



**HAL**  
open science

# Elaboration à l'état fondu de composites à base de polyester et charges biosourcées : orientation et compatibilisation

Mariam Keskes

## ► To cite this version:

Mariam Keskes. Elaboration à l'état fondu de composites à base de polyester et charges biosourcées : orientation et compatibilisation. Matériaux. Université Jean Monnet - Saint-Etienne; Université de Sfax (Tunisie), 2022. Français. NNT : 2022STET0053 . tel-04199468

**HAL Id: tel-04199468**

**<https://theses.hal.science/tel-04199468v1>**

Submitted on 7 Sep 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2022STE0053

**THÈSE de DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITÉ JEAN MONNET SAINT-ÉTIENNE**

**Membre de la COMUE de LYON**

**École Doctorale N° 488  
(Sciences Ingénierie Santé)**

**Spécialité / discipline de doctorat : Chimie et sciences des  
matériaux**

Soutenue publiquement le 09/12/2022, par :  
**(Mariam KESKES)**

---

**Elaboration à l'état fondu de  
composites à base de polyester et de  
charges biosourcées: orientation et  
compatibilisation**

---

Devant le jury composé de :

BOUAZIZ Jamel	Professeur / ENI Sfax	Président
BUDTOVA Tatiana	Professeur / Mines ParisTech	Rapporteuse
BOUFI Sami	Professeur / FS Sfax	Rapporteur
FLEURY Etienne	Professeur / INSA Lyon	Examineur
HADDAR Nader	Professeur / ENI Sfax	Examineur
CARROT Christian	Professeur / UJM Saint-Etienne	Directeur de thèse
JAZIRI Mohamed	Professeur / ENI Sfax	Directeur de thèse
DESSE Melinda	Maître de Conférences / UJM Saint-Etienne	Co-encadrante de thèse



## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne et le laboratoire Electrochimie et Environnement (LEE) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax.

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs les professeurs Jean Charles Majesté, directeur de l'IMP et Mohamed JAZIRI, directeur du LEE pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires respectifs.

Je réserve une attention toute particulière à Monsieur le Professeur Christian CARROT, mon directeur de thèse du côté Français. Qu'il trouve ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour toutes les discussions constructives qu'on a eues, ses conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion, son aide à des moments clés de mon travail.

Je remercie, également, Monsieur le Professeur Mohamed JAZIRI, mon directeur de thèse côté Tunisien. Qu'il trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance pour son soutien, sa confiance, ses encouragements et ses suggestions pertinentes.

Mes plus sincères remerciements et ma gratitude à Madame Melinda DESSE, ma co-encadrante du côté Français. Qu'elle trouve ici ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité, son aide, ses conseils, son soutien moral, intellectuel et technique qui m'ont aidée à avancer dans ce travail et ses encouragements incessants tout au long de ma thèse

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail : Mme la Professeure Tatiana BUDTOVA et Monsieur le Professeur Sami BOUFI pour avoir été les rapporteurs, M le Professeur Etienne FLEURY et M le Professeur Nader HADDAR pour avoir été les examinateurs et M le Professeur Jamel BOUAZIZ pour avoir été le président du jury de cette thèse.

Je tiens à remercier tous les doctorants du laboratoire IMP pour l'ambiance conviviale qui m'a été offerte pendant mes séjours en France. Vous êtes incroyables et inoubliables ; Ilhem, Kelly, Nadège, Xiang, Wissam, Dara, Carine, Benjamin, Augustin, ... Je tiens à remercier Fabien, Gilles, Cyril et Marlène pour leur aide technique. Je remercie également tous les autres membres permanents (Yvan, Nathalie, Claude, Corinne, Fred, Caroline, ...). Je tiens finalement à remercier chaleureusement tous mes camarades du laboratoire LEE et du département Génie des Matériaux de l'ENIS. Je leur garde une profonde reconnaissance et leur exprime ma sincère amitié.

## **Dédicaces**

*Je dédie ce travail*

*A Ma chère mère **Ahlem***

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessés de me donner depuis ma naissance. Que tu trouves dans ce travail le fruit des énormes sacrifices consentis pour mon éducation et ma formation.*

*A mon père **Maher***

*Pour tes encouragements et ton soutien qui m'ont été précieux tout au long de mon parcours scolaire. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon bien être. Que ce travail soit le témoignage de mon profond amour et ma reconnaissance.*

*A mes frères **Omar et Amine***

*Pour les plus beaux moments qu'on a partagés ensemble, pour les difficultés qu'on a pu surmonter ensemble, pour les souvenirs et la joie de la vie durant toutes ces années. Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.*

*A ma chère grand-mère **Gamra***

*Qui n'a jamais cessé de formuler des prières à mon égard. Que Dieu lui donne une longue vie*

*A la mémoire de ma chère grand-mère **Nafissa**, mon grand-père **Ameur** et tonton*

***Rchid***

*Malgré votre absence, vous restez toujours les plus présents dans nos cœurs.*

## Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	1
<b>Table des matières</b> .....	3
<b>Table des illustrations</b> .....	7
<b>Introduction Générale</b> .....	13
<b>Chapitre 1 : Bibliographie</b> .....	17
I. Les renforts naturels cellulosiques.....	19
I.1. Les charges lignocellulosiques (CLC) .....	19
I.1.1. Origine .....	19
I.1.2. Composition chimique et structure.....	20
I.1.3. Propriétés .....	24
I.2. Les microfibrilles de cellulose (MFC).....	26
I.2.1. Origine .....	26
I.2.2. Obtention .....	27
I.2.3. Propriétés .....	28
I.3. Les nanocristaux de cellulose (CNC).....	30
I.3.1. Origine .....	30
I.3.2. Obtention .....	30
I.3.3. Propriétés et applications.....	31
II. Les polymères biodégradables .....	32
II.1. Généralités .....	32
II.2. Classification.....	33
II.2.1. L'amidon, exemple de polymère naturel .....	34
II.2.2. Les polyesters biodégradables, exemples de polymères issus de la pétrochimie .....	37
III. Les composites biosourcés .....	42
III.1. Généralités et intérêt .....	42
III.2. Le concept de la percolation et de réseau de charges dans les composites.....	43
IV. La cellulose en tant que charge dans les polymères biodégradables, en particulier, les polyesters .....	45
IV.1. La cellulose en tant que charge dans la matrice PLA .....	45
IV.2. La cellulose en tant que charge dans la matrice PBAT.....	49
IV.2.1. Problématique de la dispersion en relation avec la technique de mise en œuvre et les propriétés finales des biocomposites.....	49
IV.2.2. Effet de la modification chimique .....	52

IV.2.3. Effet de l'orientation .....	55
IV.2.4. Effet du facteur de forme de la charge cellulosique .....	56
IV.2.5. Dispersions dans des mélanges PBAT/amidon .....	56
V. Conclusion .....	56
<b>Chapitre 2 : Influence du facteur de forme et de la cristallinité de différentes micro et nanocharges cellulosiques sur les propriétés de composites à base de PBAT (article N°1) .....</b>	<b>69</b>
1. Introduction.....	74
2. Materials and methods .....	76
2.1 Materials.....	76
2.2 Composite preparation .....	77
2.3 Transmission electron microscopy – TEM.....	77
2.4 Density measurements.....	78
2.5 X-ray diffraction – XRD .....	78
2.6 Scanning electron microscopy – SEM.....	78
2.7 Chemical analysis of the LCF .....	79
2.8 Tensile tests.....	79
2.9 Dynamical mechanical analysis – DMA .....	79
2.10 Shear rheology.....	80
2.11 Differential scanning calorimetry – DSC.....	80
3. Results and discussion.....	80
3.1 Characteristics of the fillers.....	80
3.2 Mechanical properties of the composites with PBAT .....	84
3.3 Rheological evidence of percolation .....	86
3.4 Fracture patterns of the materials .....	88
3.5 Thermal and crystallinity properties .....	90
4. Conclusion .....	91
<b>Chapitre 3 : Effet de l'oxydation au périodate, du traitement au tert-butanol et de l'ajout d'amidon dans l'amélioration de la dispersion à l'état fondu des charges cellulosiques dans le PBAT (article N°2).....</b>	<b>99</b>
1. Introduction.....	104
2. Materials and methods .....	106
2.1 Materials.....	106
2.2 Preparation of oxidized MFC (O-MFC) and CNC (O-CNC).....	106
2.3 Chemical titration and determination of aldehyde group (CHO) content .....	107
2.4 Preparation of MFC coated with starch (S-MFC).....	107
2.5 Preparation tert-butanol freeze-dried MFC (T-MFC) .....	108
2.6 Composite preparation .....	108

2.7 Thermogravimetric analysis (TGA) .....	108
2.8 Transmission electron microscopy (TEM) .....	108
2.9 Scanning electron microscopy (SEM) .....	109
2.10 Tensile tests .....	109
2.11 Dynamical mechanical analysis (DMA).....	109
2.12 Shear rheology.....	110
3. Results and discussion .....	110
3.1 Effect of oxidation by NaIO <sub>4</sub> .....	110
3.2 Effect of dispersion of MFC in tert-butanol (T-MFC).....	112
3.3 Effect of addition of starch (S-MFC) .....	114
4. Conclusion .....	119
Supplementary materials .....	126
<b>Chapitre 4 : L'interaction entre l'amidon thermoplastique et la cellulose dans les composites à base de PBAT et des charges cellulosiques (article N°3).....</b>	<b>127</b>
1. Introduction:.....	132
2. Materials and methods: .....	133
2.1 Materials.....	133
2.2 Composite preparation .....	134
2.3. Thermogravimetric analysis – TGA.....	134
2.4. FT-IR spectroscopy.....	134
2.5. Scanning electron microscopy – SEM.....	134
2.6. Tensile tests .....	135
2.7. Dynamical mechanical analysis – DMA .....	135
2.8. Shear rheology.....	135
3. Results and discussion.....	136
3.1. Evidence of the presence of starch in MB matrix .....	136
3.2. Interaction of starch with cellulose.....	137
3.3. Percolating network of MFC.....	141
4. Conclusion: .....	144
<b>Chapitre 5 : L'effet du taux de cisaillement sur l'orientation des microfibrilles et des nanocristaux de cellulose dans les composites à base de PBAT (article N°4) .....</b>	<b>151</b>
1. Introduction:.....	156
2. Materials and methods .....	158
2.1 Materials.....	158
2.2 Composite preparation .....	158
2.3. Scanning electron microscopy – SEM.....	159



2.4. Tensile tests .....	160
2.5. Dynamical mechanical analysis – DMA .....	160
2.6. Atomic Force Microscopy (AFM) .....	160
3. Results and discussion.....	161
3.1. Effect of the processing method on the anisotropy of mechanical properties: extrusion through the die at low shear rates .....	161
3.2. Influence of output and shear rate in the extrusion die .....	164
3.3. Mimicking the orientation during extrusion by means of a capillary rheometer .....	169
4. Conclusion: .....	170
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>177</b>
I-Objectifs de ce travail de recherche .....	177
II-Principaux résultats obtenus.....	178
III-Perspectives et applications.....	182

## Table des illustrations

<b>Figure I.1:</b> Constitution structurelle d'une cellule de fibre végétale [3].....	20
<b>Figure I.2:</b> Structure chaise du Cellobiose.....	22
<b>Figure I.3:</b> Structure de l'hémicellulose .....	22
<b>Figure I.4:</b> Structure de la lignine .....	24
<b>Figure I.5:</b> Disposition des microfibrilles et de la cellulose dans la paroi cellulaire végétale [2].....	27
<b>Figure I.6:</b> Morphologie des microfibrilles de cellulose selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs [21].....	29
<b>Figure I.7:</b> Décomposition des régions désordonnées de la cellulose (amorphes) et isolation des nanocristaux [2].....	30
<b>Figure I.8 :</b> Classification des polymères biodégradables [50].....	34
<b>Figure I.9:</b> Microscopie électronique à balayage (MEB) et images de microscopie optique à lumière polarisée de granules d'amidon de divers cultivars : a) taro ; (b) châtaigne ; (c) du gingembre ; (d) manioc ; e) maïs ; f) banane verte (g) blé et (h) pomme de terre [50].	35
<b>Figure I.10:</b> Motifs structurels de base de (a) l'amylose et (b) l'amylopectine, extension des motifs de base aux structures macromoléculaires. [50].....	36
<b>Figure I.11:</b> Structure du PLA [63].....	38
<b>Figure I.12:</b> Structure chimique du PBAT [49] .....	39
<b>Figure I.13:</b> Mécanisme de dégradation du PBAT proposé par Al-Itry et al. [65].....	40
<b>Figure I.14:</b> Hydrolyse (a) acide (b) alcaline des polyesters [68].....	41
<b>Figure I.15:</b> Illustration de la percolation de barres sur un réseau carré [74].....	44
<b>Figure I.16 :</b> Échantillons extrudés et thermo-pressés : matrice pure de PBAT et PBAT avec 2.5, 5.0 et 10.0% en masse de CNC non modifiés (échantillons 2.5CNC, 5CNC et 10CNC) et CNC modifiés (échantillons 2.5CNCpb, 5CNCpb, et 10CNCpb) [110].	54
<b>Figure II.1:</b> Microscopic observations of: lignocellulosic filler with SEM (a), sonicated suspensions of microfibrillated cellulose in airgel form MFC with TEM (b-c), SEM and TEM images of native (d) or sonicated (e) suspensions of microfibrillated cellulose in powder form MFCp, sonicated suspensions of cellulose nanocrystals CNC (f-g).	82
<b>Figure II.2:</b> XRD pattern of (a) cellulose nanocrystals CNC, (b) microfibrillated cellulose in powder form MFCp, (c) microfibrillated cellulose in airgel form MFC.	83

**Figure II.3:** a) Young's modulus and (b) specific energy at break versus filler content for composites made with: MFC (●), MFCp (■), CNC (◆), LCF (▶)..... 86

**Figure II.4:** Tensile modulus versus elongation at break for neat PBAT (\*) and composites made with 10%-wt: MFC (●), MFCp (■), CNC (◆), LCF (▶)..... 86

**Figure II.5:** Storage modulus versus angular frequency of neat PBAT (\*) and biocomposites in the melt at 150°C. a) composites with 5 (▲) and 10 %-wt MFC (●), b) composites with 10 %-wt of various filler: MFC (●), MFCp (■), CNC (◆) and LCF (▶)..... 87

**Figure II.6:** Tensile storage modulus ( $E'$ ) for: a) neat PBAT, b) PBAT with 5%-wt MFC, c) PBAT with 10%-wt MFC..... 87

**Figure II.7:** Microscopic observations of: (a, b) neat PBAT and composites made with (c, d) lignocellulosic filler LCF, (e, f) microfibrillated cellulose in airgel form MFC, (g, h) microfibrillated cellulose in powder form MFCp, (i) cellulose nanocrystals CNC..... 89

**Figure II.8:** DSC thermograms of (a) neat PBAT, and composites made with (b) 10%-wt MFC, (c) 10%-wt MFCp, (d) 10%-wt CNC, (e) 10%-wt LCF. .... 91

**Figure III.1:** TEM micrographs of MFC: a) without oxidation treatment b) after oxidation treatment with  $\text{NaIO}_4$  and SEM micrographs of: (c) PBAT-5-O-MFC (X 1000) (d) PBAT-5-O-CNC (X 1000)..... 112

**Figure III.2:** SEM micrographs of: (a) MFC, (b) T-MFC dispersed in TB after freeze-drying (X 1000) and SEM micrographs of composites made with: (c) MFC, (d) T-MFC dispersed in PBAT after freeze-drying (X 1000). .... 113

**Figure III.3:** ATG (a)-DTG (b) curves of T-MFC dispersed in TB after freeze-drying. The arrows indicate the two events of vaporization of the remaining TB on MFC fibrils. ... 114

**Figure III.4:** SEM Micrograph of: (a, b) MFC dispersed in starch after freeze-drying, (c,d,e,f) composites reinforced with S-MFC dispersed in starch after freeze-drying ..... 115

**Figure III.5:** Storage modulus  $G'$  (a) and loss modulus  $G''$  (b) in the melt at 150°C versus angular frequency of: (\*) neat PBAT, (▲) composites with 5 %-wt MFC, (●) composites with 5 %-wt S-MFC dispersed in starch and freeze-dried ..... 117

**Figure III.6:** Tensile storage modulus  $E'$  (A) and loss modulus  $E''$  (B) versus temperature with oscillating frequency of 1 Hz for: (a) neat PBAT, (b) composites with 5 %-wt MFC, (c) composites with 5 %-wt S-MFC dispersed in starch and freeze-dried. .... 117

**Figure III.7:** Location of the composite ingredients according to their surface tension at 25°C, presented in the polar and dispersive components space. .... 119

<b>Figure IV.1:</b> TGA and TGD Curves of (a) neat PBAT and (b) Mater-Bi ® (EF04P) under nitrogen flow .....	136
<b>Figure IV.2:</b> FT-IR spectrum of MB (a), and neat PBAT (b).....	137
<b>Figure IV.3:</b> Young’s modulus versus filler content for composites made with MFC filler in: MB (●), PBAT (■) (lines are guides for the eye).....	139
<b>Figure IV.4:</b> Microscopic observations of: (a) neat MB and composites with 5%-wt MFC prepared in an internal mixer at 150°C for (b) 400 s, (c) 600 s, (d) 1200 s.....	140
<b>Figure IV.5:</b> Microscopic observations of: (a) neat MB and (b, c, d) composites made with 5%-wt MFC.....	141
<b>Figure IV.6:</b> a) Storage and b) loss modulus measured during dynamic mechanical analysis in solid state at 1 rad/s of: (i) neat MB, (ii) MB+5%-wt MFC, (iii) MB+10%-wt MFC .....	142
<b>Figure IV.7:</b> Dynamic mechanical analysis in the melt of: (●) neat MB, (▲) MB+5%-wt MFC, (■) MB+10%-wt MFC, (*) PBAT+10%-wt MFC .....	142
<b>Figure IV.8:</b> Location of the composite ingredients according to their surface tension at 25°C and 150°C (processing temperature), presented in the polar and dispersive components space.....	144
<b>Figure V.1:</b> Tensile curves of PBAT and 10% MFC blend obtained by: compression molding (■) extrusion (●).....	161
<b>Figure V.2:</b> Relative Young’s modulus (■, □) and relative elongation at break $\epsilon_B$ (●, ○) vs filler content for composites made with PBAT and MFC (a) and CNC (b) by compression (filled symbols) or by extrusion (open symbols) .....	163
<b>Figure V.3:</b> Microscopic observations of PBAT based blend with 10% MFC obtained by extrusion .....	164
<b>Figure V.4:</b> Dynamic mechanical analysis in the melt at 150 °C of: (●) neat PBAT-TPS, (▲) PBAT-TPS+5%-wt MFC, (■) PBAT-TPS+10%-wt MFC .....	166
<b>Figure V.5:</b> Microscopic observations of extruded PBAT-TPS with 10%-wt MFC blend at low (a,b), and high (c,d) shear rate in the die. The arrows indicate the direction of extrusion, circles show oriented fibrils .....	167
<b>Figure V.6:</b> Microscopic observations of extruded PBAT with 10%-wt CNC blend at low (a), and high (b) shear rate in the die. The arrows indicate the direction of extrusion....	167

**Figure V.7:** AFM images in tapping mode of PBAT-TPS + 10% wt MFC. a) low shear rate in the die-unorientated state. b) High shear rate in the die-orientated state. The arrow indicates the direction of extrusion ..... 168

**Figure V.8:** a) SEM image of PBAT + 10% wt MFC. b) AFM image in QNM mode of PBAT+ 10% wt MFC. The arrows indicate the direction of extrusion ..... 169

**Figure V.9:** a) Young's modulus versus shear rate for composites, produced with capillary rheometer, made with: PBAT-TPS with 10%-wt MFC (▲), PBAT with 10%-wt CNC (■), PBAT-TPS with 10%-wt CNC (◆), PBAT with 10%-wt MFC (●)..... 170

**Figure VI.1 :** Courbes de traction des matériaux composites à 5%MFC, 5%CLC, 10%CLC et des matériaux composites incorporant la combinaison des deux charges CLC avec MFC ou CNC..... 185

**Figure VI.2:** Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire en fondu à 150°C des composites renforcés avec 5%-m MFC (◆), 5%-m CNC (□), 10 %-wt CLC (▲), et des composites renforcés par les deux charges 5%-m MFC et 10 %-m CLC (■) et les deux charges 5%-m CNC et 10 %-m CLC (●). ..... 186

## Abréviations

$\epsilon_B$ (%)	Allongement à la rupture	o	Oxydé
$\sigma_F$ (MPa)	Contrainte maximale	PBAT	Polybutylène adipate-co-téréphthalate
$\eta^*$	Viscosité complexe	PCL	Polycaprolactone
$\dot{\gamma}$ ( $s^{-1}$ )	Taux de cisaillement	PHA	Polyhydroxyalcanoate
%-wt	Pourcentage massique	PE	Polyéthylène
%-v	Pourcentage volumique	PEG	Polyéthylène glycol
AFM	Microscope à force atomique	PLA	Acide polylactique
ATG	Analyse thermo gravimétrique	$\tau$	Traité au tert-butanol
ATP	Amidon thermoplastique	TB	Tert-butanol
C (mol/L)	Concentration molaire	$T_c$ (°C)	Température de cristallisation
CLC	Charge lignocellulosique	TEM	Microscope électronique à transmission
CNC	Nanocristaux de cellulose	TEMPO	(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)
s	Starch/amidon	$T_f$ et $T_m$ (°C)	Température de fusion
DMA	Analyse mécanique dynamique		
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage		
DRX	Diffraction des rayons X		
E	Module d'Young (MPa)		
$f$	Facteur de forme		
$G'$	Module de conservation (Pa)		
$G''$	Module de perte (Pa)		
FTIR	Infra rouge à transformée de Fourier		
MEB	Microscope électronique à balayage		
M	Masse molaire (g/mol)		
MFC	Microfibrilles de cellulose		
MFCp	Microfibrilles de cellulose en poudre		



## **Introduction Générale**

Il est évident que le plastique est partout dans la vie quotidienne actuelle. Son utilisation dans des applications à court terme génère de sérieux problèmes environnementaux en raison de sa résistance à la biodégradation. Les océans et les forêts sont envahis de déchets qui ne cessent de s'accumuler à cause d'un manquement au tri sélectif, au traitement des déchets et à la nature des déchets en plastique. Les estimations sur les durées de dégradation des sacs en plastique ont tendance à se situer entre 500 et 1000 ans tandis que celle des bouteilles en plastique est rapportée entre 70 et 450 ans [1, 2] et peuvent même mettre 1000 ans pour se dégrader [3]. Les politiques actuelles font face à des épreuves pour limiter l'utilisation de plastiques avec un processus de décomposition très long, telles que réduire les déchets qui en résultent et les remplacer autant que possible par des polymères biodégradables à base de ressources renouvelables. En effet, les polymères biodégradables peuvent être utilisés comme solution à ce problème pour des produits à courte durée de vie ou encore pour des emballages qui risquent d'être rejetés dans l'environnement, grâce à leur capacité à subir un processus de décomposition et de dégradation naturel. Le problème de ces matériaux est qu'ils n'atteignent pas les mêmes propriétés mécaniques que les matériaux conventionnels c'est pourquoi il est intéressant d'ajouter des charges aux polymères biodégradables et, par conséquent, de développer des composites avec de meilleures propriétés afin de les rendre adaptés à plus d'applications.

Ce projet de thèse aborde ainsi des aspects scientifiques et sociétaux dans un contexte où le développement durable et responsable se doit de limiter les répercussions dommageables que font subir à l'environnement les matériaux d'origine fossile et persistants. Il serait intéressant d'élaborer des nouveaux matériaux, des nanocomposites, à hautes performances, totalement biodégradables et au moins partiellement biosourcés et si possible recyclables dans un cycle de vie idéal où ils ne sont pas rejetés accidentellement dans l'environnement mais collectés.

La nature et les caractéristiques de la charge cellulosique affectent énormément les propriétés et la qualité du matériau composite qui en résulte. En effet, l'ajout d'une charge dans un polymère améliore généralement sa rigidité mais réduit généralement sa ductilité surtout lorsque la charge n'est pas dispersée d'une façon homogène dans la matrice polymère. Cette dispersion homogène des charges cellulosiques est rendue difficile par leur tendance à former des agglomérats lors de la mise en œuvre à l'état fondu. La formation de ces agglomérats trouve leur origine dans la nature chimique des charges : les groupements



hydroxyles des chaînes de cellulose forment des liaisons hydrogènes. Une mauvaise dispersion entraîne la diminution des propriétés mécaniques surtout dans le domaine plastique aux grandes déformations. Leur présence est responsable d'une concentration de contraintes qui provoque une rupture prématurée de l'objet ou d'une éprouvette lors d'un essai de traction. La technique du mélange à l'état fondu est aussi à l'origine de ce problème de dispersion car au fur et à mesure du mélangeage sous des forces de cisaillements censées promouvoir l'homogénéité, la probabilité de contact charge-charge devient prégnante et peut engendrer la formation d'agglomérats. Pour toutes ces raisons, une étude de l'effet des caractéristiques de ces charges telles que le facteur de forme, la composition, la cristallinité, et la teneur est essentielle pour comprendre les facteurs qui agissent plus sur la rigidité, la ductilité, ou la formation d'un réseau percolant. Ensuite, une étude des mécanismes de la dispersion est nécessaire pour cerner les paramètres permettant de promouvoir la dispersion des charges celluloses et pour essayer de limiter la formation d'agglomérats. L'utilisation d'un troisième composant en tant que compatibilisant pour améliorer l'interface charge-matrice et augmenter la compatibilité entre les deux principaux composants, polymère et charge cellulosique, a été envisagée. L'amidon a été particulièrement ciblé comme un candidat intéressant dans le cas des composites avec des charges celluloses vu la similarité chimique entre ces polysaccharides, en particulier en regard de la formation de liaisons hydrogène. Une étude sur l'effet de l'ajout de l'amidon thermoplastique sur les propriétés du matériau composite et la dispersion liée à de probables interactions avec la cellulose a été conduite. Enfin, la disposition des charges dans la matrice polymère, orientées dans une direction préférentielle ou bien dispersées dans toutes les directions, a un impact direct sur les propriétés du matériau composite obtenu. La présente étude a donc aussi visé l'influence des paramètres des matériaux et du procédé qui dictent l'orientation ou la percolation dans ces composites et leur effet sur leurs propriétés.

Dans ce cadre, l'attention s'est portée sur les charges celluloses à haut facteur de forme tel que les microfibrilles de cellulose et les nanocristaux de cellulose qui présentent généralement une forte anisotropie du fait de leur nature chimique. Les propriétés mécaniques, notamment le module d'Young, sont toujours plus importantes dans l'axe des fibres que dans le sens transversal. Par conséquent, l'incorporation de ces charges dans des matrices polymères peut générer des propriétés anisotropes dans le matériau composite résultant. Le contrôle de l'orientation des charges permet ainsi de contrôler les propriétés des matériaux composites et de cibler ou d'élargir leurs domaines d'application. Des tentatives ont été faites pour produire des nanocomposites celluloses orientés ou des films de

nanocharges en suspension par la méthode d'évaporation de solvant de la matrice polymère. Pour la technique de mélange à l'état fondu, le processus du contrôle de l'orientation devient plus compliqué et difficile à maîtriser. Dans le cas de la préparation des matériaux composites par extrusion, un facteur très important pour l'obtention d'un matériau avec une charge orientée préférentiellement est le taux de cisaillement appliqué dans la filière. Il est important alors de mener une étude sur l'orientation de la charge et des facteurs en relation avec ce phénomène pour essayer à maîtriser l'orientation et l'anisotropie du matériau.

Suivant cette stratégie de recherche, ce manuscrit se propose d'étudier ces phénomènes ; il comporte cinq chapitres. Le premier est une étude bibliographique qui traite dans une première partie des renforts naturels cellulosiques (origine, obtention, applications), à différentes échelles, des charges lignocellulosiques aux nanocristaux de cellulose (CNC) en passant par les microfibrilles de cellulose (MFC). Ensuite, la seconde partie aborde les différentes catégories des polymères biodégradables en général, et l'amidon en tant qu'exemple d'un polymère naturel puis les polyesters en tant qu'exemple des polymères issus de la pétrochimie en particulier. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous faisons état des différents travaux consacrés aux matériaux biocomposites et plus précisément à l'utilisation des charges naturelles dans les polyesters tel que le PLA et le PBAT; ainsi, dans la partie qui concerne le PBAT en tant que matrice, nous présentons la problématique liée à la dispersion en relation avec la technique de mise en œuvre, l'effet de la modification chimique des charges naturelles, de l'orientation, du facteur de forme et finalement les mélanges PBAT-amidon.

Le deuxième chapitre présente un premier article qui vise à mieux comprendre l'effet de diverses charges cellulosiques avec différentes tailles, facteur de forme et teneurs sur des composites à base de PBAT et l'effet de chacun de ces paramètres sur les propriétés mécaniques du matériau composite résultant.

Le troisième chapitre présente un deuxième article qui s'intéresse à l'efficacité de différentes méthodes pour améliorer la dispersion des charges cellulosiques dans le polymère PBAT. Y sont abordés le traitement d'oxydation au périodate, l'utilisation du tert-butanol comme intermédiaire de lyophilisation et l'ajout de l'amidon en tant que compatibilisant au vu de la similarité chimique avec la cellulose.

Le quatrième chapitre présente un troisième article qui s'attache aux interactions entre l'amidon thermoplastique (ATP) et la cellulose (des microfibrilles de cellulose) dans les composites à base de PBAT. L'ATP utilisé dans ce travail est préalablement dispersé dans le

PBAT sous une forme polymère commerciale nommée Mater-Bi (MB) ce qui pourrait aussi améliorer la dispersion de la charge cellulosique si une interaction avec l'ATP est confirmée.

Le cinquième chapitre présente un quatrième et dernier article sur le contrôle de l'orientation des charges à haut facteur de forme, microfibrilles de cellulose (MFC) et nanocristaux de cellulose (CNC), dans le PBAT ou dans le MB. La relation entre l'orientation et les taux de cisaillements appliqués dans la filière sont étudiés et l'orientation des charges est analysée par des observations microscopiques ou AFM.

Le dernier chapitre comporte une discussion générale et une conclusion qui rassemble une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus et une présentation des futures orientations qui visent à compléter nos investigations. L'addition de deux types de charge à fort facteur de forme (MFC ou CNC) avec une charge particulière à bas facteur de forme telle qu'une charge lignocellulosique (CLC) issue des sous-produits agricoles est une voie qui a été initiée et traitée dans cette dernière partie.

L'ensemble de ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre le laboratoire Ingénierie des Matériaux polymères de Saint-Etienne de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne (IMP, UMR CNRS 5223) et le laboratoire Electrochimie et Environnement (LEE) de l'école Nationale d'Ingénieurs de Sfax (ENIS).

### **Références:**

1. P. Delaney, "HOW LONG IT TAKES FOR SOME EVERYDAY ITEMS TO DECOMPOSE.," *Down2Earth Materials* 2013. <https://www.down2earthmaterials.ie/2013/02/14/decompose>.
2. A. Chamas *et al.* Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chem. Eng* 2020; 8(9): 3494–3511.
3. KariO, "How Long Does It Take a Plastic Bottle to Biodegrade?," *Postconsumers*, 2011. <https://www.postconsumers.com/2011/10/31/how-long-does-it-take-a-plastic-bottle-to-biodegrade>.

## **Chapitre 1 : Bibliographie**



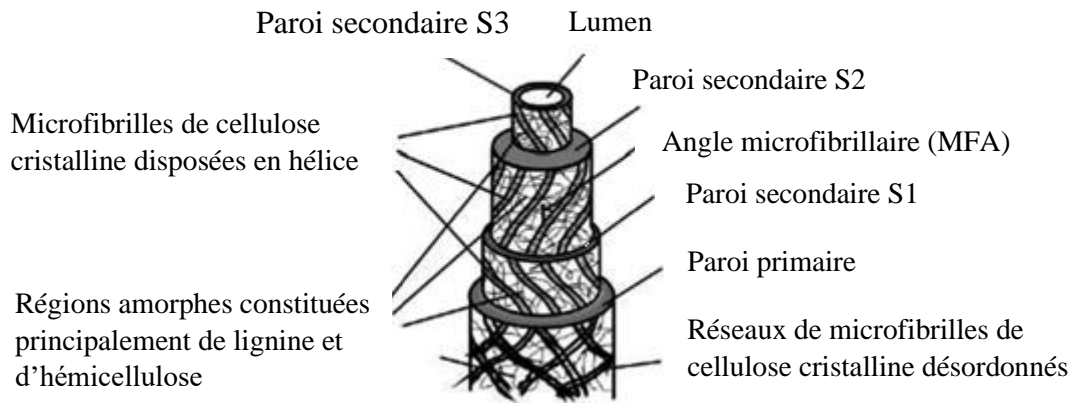
Ce premier chapitre se propose de faire une synthèse des résultats de la littérature concernant les biocomposites à bases de polyesters biodégradables et de charges lignocellulosiques ou issues de la cellulose, en insistant sur les polymères et charges qui seront spécifiquement utilisés lors des recherches développées dans cette thèse. Ainsi, les charges lignocellulosiques micrométriques puis les charges nanométriques, microfibrilles et nanocristaux de cellulose seront successivement décrites. Ensuite, l'attention sera portée sur les polymères biodégradables naturels ou issus de ressources fossiles, en particulier le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) seront décrits. Enfin, les biocomposites à base de ces matériaux seront abordés du point de vue de leurs propriétés, en lien avec le procédé de mise en œuvre, en insistant sur les problématiques de compatibilisation, de dispersion et d'orientation.

## **I. Les renforts naturels cellulosesiques**

### **I.1. Les charges lignocellulosiques (CLC)**

#### *I.1.1. Origine*

Les charges lignocellulosiques sont d'origine biologique puisqu'elles sont issues des fibres naturelles végétales (coton, lin, chanvre, ortie, coques et noyaux de fruits...). Les fibres végétales, aussi appelées fibres lignocellulosiques, sont composées de plusieurs parois cellulaires divisées en deux sections : la paroi cellulaire primaire contenant un réseau irrégulier de microfibrilles de cellulose qui seront décrites en détail par la suite, et la paroi secondaire. Cette dernière est composée de trois couches séparées et distantes. Une couche externe, une couche intermédiaire, et une couche interne. La couche intermédiaire est la plus épaisse et la plus importante pour la détermination des propriétés mécaniques des fibres lignocellulosiques [1]. La paroi cellulaire d'une fibre végétale est constituée principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Les molécules d'hémicellulose sont liées par des liaisons hydrogène à la cellulose jouant le rôle d'une matrice entre les microfibrilles de cellulose, formant le réseau de cellulose / hémicellulose, qui est considéré comme le principal composant structurel de la cellule fibreuse. Les lignines hydrophobes agissent comme un agent de renforcement avec la cellulose et augmentent la rigidité du composite cellulose / hémicellulose [2]. Les fibres végétales contiennent aussi à leur surface extérieure d'autres composants qui peuvent exister dans la composition d'une charge lignocellulosique mais avec des teneurs plus faibles. Ces composants sont : les cires, les graisses et les pectines. La représentation schématique de la structure fine d'une fibre végétale est présentée Figure 1.



**Figure I.1:** Constitution structurelle d'une cellule de fibre végétale [3]

### *I.1.2. Composition chimique et structure*

On dit qu'une charge a un caractère lignocellulosique si elle est constituée de certaines substances chimiques, principalement, la cellulose avec environ 25 à 55% en masse, l'hémicellulose entre 17 et 29% en masse et la lignine entre 28 et 53% en masse [4].

Les composés lignocellulosiques sont souvent utilisés pour renforcer des polymères et former un matériau biocomposite à propriétés améliorées. Dans ce cas, ils sont appelés des charges lignocellulosiques. Ces dernières sont très variables du point de vue propriétés mécaniques, thermiques, etc.... En effet, les proportions des substances constitutives des composés lignocellulosiques varient d'une charge à une autre. L'origine de cette variation est multifactorielle : la nature de la fibre, les conditions de sa croissance, la méthode d'extraction, sont autant de paramètres qui peuvent modifier la composition de la charge lignocellulosique et ont donc une grande influence sur leurs propriétés [5]. Il est donc important d'avoir une connaissance approfondie sur ces composants et de comprendre l'effet de chaque composant sur les propriétés d'une charge lignocellulosique. Le tableau 1 présente la composition chimique de quelques fibres végétales et de quelques coques et noyaux de fruits en cellulose, hémicellulose, lignine, pectines et cendres.

**Tableau 1:** Compositions chimiques de certaines fibres végétales et coques ou noyaux de fruits exprimés en pourcentage massique (%<sub>m</sub>). \* A noter : des incohérences dans la somme des pourcentages.

	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Pectine	Cendres	Référence
Fibres végétales						
Jute	72	13	13	>1	8	[6]*
Ramie	76	15	1	2	5	[6]
Lin	71	19	2	2	1-2	[6]*
Chanvre	75	18	4	1	1-2	[6]
Sisal	73	13	11	1	7	[6]
Coques ou noyaux de fruits						
Olive	25	35	35	-	5	[7]
Arganier	26	34	35	-	5	[8]
Pistache	54	20	25	-	< 1	[9]

### I.1.2.1. La cellulose

La cellulose est l'un des principaux composants d'une fibre végétale en général, et d'une charge lignocellulosique en particulier. Chimiquement, c'est un homopolymère linéaire composé de motifs répétitifs de D-anhydroglucose reliés par des liaisons  $\beta$ -1,4-glycosidiques contenant trois groupes hydroxyles et appartenant à la famille des polysaccharides. La Figure 2 présente la structure chimique de la cellulose.

Les propriétés mécaniques qui caractérisent chaque variété de cellulose sont variables et dépendent de plusieurs facteurs tel que le degré de polymérisation de la cellulose, son degré de cristallinité et l'angle que font les microfibrilles avec l'axe de la fibre d'origine [10]. Dans une charge lignocellulosique, c'est la cellulose qui a la plus haute contribution à la résistance mécanique. En effet, la résistance à la traction d'une fibre est directement proportionnelle à la teneur en cellulose. En comparant les propriétés de traction et de flexion de la tige de maïs, de la tige de tournesol et de la bagasse comme renfort pour des composites à base de polypropylène et sachant que toutes les fibres ont été extraites par la même méthode et avaient des dimensions et des facteurs de formes similaires, Ashori et al. [11] ont obtenu les meilleurs résultats pour les composites renforcés de fibres de bagasse qui contiennent une teneur en cellulose plus élevée que celle des autres fibres. Les propriétés mécaniques d'une charge lignocellulosique dépendent aussi du degré de cristallinité de la cellulose qu'elle contient puisque celle-ci est composée de régions amorphes et d'autres cristallines. Une cristallinité croissante signifie une résistance plus importante et une résistance maximale dans les cas de structures 100% cristalline telles que les nanocristaux de cellulose. Le cas inverse signifie un allongement croissant, une reprise d'eau importante et plus de sites disponibles pour les réactions chimiques. Tout en étant résistante aux alcalis forts et aux agents oxydants, la cellulose est facilement endommagée par des acides [10].



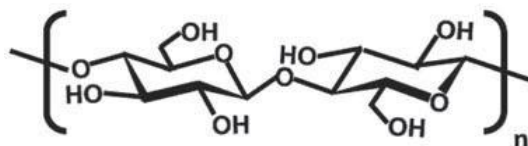


Figure I.2: Structure chaise du Cellobiose

### I.1.2.2. L'hémicellulose

Etant l'un des principaux constituants d'une paroi cellulaire végétale en général et d'une charge lignocellulosique en particulier, l'hémicellulose appartient à la famille des polysaccharides comme dans le cas de la cellulose mais, contrairement à celui-ci, présente une structure non linéaire très ramifiée qui lui donne son caractère amorphe avec un degré de polymérisation relativement faible. Les hémicelluloses sont des bio-polymères constitués d'unités de sucre différentes et ne contiennent pas que des glucoses anhydres comme dans le cas de la cellulose mais plusieurs types de monomères tel que le galactose, l'arabinose, le xylose, le rhamnose ou le mannose. Dans une fibre végétale, les hémicelluloses ont un rôle de pontage entre les fibres de cellulose et d'autres composés. Elles sont solubles en milieu alcalin et s'hydrolysent facilement en milieu acide [10]. Leur structure est présentée à la Figure 3.

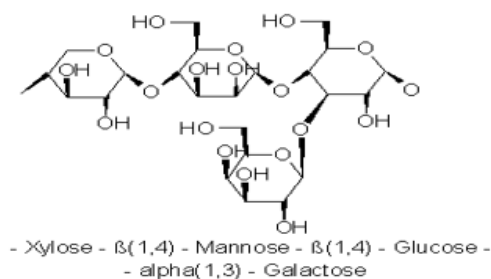


Figure I.3: Structure de l'hémicellulose

### I.1.2.3. La lignine

La lignine est un composé phénolique qui résulte de la polymérisation de trois alcools phénoliques. C'est un polymère hydrocarboné tridimensionnel de haut poids moléculaire qui a une structure amorphe comprenant des groupes hydroxyles phénoliques et alcooliques. Sa structure est présentée à la Figure 4.

Parmi les principaux constituants des composés lignocellulosiques, la lignine est la plus hydrophobe. Comparée à la cellulose, la lignine n'est pas hydrolysée par les acides mais elle est soluble dans les milieux alcalins chauds. Elle se condense facilement avec les phénols

et s'oxyde facilement. Elle agit comme principal liant qui retient les cellules de fibres individuelles ensemble et comme une gaine protectrice pour la cellulose qui fournit un support structurel à la plante.

Il est évident que la lignine a un grand effet sur les composés lignocellulosiques, en particulier sur la structure, la capacité de traitement, les propriétés, et les applications. En effet, elle confère une rigidité à la fibre et, associée à l'hémicellulose, augmente la ténacité, c'est-à-dire la capacité d'absorption d'énergie mécanique de la fibre. Par contre, la présence de lignine entraîne une dégradation plus rapide lors de l'exposition au soleil et à la chaleur. Digabel et al. [12] ont étudié l'effet de l'extraction progressive de la lignine d'une charge lignocellulosique sur les propriétés des biocomposites à base de poly(butylène adipate-co-téréphthalate), PBAT. La teneur de lignine varie de 30%-m à 14%-m suivant le traitement d'extraction. L'évolution de la teneur en cellulose est alors proportionnelle au traitement d'extraction effectué. Les auteurs précédents ont observé tout d'abord un effet sur la distribution granulométrique de la charge par la diminution de la population la plus fine. Ensuite, ils ont observé un effet sur la tension de surface de la charge. Les composites avec la charge traitée ayant une teneur de 14%-m de lignine étaient très hydrophiles. La charge à 24%-m de lignine présentait les mêmes propriétés que la charge non traitée à 30%-m de lignine. Enfin, en ce qui concerne les propriétés mécaniques, ils ont observé que le module augmente en fonction du traitement d'extraction de lignine ce qui est attendu vu la teneur croissante en cellulose. Par contre, l'allongement à la rupture diminue avec la teneur en lignine dans la charge. Alam et al. [13] ont aussi signalé une perte de résistance plus importante chez les fibres de gombo d'okra, qui contiennent une plus grande quantité de lignine.

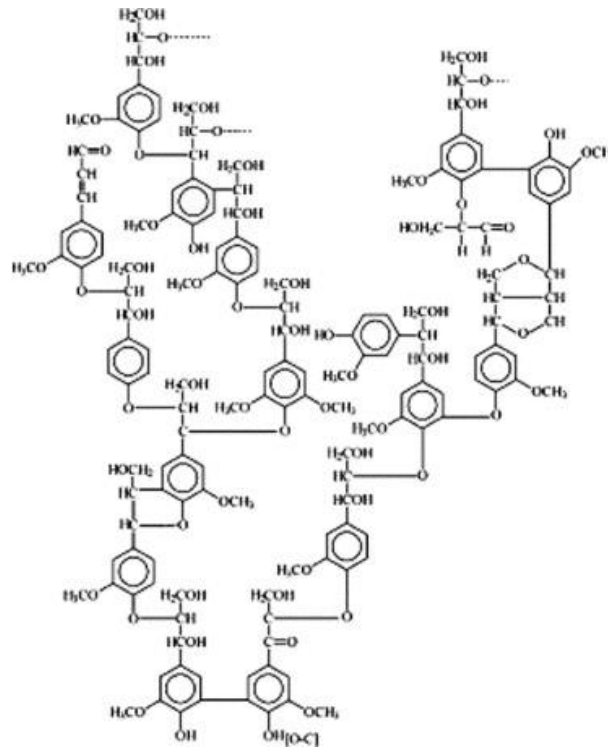


Figure I.4: Structure de la lignine

#### I.1.2.4. Les pectines

Les pectines sont des polysaccharides constitués d'unités d'acide  $\alpha$ -D-galacturonique liés en (1 $\rightarrow$ 4). Elles représentent un des constituants de la paroi végétale et le composé prédominant au sein de la lamelle médiane ou la partie la plus externe de la paroi végétale. Elles maintiennent ensemble les cellules des tissus végétaux. Il est nécessaire de l'éliminer afin de séparer les fibres individuelles des faisceaux de fibres. Pour ce faire, il est possible de partiellement neutraliser la pectine avec de l'hydroxyde alcalin ou d'ammonium [14], elle devient alors partiellement soluble dans l'eau et peut-être éliminée par filtration et lavage.

#### I.1.3. Propriétés

Récemment, les recherches se sont concentrées sur les composites polymères renforcés par des fibres ou des charges particulières naturelles lignocellulosiques car elles présentent un bénéfice pour la santé des êtres vivants et pour l'environnement par rapport aux composites à base de fibres synthétiques émetteurs de gaz à effet de serre. La microstructure morphologique des fibres naturelles est très complexe en raison de l'organisation hiérarchique des différents composés présents dans les fibres, point qui sera abordé par la suite. Comme il a été déjà évoqué, les fibres naturelles sont composées principalement de cellulose, hémicellulose et de lignine dont les teneurs varient selon le type de fibres. Une charge ou

fibres naturelles contenant des teneurs en cellulose supérieures à d'autres sera généralement la plus résistante. Comme le montre le tableau 2, les fibres de chanvre, riches en cellulose, présentent le module le plus important. Les interactions entre les constituants des composés lignocellulosiques peuvent néanmoins contrebalancer cet effet. Ainsi, bien que les fibres de lin soient plus riches en cellulose que les fibres de chanvre, elles présentent un module d'Young plus faible [15]. La cristallinité des charges naturelles est aussi très variable et dépend fortement de l'origine des fibres. Reddy et al. [16] ont rapporté un degré de cristallinité de 48-50% et une taille de cristal de 3.2 nm pour les fibres de feuilles de maïs alors que les valeurs respectives sont de 65-70% et 2.8 nm pour le lin et le jute. L'orientation des cristaux de cellulose et des microfibrilles de cellulose par rapport à l'axe de la fibre végétale est aussi importante. Elle est mesurée par l'indice de cristallinité (CI) et l'angle microfibrillaire (MFA) [17]. Un faible MFA indique une orientation des microfibrilles dans l'axe de la fibre. Cela signifie une fibre plus rigide, plus résistante mais présentant un faible allongement. Une valeur élevée signifie une disposition non ordonnée des cristaux de cellulose par rapport à l'axe de la fibre et donc une résistance plus faible. Les fibres de feuilles de maïs présentent un CI de 74 et un MFA de 11°. Celles du coton présentent un MFA de 20 à 30° et un CI de 60 [18]. Ces valeurs expliquent les résultats trouvés par Reddy et al. [18]: les fibres de feuilles de maïs sont plus résistantes que les fibres de coton mais présentent un allongement moins important. La cristallinité a également un effet sur les propriétés hydrophiles des charges celluloses issues des fibres végétales : une faible cristallinité signifie la prégnance des structures amorphes et par conséquent, une absorption d'humidité plus marquée et une résistance moins importante.

**Tableau 2:** Propriétés de quelques fibres naturelles en termes de module élastique et de la résistance à la traction [15].

	Composition chimique (%-m)		Propriétés mécaniques	
	Cellulose	Lignine	Module d'Young (GPa)	Résistance maximale (MPa)
Chanvre	56	6	70	550-900
Coco	43	45	4-6	120-304
Bagasse	50	25	6-7	96
Lin	71	2.2	28	345-1100

Grace à leurs caractéristiques mécaniques élevées et leur haute stabilité thermique, les fibres synthétiques ont été utilisées pour des applications à hautes performances dans les industries automobile et aérospatiale. Les fibres de verre sont les plus utilisées en raison de leur faible coût par rapport aux autres fibres synthétiques (aramide ou carbone).

Généralement, la résistance à la traction ainsi que le module d'Young des fibres naturelles, comme les fibres de chanvre, sont plus faibles que ceux des fibres de verre couramment utilisées dans les composites. Cependant, la densité des fibres de verre est beaucoup plus grande (environ  $2.5 \text{ g/cm}^3$ ) par rapport aux fibres de chanvre (environ  $1.48 \text{ g/cm}^3$ ) [15]. De plus, la résistance et les modules d'Young de certaines fibres naturelles sont tout à fait comparables aux fibres de verre. Elles deviennent particulièrement intéressantes si la légèreté du matériau composite chargé est une caractéristique importante pour des applications spécifiques. Par conséquent, les fibres naturelles pourraient potentiellement remplacer les fibres synthétiques dans certains matériaux composites. Par contre, les substances lignocellulosiques sont très hydrophiles car l'eau peut être retenue dans les espaces interfibrillaires des fibres lignocellulosiques. Dans le cas des composites, l'eau peut occuper l'espace interfacial entre charge et matrice, ce qui peut altérer les caractéristiques du matériau. C'est pourquoi le comportement de la plante vis-à-vis l'absorption de l'humidité est l'une des principales préoccupations liées à leur utilisation dans les applications des biocomposites. L'absorption d'humidité peut aussi modifier la stabilité dimensionnelle du composite et développer des contraintes internes suite au gonflement de la fibre lignocellulosique ou de la charge particulaire. Enfin, l'humidité peut accélérer le processus de dégradation des charges naturelles dans le cas d'une exposition prolongée à l'eau. Il est donc important de contrôler ou de limiter l'absorption d'humidité par les charges naturelles afin d'améliorer les performances du matériau composite à long terme.

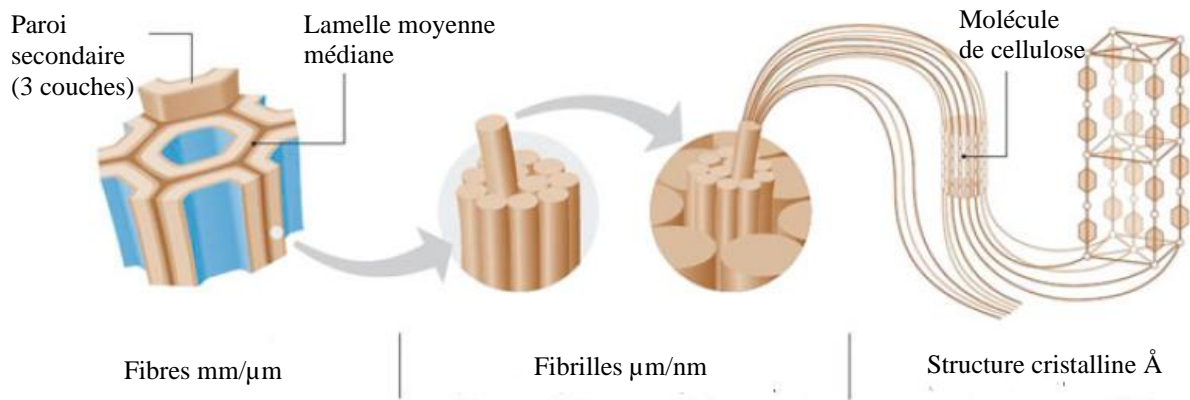
## **I.2. Les microfibrilles de cellulose (MFC)**

### *I.2.1. Origine*

La cellulose est un polymère très abondant dans la biomasse, et en particulier dans les parois des cellules végétales. Elle est formée de chaînes de glucose reliées linéairement (liaison  $\beta$ -1,4) pour former des macromolécules qui s'organisent naturellement dans les microfibrilles.

Une fibre végétale simple est une cellule unique d'une longueur allant de 1 à 50  $\mu\text{m}$  et un diamètre entre 10–50  $\mu\text{m}$  [2]. Les fibres végétales sont comme des tubes microscopiques, où les parois cellulaires entourent le lumen central. Le lumen contribue au comportement d'absorption d'eau des fibres végétales [1]. La fibre est constituée de plusieurs parois cellulaires. Celles-ci sont formées de microfibrilles de cellulose semi-cristallines de renforcement, orientées et incorporées dans une matrice d'hémicellulose / lignine de composition variable (Figure 1). Les microfibrilles de cellulose (MFC), aussi appelées

nanofibrilles de cellulose (NFC) ou cellulose micro/nanofibrillée (CMF/CNF), ont généralement un diamètre d'environ 10 à 30 nm et sont constituées de 30 à 100 molécules de cellulose en chaînes allongées. Leur rôle principal est de fournir une résistance mécanique à la fibre végétale. La Figure 5 montre la disposition des fibrilles et des microfibrilles de cellulose dans les parois cellulaires d'une fibre végétale [2].



**Figure 1.5:** Disposition des microfibrilles et de la cellulose dans la paroi cellulaire végétale [2]

La composition des parois cellulaires fibreuses d'une fibre végétale est différente par le rapport entre les constituants principaux (cellulose, lignine et hémicellulose) et l'orientation ou l'angle en spirale des microfibrilles de cellulose [3]. L'angle de spirale est l'angle que les spirales hélicoïdales des microfibrilles de cellulose forment avec l'axe de la fibre. L'angle en spirale ou l'angle microfibrillaire varie d'une fibre végétale à l'autre. Les propriétés mécaniques de la fibre dépendent alors de la teneur en cellulose, de l'angle microfibrillaire et du degré de polymérisation. Le degré de polymérisation dépend aussi de la partie de la plante à partir de laquelle les fibres sont obtenues. Les fibres plus riches en cellulose, qui ont un degré supérieur de polymérisation et un angle microfibrillaire inférieur, présentent une résistance à la traction et un module plus élevé.

### 1.2.2. Obtention

Lorsque les fibrilles ont des diamètres dans la plage du nanomètre, la cellulose fibrillaire est connue sous l'acronyme NFC, pour nano-fibrilles de cellulose, ou sous l'acronyme MFC, pour microfibrilles de cellulose. La cellulose peut également être transformée en cristaux de cellulose, mieux connus sous le nom de CNC pour nanocristaux de cellulose (ou "whiskers"), pour la cellulose nanocristalline. [19]

Pour obtenir de la cellulose fibrillaire (MFC), une étape de traitement mécanique est réalisée sur un mélange de fibres de cellulose en suspension, par exemple à partir de bois.

Cette étape consiste en une désintégration mécanique des fibres de cellulose, par frottement généralement effectué dans une machine d'homogénéisation ou de friction. Les prétraitements peuvent être effectués avant ou après cette étape de frottement, par exemple des traitements enzymatiques ou chimiques selon l'application finale souhaitée de la cellulose fibrillaire [19].

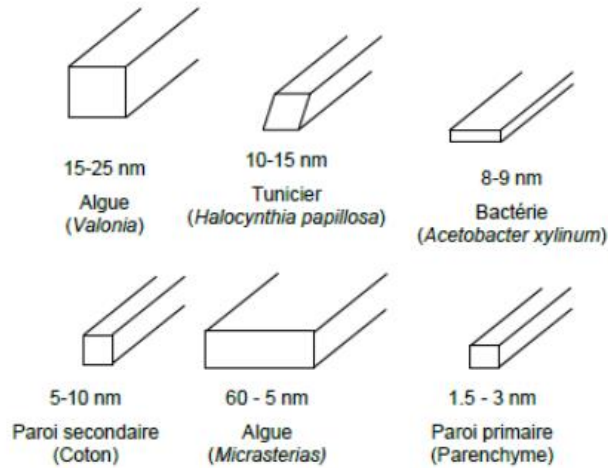
La cellulose fibrillaire apparaît en suspension sous la forme d'un gel épais. Une application de ce matériau consiste à étaler ce gel puis à évaporer l'eau, ce qui donne des films transparents ou translucides ayant des propriétés mécaniques ou physico-chimiques avantageuses. En particulier, de tels films ont de bonnes propriétés en termes de résistance mécanique. D'autres propriétés de ces films peuvent être obtenues en modifiant le procédé de fabrication de la cellulose fibrillaire ou par des prétraitements. Cependant, un inconvénient majeur de la cellulose fibrillaire en suspension dans l'eau est que les gels ne contiennent qu'une faible proportion, de 1 à 3% en poids de cellulose. Cela rend le transport des fibrilles de cellulose particulièrement coûteux. Pour faciliter son transport, Bras et al. 2018 [19] ont proposé un procédé pour produire des fibrilles de cellulose en poudre capable de se disperser dans un milieu aqueux par ajout d'un sel monovalent à une suspension de fibrilles de cellulose, suivi d'une étape de lyophilisation [19].

En outre, une fois que les films de fibrilles de cellulose ont été formés, il n'est plus possible de revenir à la forme de gel initiale. En effet, lors de la formation des films, des liaisons hydrogène fortes sont créées entre les parties amorphes de la cellulose. La re-dispersion de tels films en milieu aqueux n'est pas directement possible, même en agitant fortement la suspension produite. Ainsi, un procédé permettant d'obtenir de la cellulose fibrillaire sous une forme facilement transportable et à un coût réduit est nécessaire [19].

### *1.2.3. Propriétés*

La cellulose se révèle ne pas être uniformément cristalline. En effet, les fibres cellulosiques ont des domaines amorphes et cristallins avec un degré élevé d'organisation appelés cristallites. L'entité filiforme, qui résulte de l'association linéaire de ces composants, est appelé la microfibrille. Elle constitue l'unité structurelle de base de la paroi cellulaire de la plante. Ces microfibrilles ont une section parallélogrammatique dont le côté mesure de 10 à 30 nm et une longueur indéfinie contenant 20 000 à 30 000 molécules de cellulose [2] et sont formés d'un groupe de chaînes de glucose avec une alternance de régions cristallines et de régions amorphes [19]. Les sections des microfibrilles de cellulose peuvent varier selon l'origine de la fibre végétale. Par exemple, la section des microfibrilles de cellulose de

Valonia est carrée et de l'ordre de 20 nm de côté alors que celle des tuniciers a une forme de losange qui devient biaisé après hydrolyse. Les morphologies de microfibrilles de différentes origines sont représentées à la Figure 6 [20].



**Figure 1.6:** Morphologie des microfibrilles de cellulose selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs [21]

La structure des microfibrilles est constituée d'un noyau de cellulose principalement cristallin. Le taux de cristallinité dépend de l'origine du matériau. Le coton, le lin, la ramie, le sisal et la banane ont un degré élevé de cristallinité (65–70%), mais la cristallinité de la cellulose régénérée n'est que de 35 à 40% [22]. La cristallinité de la cellulose résulte en partie des liaisons hydrogène entre les chaînes cellulosiques, mais certaines liaisons hydrogène se forment aussi dans la phase amorphe, bien que son organisation soit faible [3]. Dans la cellulose, il y a beaucoup de groupes hydroxyle disponibles capables d'interagir avec l'eau par l'intermédiaire des liaisons hydrogène. Ils interagissent non seulement à la surface, mais aussi dans la masse. La quantité d'eau absorbée dépend de l'humidité relative de l'atmosphère avec laquelle la fibre est en équilibre. L'isotherme de sorption du matériau cellulosique dépend de la pureté de la cellulose et du degré de cristallinité. Tous les groupes -OH de la phase amorphe sont accessibles à l'eau, alors que seulement une petite quantité d'eau interagit avec les groupes -OH de surface de la phase cristalline.

Les micro/nano-fibrilles de cellulose présente deux inconvénients principaux, liés à leurs propriétés physiques intrinsèques. Le premier est le nombre élevé de groupes hydroxyle, qui conduit à des fortes interactions hydrogènes entre deux fibrilles et favorise leur agglomération. Le deuxième inconvénient est le fort caractère hydrophile de ce matériau, qui limite ses utilisations dans plusieurs applications telles que le couchage du papier

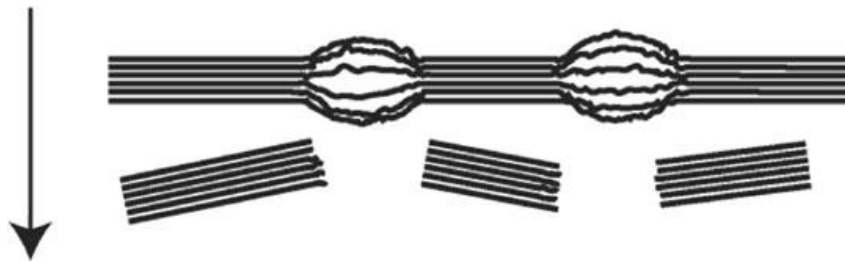


(augmentation de l'effet de déshydratation) ou les composites (tendance à la formation d'agglomérats dans des polymères pétrochimiques). La solution la plus pratique consiste à modifier chimiquement la surface afin de réduire le nombre d'interactions hydrogène et d'augmenter la compatibilité avec plusieurs matrices.

### I.3. Les nanocristaux de cellulose (CNC)

#### I.3.1. Origine

Les nanocristaux de cellulose sont le résultat d'une hydrolyse acide faite sur les fibres cellulosiques. Au cours de ce processus, les parties amorphes sont éliminées et les parties cristallines gardées. L'élimination progressive des parties moins organisées conduit à des fibrilles de cellulose avec une cristallinité toujours croissante, jusqu'à presque 100%, conduisant à des nanocristaux de cellulose (CNC). Les nanocristaux résultants ont une longueur comprise entre 50 et 500 nm et un diamètre compris entre 5 et 10 nm [2]. La Figure 7 montre la décomposition des régions désordonnées de la cellulose amorphe lors du processus d'isolation des nanocristaux de cellulose.



**Figure I.7:** Décomposition des régions désordonnées de la cellulose (amorphes) et isolation des nanocristaux [2]

#### I.3.2. Obtention

L'isolement des CNC par hydrolyse acide (acide sulfurique 65% à 70°C) a été mentionné pour la première fois par Revol et al. [23] et depuis, cette méthode a été largement étudiée. Brièvement, le procédé consiste à hydrolyser les régions amorphes dans la cellulose native en utilisant un acide, laissant les domaines cristallins intacts. Cela se produit parce que les régions amorphes sont plus sensibles à l'action de l'acide en raison de leur cinétique d'hydrolyse plus rapide [24]. Après l'hydrolyse acide, la substitution du surnageant acide par l'eau distillée est réalisée par centrifugations successives. La suspension qui en résulte est ensuite soumise à une dialyse contre l'eau distillée pour éliminer l'acide libre, suivie d'une étape de traitement par ultrasons pour disperser la suspension des nanocristaux. Plusieurs acides peuvent être utilisés pendant l'isolement des CNC tels que l'acide chlorhydrique [25],

l'acide phosphorique [26], un mélange de solutions d'acide acétique et d'acide nitrique [27] et souvent l'acide sulfurique [28]. Différents acides conduisent à des CNC avec des propriétés différentes.

### *1.3.3. Propriétés et applications*

La longueur et le diamètre des CNC isolés par hydrolyse acide dépendent fortement des sources de cellulose. Par conséquent, le facteur de forme obtenu pour des CNC extraits de diverses sources est très variable : Par exemple, les CNC extraits de la bagasse de canne à sucre présentent un facteur de forme ( $L / D = 32-64$ ), le sisal (43–60), le maïs (52–63), et les feuilles d'ananas (50–60) ; ces valeurs sont supérieures à celles mesurées pour des CNC provenant du coton (9.5-12.5), de la paille de riz (9-10.5), du ramie (12), des linters de coton (20-24), des coques de noix de coco (35–44), ou des fibres de Luffa (46), mais inférieures à celles de CNC extraits des bactéries (60–94) et des tuniciers (148) [29].

En outre, divers autres facteurs sont classifiés comme jouant un rôle important dans les caractéristiques des CNC. Liu et al. [30] ont étudié l'effet du type d'acide sur les propriétés des CNC isolés à partir du maïs. Ils ont observé que l'hydrolyse par l'acide formique conduit à une fraction cristalline plus élevée (63.8%) et des fibres plus longues (en forme de tige), alors que l'hydrolyse par l'acide sulfurique produit une fraction cristalline inférieure (55.9%) et des CNC plus courts. De plus, la haute cristallinité obtenue par l'hydrolyse par l'acide formique conduit à une plus grande stabilité thermique. Araki et al. [28] ont étudié l'effet du type de l'acide sur les suspensions colloïdales des nanocristaux. Ils ont rapporté que les CNC obtenus par hydrolyse à l'aide de l'acide sulfurique ont une surface chargée négativement ( $-OSO^3^-$ ) en raison de l'introduction de groupes sulfates conférant une stabilité à la suspension obtenue, alors que les nanocristaux préparés avec de l'acide chlorhydrique ne sont pas chargés. La durée de l'hydrolyse par  $H_2SO_4$  est un moyen pour contrôler la quantité de charges à la surface des CNC par des groupes sulfates, selon Dong et al. [31].

L'utilisation de nanomatériaux à partir de sources renouvelables est un domaine qui retient de plus en plus l'attention des chercheurs. La préparation et l'application des matériaux à base de la nano-cellulose ont été décrites dans plusieurs articles, par exemple, Okahisa et al. [32] ont préparé des nanocomposites à base de nano-cellulose, optiquement transparents en tant que substrat de base pour les affichages des diodes électroluminescentes organiques (OLED : organic light-emitting diode). Koga et al. [33] ont réussi à produire des dispositifs électroniques de nanocomposites ultrarésistants, flexibles, transparents, conducteurs et imprimables par mélange de nanotubes de carbone avec de la nano-cellulose. Nogi et al. [34]

ont préparé un nouveau type de papier optiquement transparent à base de la nano-cellulose sans aucun additif avec une transparence de 71.6%, à une longueur d'onde de 600 nm, un module élevé (13 GPa), une haute résistance à la traction (223 MPa), et une faible dilatation thermique ( $8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Wu et al. [35] ont élaboré un film hautement translucide composé de nombreuses couches de fibres de nano-cellulose et de microfibrilles de pâte de bois (wood pulp micro-fibers). Les propriétés optiques intéressantes font de ce film un diffuseur de lumière translucide et applicable pour améliorer l'efficacité de dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires en silicium à film mince et les dispositifs électroluminescents organiques. On trouve quelques autres applications des matériaux à base de la nano-cellulose en médecine [36, 37], dans l'industrie pharmaceutique et la production des médicaments [38, 39], de matériaux intelligents [40, 41], en optique [42, 43], etc...

En plus des applications précédemment mentionnées, les CNC ont un grand potentiel comme charges pour améliorer les propriétés des matériaux composites grâce à leur dimension nanométrique combinée avec leurs propriétés mécaniques intéressantes. Les CNC ont un facteur de forme élevé, une résistance à la traction estimée de 0.3 à 22 GPa et un module d'élasticité de 105 à 168 GPa [26, 44, 45]. Cependant, le défi majeur réside dans la fabrication de ces matériaux nanocomposites hautes performances pour transférer ces propriétés potentielles de la charge vers la matrice polymère. Dans ce contexte, l'adhésion à l'interface et la bonne dispersion des nanocristaux dans la matrice sont les problèmes les plus importants à résoudre pour assurer un renforcement efficace dans la matrice [46, 47]. Par conséquent, il est très important de mieux comprendre et de contrôler les interactions intermoléculaires et intramoléculaires entre les chaînes des CNC (ou des MFC) pour influencer sur les mécanismes d'adhésion avec la matrice polymère dans les systèmes composites [48].

## **II. Les polymères biodégradables**

### **II.1. Généralités**

Plusieurs propriétés, comme la durabilité, rendent les plastiques idéaux pour de nombreuses applications (emballage, matériaux de construction, produits d'hygiène, etc...). Mais ces mêmes propriétés peuvent entraîner des dégâts sur l'environnement en raison des problèmes d'élimination de déchets qu'ils peuvent causer dans le cas des plastiques traditionnels dérivés du pétrole utilisé pour des applications à courte durée de vie. De plus, les prix du pétrole ont considérablement augmenté. Ces faits ont contribué à stimuler l'intérêt pour les notions actuelles d'éco-conception en général et pour les polymères biodégradables,

qui ont pour vocation de remplacer les polymères thermoplastiques de grande diffusion (polyoléfines, PVC, PS, . . .) pour les applications à courte durée de vie afin de faciliter la gestion de fin de vie des matières plastiques, en particulier.

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui peuvent subir naturellement un processus de décomposition sous forme de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub>, de H<sub>2</sub>O, d'une nouvelle biomasse ou de composés non organiques, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un polymère se définit, alors, comme la capacité intrinsèque de ce dernier à se convertir progressivement en des composés de simples structures sous l'effet d'une attaque microbienne. Si la biodégradabilité est mesurée dans les conditions de compostage (température, humidité relative et oxygénation contrôlés), on parle alors de compostabilité [49].

## **II.2. Classification**

Les biopolymères peuvent être classés selon plusieurs catégories basées sur leur composition chimique, leurs modes de dégradation, leurs méthodes de synthèse et l'origine des ressources (renouvelables ou non renouvelables). Selon le mode de dégradation, les polymères biodégradables peuvent être classés en des polymères dégradables par hydrolyse ou par voie enzymatique. La plupart des polymères issus de ressources naturelles subissent une dégradation enzymatique. Selon les voies de synthèse et l'origine des matières premières, on peut aussi classer les polymères biodégradables en polymères issus de ressources renouvelables et pétrosourcés (Figure 8).

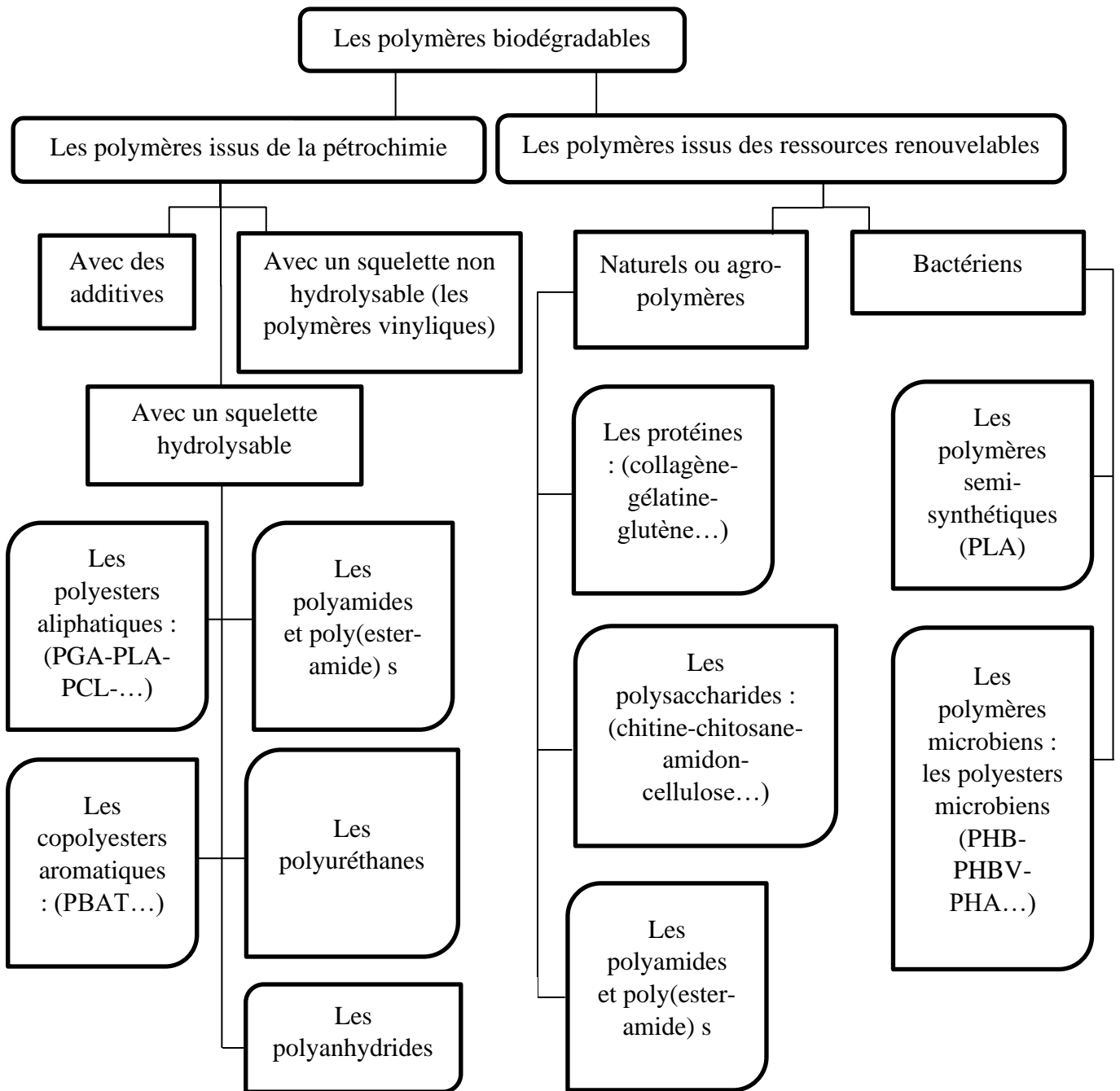


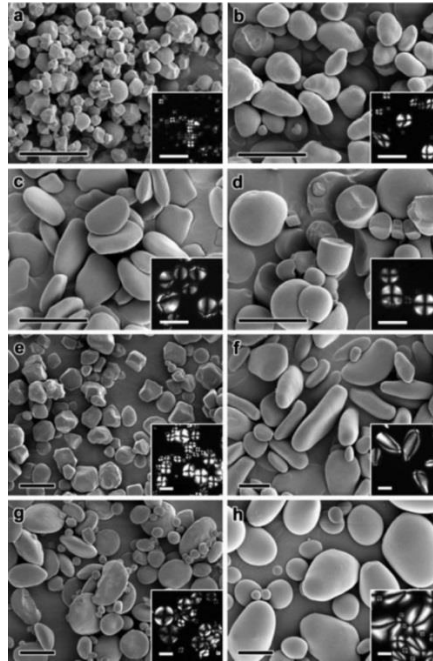
Figure I.8 : Classification des polymères biodégradables [50]

### II.2.1. L'amidon, exemple de polymère naturel

L'amidon est un biopolymère végétal appartenant à la famille des polysaccharides (homopolysaccharides), abondant dans la nature et c'est l'un des polymères biodégradables les moins chers car il représente une fraction massique importante dans de nombreux produits agricoles. L'amidon est produit par les plantes agricoles sous forme de granulés hydrophiles.

Il est principalement extrait à partir de nombreuses variétés botaniques comme la pomme de terre, le maïs, le blé et le riz.

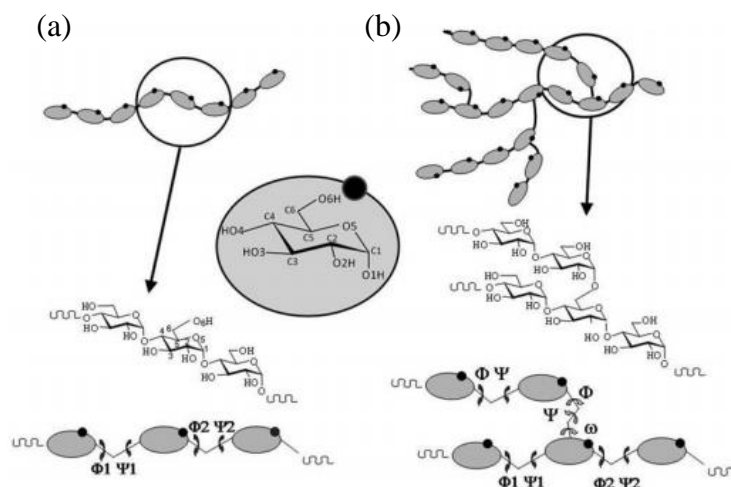
Les grains d'amidon possèdent des dimensions et des formes qui dépendent de la variété botanique dont il est issu, leur diamètre varie d'une dimension submicronique à 100  $\mu\text{m}$  [50]. La Figure 9 montre la diversité des grains d'amidon en termes de forme et de dimensions d'une source botanique à une autre.



**Figure 1.9:** Microscopie électronique à balayage (MEB) et images de microscopie optique à lumière polarisée de granules d'amidon de divers cultivars : a) taro ; (b) châtaigne ; (c) du gingembre ; (d) manioc ; (e) maïs ; f) banane verte (g) blé et (h) pomme de terre [50]

L'amidon est composé de deux principaux constituants qui sont à la base de la formation des granules d'amidon : l'amylopectine (poly- $\alpha$ -1,6-D-glucopyranoses), un homopolymère fortement ramifié et semi-cristallin et l'amylose (poly- $\alpha$ -1,4-D-glucopyranoside et très rarement  $\alpha$ -1,6-D-glucopyranoside), un homopolymère linéaire constitué d'unités de glucose liés par l'intermédiaire de liaisons  $\alpha$ -(1-4) et localisé principalement dans les parties amorphes du granule d'amidon [51]. La source d'amidon détermine les proportions et les masses molaires de ses deux structures, amylose et amylopectine. La variation de ce rapport implique des modifications très significatives des propriétés physico-chimiques et des interactions que peut avoir l'amidon avec d'autres molécules suite à une dissimilarité forte entre ces deux constituants en termes de propriétés et structures entraînant des différences de solubilité dans l'eau [52], des propriétés microscopiques [53], de gonflement [53], de texture, et de stabilité [54, 55] ainsi que de propriétés mécaniques et barrière[56]. En effet, l'amylose

est soluble dans l'eau chaude [57] et présente une masse molaire comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  g/mol [58]. Sa structure est présentée à la Figure 10. Le taux d'amylose, qui varie selon l'espèce botanique, va définir le type d'amidon et sa cristallinité. En effet, plus l'amidon est riche en amylose plus les propriétés mécaniques, et en particulier, l'allongement et la résistance de l'amidon, sont importants [56] ainsi un film à base d'amylose plastifié avec du glycérol présente une contrainte à la rupture et un allongement à la rupture de l'ordre de 20 MPa et 10-40%, respectivement. Un film produit à base d'amylopectine présente une contrainte à la rupture et un allongement à la rupture de l'ordre de 6 MPa et 20-30%, respectivement [56]. La quantité d'amylose présente dans l'amidon affecte certaines propriétés essentielles dans l'industrie agro-alimentaire, telles que la solubilité, la gélatinisation, la texture et les caractéristiques de collage. Cela fait donc de la teneur en amylose un paramètre important pour les produits alimentaires à base d'amidon. Si l'amidon est plutôt riche en amylopectine, on parle d'amidon cireux pour lequel la cristallinité est très importante. Généralement, les amidons cireux sont modifiés à l'échelle industrielle pour répondre à plusieurs applications dans les industries du carton ondulé, du papier, du textile, des adhésifs et principalement dans les industries agro-alimentaires. La molécule d'amylopectine est hautement ramifiée, semi-cristalline et non soluble dans l'eau [57]. Selon la taille des ramifications, les propriétés des amylopectines peuvent aussi varier. Les 5% de branchements toutes les 22 à 70 unités se font en liaisons  $\alpha$ -(1-6). La masse molaire de l'amylopectine est plus importante que celle d'amylose. Elle varie de  $10^7$  à  $10^8$  g/mol [59]. La Figure 10 présente la structure de l'amylopectine et de l'amylose à l'échelle macromoléculaire [50].



**Figure 1.10:** Motifs structurels de base de (a) l'amylose et (b) l'amylopectine, extension des motifs de base aux structures macromoléculaires. [50]

### *II.2.2. Les polyesters biodégradables, exemples de polymères issus de la pétrochimie*

Un polyester est un polymère dont les unités de répétition de la chaîne principale contiennent la fonction ester. Selon leur structure, on peut classer les polyesters ou les biopolyesters en homo- et co-polyesters aliphatiques et homo- et co-polyesters aromatiques. Les homo- et co-polyesters aliphatiques sont les polymères issus de la polymérisation d'un seul (homopolymère) ou de plusieurs (copolymère) types de monomères pour donner un polymère dont la structure ne contient pas des composés aromatiques. Les homo- et co-polyesters aromatiques sont les polymères dont la structure, contrairement au cas précédent, présente des composés aromatiques avec des atomes formant des structures cycliques. Parmi les polyesters les plus connus on peut citer :

#### II.2.2.1. Le poly(hydroxyalcanoate) (PHA)

C'est un polyester produit par des microorganismes d'origine microbienne. Ils s'accumulent dans le cytoplasme de bactéries par fermentation en utilisant l'amidon ou le sucre pour fabriquer des polyesters. La formule générale du monomère unitaire est :  $-[O-CH(R)-CH_2-CO]-$  [60]. Les propriétés mécaniques du PHA varient selon la taille du substituant alkyle (R). Des polymères rigides et fragiles, ou flexibles ou des élastomères résistants peuvent être obtenus. Le poly(hydroxybutyrate) (PHB) (substituant alkyle  $R = CH_3$ ) est un biopolymère à haut taux de cristallinité (80%). Il présente un module d'Young, une résistance maximale et une température de fusion comparables à celles des polymères conventionnels tel que le polypropylène [61] et il est caractérisé par rapport aux autres polyesters biodégradables par sa haute température de fusion (environ 175°C). Même si les bactéries arrivent à produire par fermentation des quantités importantes de PHA (jusqu'à 80-90 % de leur poids sec), le coût de production de ce polymère biodégradable est élevé.

#### II.2.2.2. Le poly (acide lactique) (PLA)

C'est un polyester aliphatique thermoplastique linéaire (Figure 11) issu de monomères bio-dérivés (les acides lactiques). Ces monomères sont le produit de la fermentation bactérienne de l'amidon [60]. L'amidon se transforme en sucres qui seront fermentés pour donner l'acide lactique. Le PLA est obtenu par une polycondensation de D- ou L-acide lactique ou de la polymérisation par ouverture du cycle lactide dérivé des acides lactiques. Par la suite, le PLA peut exister sous trois formes stéréochimiques : poly (L-lactide) (PLLA), poly (D-lactide) (PDLA), et poly (DL-lactide) (PDLLA). La température de transition vitreuse du PLA est d'environ 65°C et sa température de fusion varie entre 170 et 180°C [60]. Le PLA est



caractérisé par des propriétés mécaniques intéressantes. En effet, il est rigide comme les plastiques acryliques avec une résistance à la traction d'environ 32 MPa et un allongement à la rupture d'environ 30%. Il est caractérisé aussi par sa biodégradabilité, sa biocompatibilité, sa légèreté, et sa disponibilité grâce à son coût relativement faible ce qui a permis d'élargir ses domaines d'application. Il a été largement utilisé dans le domaine biomédical [62]. Par contre, il se dégrade rapidement en présence d'humidité et cristallise difficilement en conditions de procédé.

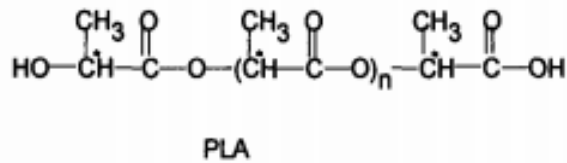


Figure I.11: Structure du PLA [63]

#### II.2.2.3. Le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)

C'est un polyester synthétique semi-cristallin (67%) biodégradable issu de la pétrochimie. C'est un polymère linéaire obtenu à partir d'une polymérisation par ouverture cyclique du monomère  $\epsilon$ -caprolactone en présence d'alcool [62]. Le PCL est un polymère très facile à transformer avec les techniques de mise en œuvre classiques. Il est soluble dans de nombreux solvants organiques. Il présente une température de fusion relativement basse (55-60°C) qui limite son utilisation et une transition vitreuse d'environ -60°C. La biodégradabilité du PCL est relativement lente et peut aller jusqu'à 3 ans. Il présente aussi des propriétés mécaniques faibles avec une résistance à la traction d'environ 23 MPa [62] et un module élastique entre 200 et 400 MPa [64] tandis que son allongement à la rupture est assez important (supérieur à 700%) [62]. Le PCL est soit renforcé par des fibres végétales afin d'augmenter ses propriétés, soit mélangé avec d'autres polymères pour faciliter sa biodégradabilité.

#### II.2.2.4. Le polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT) :

##### Structure

Le polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT) est un plastique flexible issu de la pétrochimie et conçu principalement pour l'extrusion des films. C'est un copolyester à la fois aliphatique et aromatique entièrement biodégradable [65]. Sa structure est représentée à la Figure 12. Le PBAT résulte d'une polycondensation entre le butane-1,4-diol et un mélange

d'acide adipique et téréphtalique [60]. Son nom commercial est Ecoflex® préparé par BASF (Allemagne), Origo-Bi® par Novamont (Italie) et Easter Bio® par Eastman Chemical (Etats Unis). Les propriétés du PBAT dépendent de la concentration de l'acide téréphtalique. En effet, si la concentration est supérieure à 35% mol, il présente des bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Par contre sa biodégradabilité diminue rapidement quand la concentration devient supérieure à 55% [60]. Afin d'augmenter ses propriétés, le PBAT est souvent renforcé par des charges naturelles.

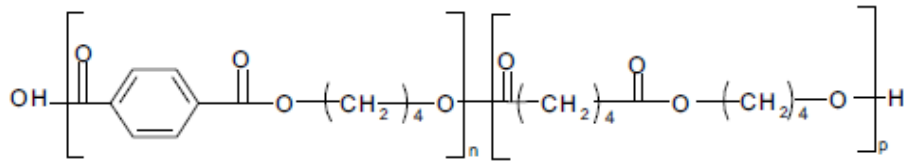
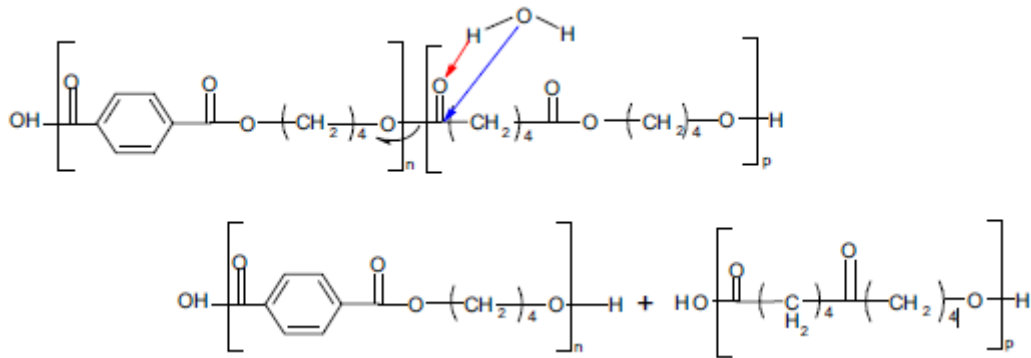


Figure I.12: Structure chimique du PBAT [49]

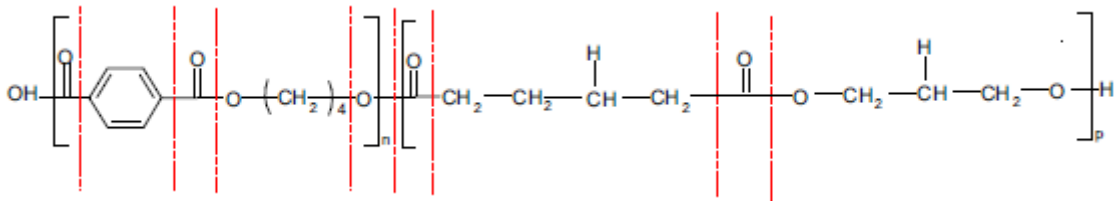
#### Effet de la chaleur et dégradation

Des études antérieures ont montré que l'introduction d'un polyester aromatique dans la chaîne principale d'un polyester aliphatique améliore non seulement les propriétés mécaniques, mais aussi la résistance à l'état fondu [66]. Par contre, d'autres auteurs ont démontré que sous une exposition ultraviolette (UV) associée à une élévation de température, une dégradation du PBAT pourrait se produire par scission de chaîne et réticulation due à la recombinaison des radicaux libres au niveau des structures aromatiques ce qui engendre par conséquent la réduction des propriétés mécaniques du polymère [67]. Al-Itry et al. [65] ont proposé les mécanismes possibles de dégradation du PBAT (Figure 13). Ils ont démontré qu'une scission de chaîne par photodégradation peut se produire suite à une absorption de photons dans le domaine des ultraviolet, visible et infrarouge (Figures 13 b et c). Selon ces observations, ils ont supposé qu'une réaction de transfert d'hydrogène  $\beta$ -C-H peut également se produire (Figure 13 c).

a) Mécanisme hydrolytique proposé de la dégradation du PBAT



b) Dégradation de la chaîne principale du PBAT



c) transfert de l'hydrogène  $\beta$ -C-H du PBAT

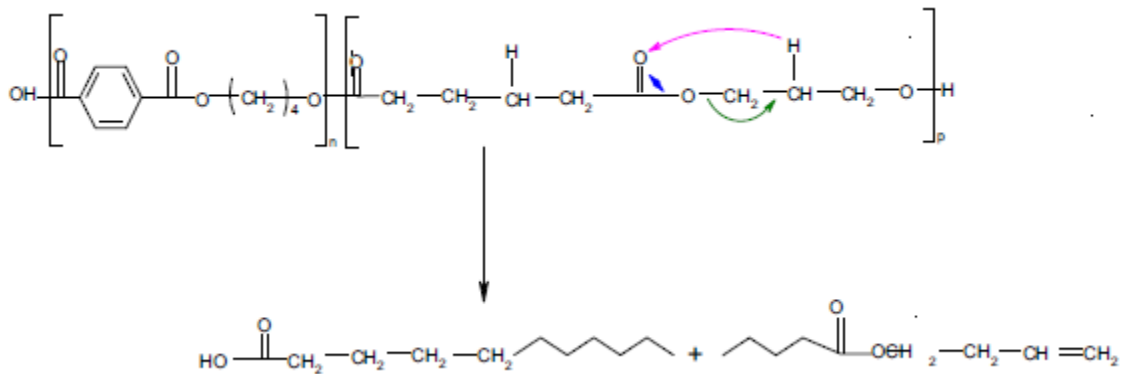


Figure I.13: Mécanisme de dégradation du PBAT proposé par Al-Itry et al. [65]

En plus de l'hydrolyse dans l'eau, les polyesters et le PBAT en particulier, peuvent subir une dégradation par hydrolyse acide ou alcaline. Dans l'hydrolyse acide, la protonation de l'atome d'oxygène en chaîne du groupe ester suivi par une réaction avec l'eau produit un groupe terminal hydroxyle et un groupe carboxyle (Figure 14). Des travaux antérieurs ont étudié l'effet des traitements acide au HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, etc... à différentes concentration et températures sur les propriétés des polyesters destinés au secteur textile [68]. Ils ont constaté, par exemple qu'une solution aqueuse (30%) de HCl réduisait de moitié la ténacité des

polyesters après 3 jours de traitement à 70°C. Dans l'hydrolyse alcaline, les ions hydroxyde attaquent les carbones des groupes carbonyles présentant une insuffisance en électrons des polyesters pour former un anion intermédiaire. Une autre réaction rompt la chaîne macromoléculaire et produit -COOH et O<sup>-</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-. Les produits finaux de l'hydrolyse sont des groupes hydroxyles et des anions carboxylate comme indiqué dans la Figure 14.

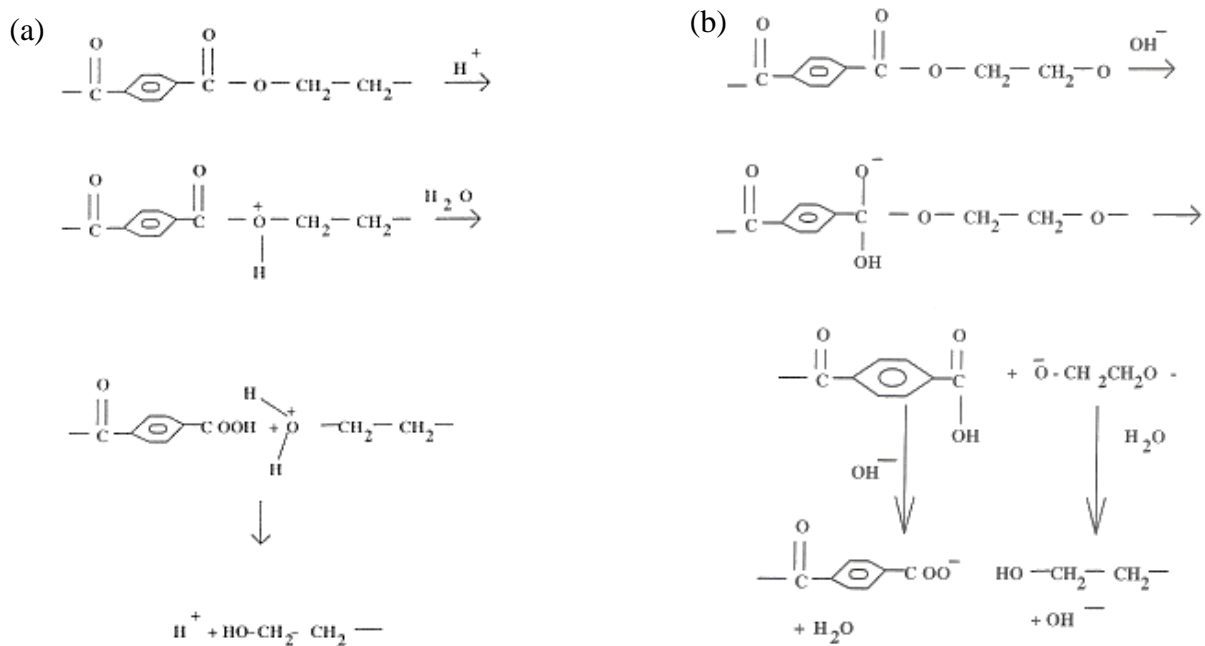


Figure 1.14: Hydrolyse (a) acide (b) alcaline des polyesters [68]

Le PBAT peut aussi subir une dégradation lors de sa mise en œuvre sous l'effet de la température mais comparé au PLA, le PBAT présente une meilleure stabilité thermique. Signori et al. [69] ont étudié l'effet de la température de mise en œuvre sur les deux polymères. Ils ont démontré que, pour le PBAT, dans une extrudeuse bivi et au-delà de la température de fusion, les valeurs du couple finale sont diminuées de 4.2 Nm (à 150°C) à 1.5 Nm (à 200°C). La température de mise en œuvre influe donc la stabilité et le comportement du PBAT. En revanche, et à titre comparatif, la température de mise en œuvre a une plus grande influence sur les valeurs de couple du PLA, qui diminuent de 16 Nm à 5 Nm en augmentant la température de 150°C à 200°C. Les mêmes résultats ont été obtenus à partir de l'étude de l'effet de la température sur la variation de l'indice d'écoulement à l'état fondu pour les deux polymères confirmant la stabilité thermique élevée du PBAT lors du traitement par

rapport au PLA. Cette dégradation peut être évitée par l'incorporation d'un système multifonctionnel époxyde promoteur d'extension de chaîne [69].

### Transitions

Selon plusieurs études [[69-71], etc...], le PBAT possède une température de transition vitreuse entre -23 et -35°C et une température de fusion entre 105 et 135°C. Ces températures sont variables en raison des paramètres structuraux et des compositions variables du PBAT. Comme le PBAT est un copolyester formé de groupements aliphatiques et aromatiques répétitifs, Dacko et al. [72] ont démontré, à partir de l'analyse des courbes de chauffage et de refroidissement obtenues par DSC, que le PBAT présente en fait deux températures de transition vitreuse  $T_{g1} = -23^{\circ}\text{C}$  et  $T_{g2} = +61^{\circ}\text{C}$  qui correspondent aux températures de transition vitreuse des segments aliphatiques flexibles et aromatiques rigides respectivement.

## **III. Les composites biosourcés**

### **III.1. Généralités et intérêt**

Un matériau composite est composé principalement d'une matrice et d'un renfort. Le renfort, appelé charge lorsque que les facteurs de forme sont petits, confère au matériau composite la résistance mécanique et la rigidité car il possède des caractéristiques mécaniques beaucoup plus élevées que la matrice. La matrice, quant à elle, joue un rôle dans le transfert des contraintes mécaniques entre les charges et pour les protéger contre les agressions extérieures. Elle interagit avec ces derniers, assure la cohésion et donne la forme géométrique de la structure. Les propriétés des composites sont alors directement liées à celles de leurs constituants. Dans le cas où la matrice et/ou le renfort sont dérivés de la biomasse, on parle des biocomposites. Le caractère biosourcé peut alors provenir du renfort et/ou de la matrice. La diversité des bio-charges, qu'elles soient fibreuses ou sous la forme de particules, naturelles ou pas, et des matrices, biosourcés ou pétrochimiques, permet de réaliser des biocomposites ayant différentes propriétés afin de répondre à des exigences spécifiques.

L'utilisation des charges naturelles, et en particulier lignocellulosiques ou cellulosiques, comme renfort de matériaux composites, présente deux avantages principaux. D'une part, ces renfort biosourcés sont abondants dans la nature et présentent donc un faible coût ce qui est intéressant d'un point de vue économique pour le produit fini selon l'application. D'autre part, la valorisation des fibres végétales permet la réduction des impacts environnementaux par rapport aux composites conventionnels puisque ce sont des matières premières renouvelables, biodégradables, neutres vis-à-vis des émissions du dioxyde de

carbone et demandant peu d'énergie pour être produites. Aujourd'hui, la transition vers une économie durable et plus respectueuse de l'environnement s'effectue tout d'abord par un changement dans les cultures des plantes, la consommation alimentaire, la production d'énergie, la quête de ressources renouvelables, ainsi que le recours aux cultures non vivrières, afin de réduire la production pétrochimique et l'émission des gaz à effet de serre. C'est dans cette perspective que l'intérêt pour les fibres lignocellulosiques ou cellulosiques biosourcées s'est accru, tenant compte du fait qu'elles constituent des ressources renouvelables. Ces dernières se voient ainsi très prometteuses pour la transition vers une économie durable.

### **III.2. Le concept de la percolation et de réseau de charges dans les composites**

Le terme percolation (du latin "percolare", filtrer) a été introduit en 1956 par deux mathématiciens (Broadbent et Hammersley) [73] qui étudiaient le problème du passage d'un fluide dans un milieu poreux. Ce terme est employé actuellement pour de nombreux cas et fait appel à la notion de propagation dans un système aléatoire partiellement connecté.

Pour comprendre la notion de percolation, on peut suggérer un réseau cubique dont on remplit les nœuds (percolation de sites) ou les liaisons (percolation de liens) avec des objets selon une probabilité  $p$ . A partir d'une certaine probabilité  $p_c$ , appelée seuil de percolation, on pourra parcourir le réseau d'un bout à l'autre (quelle que soit sa taille) en suivant un chemin continu. La description d'un réseau percolant nécessite la définition des termes amas isolé et amas infini (constitué d'un squelette de liens indispensables à la percolation et de bras morts) comme illustré sur la Figure 15. La percolation correspond en fait à l'apparition du premier amas infini [74].

La théorie statistique de la percolation est avant tout une loi géométrique mais elle a pu être utilisée dans de nombreux domaines scientifiques [75]. Elle a ainsi été employée pour décrire la percolation d'objets dispersés en surface ou en volume ; puis de manière abusive (on ne raisonne plus en termes de probabilité), pour rendre compte de l'évolution de certaines propriétés : conductivité électrique, transition sol-gel [74].

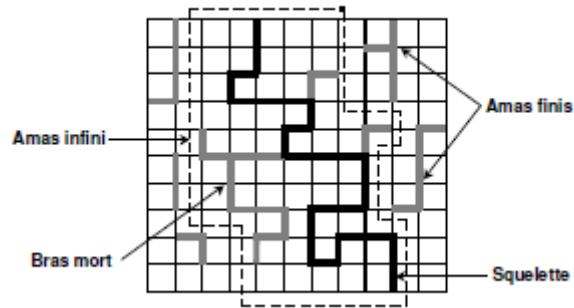


Figure I.15: Illustration de la percolation de barres sur un réseau carré [74]

Dans les cas des matériaux composites, le seuil de percolation traduit la concentration en charge à partir de laquelle il y a création d'un réseau tridimensionnel du renfort dans la matrice, réseau qui va contribuer à la dissipation de l'énergie due aux contraintes extérieures de la matrice vers le renfort, améliorant par conséquent la résistance du matériau composite résultant.

Favier et al [76], ont démontré que, pour des nanocristaux de cellulose, les liaisons hydrogènes entre les cristaux sont suffisamment fortes pour passer d'un état de connexion locale à un état de connexion infinie pour former un réseau de charges interconnectées et assurer une transmission optimale des contraintes et par conséquent, rigidifier la structure. Le seuil de percolation peut être défini alors par la fraction volumique critique  $\Phi_p$  à partir de laquelle on passe de l'état de connexion locale à l'état de connexion infinie et permettant la formation d'un réseau de charges interconnectées tout au long de la structure.  $\Phi_p$  est calculé en utilisant la théorie de percolation statique pour des particules cylindriques (bâtonnets) en fonction de leurs dimensions (facteur de forme) selon l'équation 1 avec  $f = L / D$  [76]  $L$  est la longueur des particules et  $D$  est leur diamètre. La concentration en charge qui permet d'obtenir un réseau 3D déterminée par simulation numérique est de 0.7%-v pour des nanocristaux de cellulose de tunicier, avec un facteur de forme  $f=100$ .

$$\phi_p = \frac{0.7}{f} \quad (\text{Équation 1})$$

Comme on peut le constater, le facteur de forme des particules agit fortement sur le taux de percolation critique. En effet, on atteint la percolation à faible taux de charge pour les

renforts à fort facteur de forme. Mariano et al. [77] ont utilisé des CNC à fort facteur de forme (environ 50) extraits des fibres des herbes dorées comme renfort dans une matrice PBAT et ont comparé à un composite obtenu avec des CNC extraits du coton et ayant un facteur de forme plus faible. A taux de charge équivalent, les mélanges renforcés avec les nanocharges à fort facteur de forme ont plus de chance d'atteindre ou de dépasser le taux de percolation, et par conséquent de rigidifier le matériau, qu'avec des charges à faible facteur de forme.

#### **IV. La cellulose en tant que charge dans les polymères biodégradables, en particulier, les polyesters**

##### **IV.1. La cellulose en tant que charge dans la matrice PLA**

Au cours des 10 dernières années, l'intérêt pour l'utilisation des matières premières biosourcés a augmenté dans tous les secteurs. Cependant, malgré cette tendance croissante, les polymères biodégradables ne représentent qu'un petit marché. Cela est probablement dû aux performances limitées de ces matériaux par rapport à leurs homologues pétrochimiques de point de vue propriétés physiques, thermiques et mécaniques. Dans ce contexte, les efforts de recherche se sont alors concentrés sur le développement de biocomposites biodégradables contenant de la cellulose sous ses différentes formes comme charge avec des propriétés améliorées permettant de promouvoir par conséquent la compétitivité des matériaux biosourcés [78].

En général l'affinité entre les polyesters et la cellulose est limitée à cause du caractère hydrophobe des polyesters et hydrophile de la cellulose qui rendent l'adhésion entre les deux composants médiocres. Bondeson et al. [79] ont étudié des mélanges de PLA et de PVOH, renforcés avec de la nano-cellulose. Ils ont constaté que la quasi-totalité des CNC a été dispersée dans la matrice PVOH et pas dans le PLA et que les propriétés thermiques résultantes des nanocomposites élaborés n'ont pas été améliorées à cause de la phase non renforcée de PLA. Par contre, si la cellulose se trouve en mélange avec la matrice PLA seule, une certaine adhésion entre les deux composants peut se créer surtout si la cellulose subit une modification chimique qui va améliorer l'adhésion interfaciale. Cette adhésion est perceptible par l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des composites qui en résulte. Beaucoup d'auteurs ont noté l'amélioration de ces dernières par l'ajout de la cellulose sous ses différentes formes, modifiée ou non, à la matrice PLA [48, 80-82, 84-86]. Par exemple, Lin et al., [87] ont étudié des nanocomposites à base de PLA avec différents teneurs en masse de CNC qui ont subi une désulfatation et ensuite, une acétylation. Ils ont introduit des



CNC acétylés de 1 à 10% en masse dans la matrice polymère de PLA et ont constaté une augmentation progressive de la résistance à la traction avec l'augmentation de la teneur en charge acétylée, jusqu'à 6% en masse (+61% par rapport au PLA pur). Au-delà de 6%, la résistance à la traction diminue. Par contre, le module d'Young augmente en fonction de la teneur en charge jusqu'à 10% en masse où il atteint son maximum (+40% par rapport au PLA pur). L'allongement à la rupture varie à l'opposé du module d'Young en fonction de la teneur en charge, les auteurs ont attribué cette observation à la présence de nanocristaux rigides. Ces résultats prometteurs peuvent être attribués à la distribution uniforme de la charge dans la matrice et à la forte adhésion interfaciale entre la nano-cellulose et la matrice. Ils ont supposé que l'acétylation de la surface des nanocristaux inhibe l'agglomération et favorise la dispersion des CNC pour une quantité appropriée de nanocharges (6%-m). Lorsqu'un excédent de charge est ajouté, au-delà de 6%-m, le réseau formé entre les nanocristaux provoque l'amélioration du module des nanocomposites. Par contre, l'apparition d'un réseau rigide des CNC et l'agrégation de ces derniers lors d'un accroissement de leur teneur dans la matrice peut légèrement endommager la structure originale du polymère PLA, ce qui entraîne une diminution de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture. Malgré cet effet, la création de réseau entre les CNC reste très intéressante au vu de l'amélioration importante de la résistance à la traction qui en résulte par une meilleure transmission de contraintes. Des observations similaires ont été évoquées par Abdulkhani et al. [80] qui ont constaté une augmentation de la dureté de surface des composites à base de PLA contenant des teneurs croissantes en MFC modifiées et une augmentation du module d'Young de 1.17 GPa pour le PLA pur à 2.12 GPa pour les composites contenant 5%-m de MFC malgré la présence d'agglomérats. Par contre, l'allongement à la rupture n'a augmenté que pour les teneurs en MFC inférieures à 3%-m et diminue au-delà. Oksman et al. [88] ont constaté une amélioration des propriétés mécaniques pour des nanocomposites à base d'une matrice PLA modifiée renforcée par des nanocristaux de cellulose mais les propriétés mécaniques ont beaucoup diminué par comparaison au PLA non modifié. Il est toutefois difficile de conclure car de l'avis des auteurs eux-mêmes, la modification proposée utilise beaucoup d'additifs (polyéthylène glycol pour diminuer la viscosité du polymère, N, N-diméthylacétamide et chlorure de lithium pour séparer les nanocristaux, anhydride maléique comme agent de couplage). La combinaison de ces différents additifs avec une température de mise en œuvre relativement élevée peut détruire les propriétés du polymère pur non modifié. Ils ont aussi montré que les résidus résultant du traitement chimique que subit la cellulose microcristalline

pour séparer les nanocristaux agglomérés est à l'origine d'une possible dégradation de la matrice.

La dispersion de la charge dans la matrice est un facteur très important pour obtenir les meilleures propriétés possibles. Abdulkhani et al.[80] ont élaboré des nanocomposites à base de PLA par la méthode de coulée suivie d'évaporation, à partir d'une suspension de ou microfibrilles de cellulose, qui présentent un facteur de forme élevé par rapport aux CNC, modifiées par acétylation avec des teneurs de 1, 3 et 5% en masse, dans le polymère solvate dans le chloroforme. Ils ont constaté une bonne dispersion des MFC pour les faibles teneurs, de 1 et 3%-m. Mais avec 5%-m, ils obtiennent des agglomérats de MFC dans la matrice. Des observations similaires ont été évoquées par Jonoobi et al. [84] qui ont élaboré des composites à base de PLA renforcés par des nano-fibres de cellulose en milieu fondu. Ils ont considéré que la dispersion pour les mélanges à 1 et 3%-m de MFC était bonne comme il n'y avait pas d'agrégats visibles sur les surfaces fracturées correspondant à ces mélanges. Par contre ceux à 5%-m de MFC ont montré quelques agrégats, ce qui est une indication d'une dispersion insuffisante des MFC pour ces mélanges. Ils ont montré alors que la méthode de mélange à l'état fondu est prometteuse pour la mise en œuvre des composites à base de cellulose et promouvait leurs propriétés mécaniques et thermiques. Par contre, ce n'est pas la meilleure méthode pour aboutir à une dispersion parfaite. Les analyses DMA ont montré un module croissant et un décalage de la tangente de l'angle de perte vers les plus hautes températures en fonction du taux de charge. Ils considèrent que ces résultats sont attribués à l'interaction entre les chaînes du polymère et les nanofibres qu'il contient et que cette interaction limite la mobilité locale des chaînes. En revanche, d'autres auteurs [89], ont pu obtenir une bonne dispersion des microfibrilles de cellulose dans la matrice PLA pour une haute teneur de charge (jusqu'à 90%-m) mais avec une procédure de mise en œuvre des composites très spécifique qui ressemble à celle d'obtention du papier industriel. Le module a été doublé, quant à la résistance, elle a été triplée.

De nombreux chercheurs ont démontré que les propriétés des composites à base de cellulose, par exemple des CNC, peuvent être améliorés par des modifications chimiques apportées à la surface des charges. Fortunati et al. [82] ont préparé des nanocomposites à base de PLA renforcés avec des CNC auxquels ils ont ajouté un ester de l'acide phosphorique d'un nonylphénol éthoxylé. Ils ont observé que le surfactant favorise la dispersion des nanocristaux dans la matrice, améliorant par conséquent l'effet de nucléation des CNC sur le polymère et favorisant la cristallisation. D'autres auteurs [90] ont utilisé le même surfactant avec le même

renfort et la même matrice et ont montré que la dispersion des CNC dans le polymère s'améliore en fonction de la quantité du tensioactif ajouté. Simultanément avec l'amélioration de la dispersion, l'allongement à la rupture et la résistance à la traction ont augmenté par rapport aux polymères non renforcés.

L'ajout de la cellulose dans la matrice PLA n'est pas toujours bénéfique à cause de la tendance des CNC à l'agglomération. Robles et al. [83] ont étudié des nanocomposites renforcés par des CNC en utilisant le PLA comme matrice et le mélange à l'état fondu comme méthode de mise en œuvre. Ils ont observé une diminution de la résistance à la traction et du module élastique lors de l'ajout de 0.5% en masse de CNC non modifiés. Pour améliorer les propriétés des nanocomposites obtenus, ils ont modifié chimiquement des CNC avec du chlorure de dodécanoyle. Avec le même taux de charge, les nanocomposites incorporant des CNC modifiés présentent des valeurs de résistance à la traction et de module élastique supérieures à celles des CNC non modifiés.

L'ajout de la cellulose comme renfort dans les polymères biodégradables peut conduire à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène au sein des matrices polymères [91]. Ce réseau contribue à dissiper l'énergie des contraintes externes et à une transmission de contraintes optimale de la matrice vers le renfort, améliorant les propriétés mécaniques des biocomposites. De plus, ce réseau peut agir comme une barrière à la pénétration d'oxygène, améliorant par conséquent la stabilité thermique des biocomposites [92]. Abdulkhani et al. [80] ont pu garder une perméabilité à la vapeur d'eau identique à celle du polymère pur jusqu'à 3%-m d'MFC acétylés puis à 5%-m d'MFC, la perméabilité à la vapeur d'eau augmente brutalement de 38%. Trifol et al. [93] ont aussi démontré l'amélioration des performances du PLA pour des applications d'emballage alimentaire dans le cas d'ajout de 1%-m de MFC. La transmission d'oxygène a diminué de 64% et la transmission de la vapeur d'eau a diminué de 46%.

La charge de cellulose peut également affecter la cinétique de cristallisation du polymère et la modification de surface a un rôle important dans ce processus [94]. Chen et al. [95] ont préparé des nanocomposites avec des CNC greffés avec du PLA nommés CNC-g-PLA et avec le PHB comme matrice. Ils ont observé que les nanocomposites avec des CNC non modifiés présentaient un taux de cristallinité plus élevé que le PHB pur, tandis que ceux contenant les CNC-g-PLA présentaient le taux de cristallinité le plus bas. D'autres auteurs ont signalé que les CNC pouvaient également agir en tant qu'agents de nucléation, et affecter par conséquent la cristallinité du polymère [96]. Abdulkhani et al. [80] ont signalé une légère

augmentation de la transition vitreuse et des températures de fusion des nanocomposites à base de PLA renforcés avec des MFC acétylés. De même, Trifol et al. [93] ont remarqué une amélioration significative des propriétés thermomécaniques et de la cinétique de cristallisation sans dégradation de la transparence du matériau. Ils ont considéré que cette amélioration était liée à l'effet nucléant des MFC et à l'augmentation de la cristallinité.

Pour étudier l'effet de l'orientation de la charge dans la matrice PLA, Lisman et al. [81] ont étudié des composites renforcés avec des microfibrilles de cellulose auxquels ils ont ajouté l'acide phénylphosphonique de zinc comme agent nucléant. Ils ont élaboré des mélanges à 10%-m de MFC puis des éprouvettes par injection et par compression. Ils ont constaté une amélioration du module d'Young de 30% et de la résistance à la traction de 15% après ajout des MFC pour les deux méthodes d'élaboration, sans différence entre les deux méthodes. Habituellement, les plastiques renforcés de fibres fabriqués par injection ont des propriétés mécaniques anisotropes en raison de l'orientation des fibres (par exemple, dans le cas du polypropylène renforcé de fibres de verre courtes, le rapport d'anisotropie de rigidité atteint 1.4 [97]). Dans l'étude de Lisman et al. [81] aucune orientation des microfibrilles de cellulose ne semble visible et les auteurs considèrent cela comme un avantage des microfibrilles de cellulose par rapport aux fibres conventionnelles, de par la possibilité d'obtenir des composites plus isotropes en termes des propriétés mécaniques.

## **IV.2. La cellulose en tant que charge dans la matrice PBAT**

### *IV.2.1. Problématique de la dispersion en relation avec la technique de mise en œuvre et les propriétés finales des biocomposites*

Il est bien évident que la bonne dispersion de la charge, que ce soit des CNC, des MFC ou autre, et l'amélioration des interactions interfaciales avec la matrice dans des systèmes composites sont nécessaires à la dissipation de l'énergie ou à la transmission des efforts de la matrice vers le renfort et par conséquent, à l'amélioration des propriétés mécaniques des biocomposites. Cependant, la cellulose a une forte tendance à s'agglomérer en raison de la présence des groupes hydroxyles de sa surface et de liaisons hydrogène qui en résultent. Ces interactions entre les MFC ou les CNC conduisent à leur agglomération lors de l'élaboration des mélanges en milieu fondu, essentiellement avec des matrices non polaires [98]. Une meilleure dispersion des charges est généralement obtenue dans une matrice à viscosité élevée générant de fortes contraintes de cisaillement ([99, 100]). Cependant, entre autres dans le cas des nanocharges fibrillaires agglomérées, cellulosiques ou non, une matrice plus fluide

s'infiltrer plus facilement et plus rapidement dans l'agglomérat primaire et diminue la résistance de l'agglomérat. Une viscosité à l'état fondu élevée de la matrice peut aussi gêner la formation d'un réseau [101]. Le procédé de mise en œuvre, la méthode d'élaboration des mélanges et les paramètres de mise en œuvre sont donc des facteurs très importants qui vont agir sur les propriétés finales du matériau. Des recherches récentes ont été consacrées à la mise au point de méthodes de production de matériaux biocomposites à base de charges naturelles avec une dispersion homogène et une bonne interaction entre le renfort et la matrice [102]. Les composites peuvent être produits par trois techniques dominantes : coulée/évaporation, mélange à l'état fondu et polymérisation in situ [103]. Chaque méthode peut produire un matériau composite avec des propriétés différentes. La méthode de polymérisation in situ consiste à disperser la charge dans le monomère avant polymérisation. En général, la polymérisation a lieu à des températures proches des températures de dégradation des charges cellulosiques (environ 230°C), ce qui limite son utilisation pour la production de composites à base de charges naturelles vu leur faible stabilité thermique [104]. Dans le cas du procédé de coulée/évaporation de solvant (solvent casting), les charges sont ajoutées au polymère préalablement dissous dans un solvant approprié. Après mise en forme, le composite est obtenu par évaporation du solvant. Une bonne dispersion peut être atteinte en utilisant cette méthode en raison d'une probabilité de rencontre réduite entre les particules, fibrilles ou cristaux. Par contre, avec des polymères hydrophobes, comme les polyesters, la faible interaction entre la charge et la matrice devient un facteur limitant du processus [106]. De plus, cette méthode n'est pas adaptée aux conditions industrielles en raison de l'utilisation de solvants organiques souvent toxiques pour des matrices hydrophobes biodégradables censées être écologiques [107]. Le procédé de mélange à l'état fondu consiste à incorporer les charges dans une matrice de polymère fondu sous écoulement avec des forces de cisaillement élevées, permettant d'homogénéiser les deux constituants et d'augmenter la dispersion de la charge dans la matrice. Le choix des bons paramètres de mise en œuvre (température, vitesse, temps de mélangeage, etc...) est une étape très importante pour obtenir les meilleures propriétés avec cette technique. Ce procédé est traditionnellement utilisé pour de nombreux types de biocomposites à base de PBAT. Sa principale limitation est liée à la dispersion de la charge. En effet, les charges naturelles ont tendance à s'agglomérer dans des environnements non polaires en raison de leur nature hydrophile [108]. De plus, elles ont un potentiel élevé d'adsorber des molécules d'eau en raison de la présence des groupes -OH à leur surface. Lorsque l'eau n'est pas éliminée convenablement avant le processus, cela peut affecter les performances finales du matériau et les propriétés mécaniques peuvent être

réduites à cause de la difficulté de transfert des contraintes entre la matrice et le renfort [109]. La faible stabilité thermique des charges cellulosiques peut aussi être un facteur limitant du processus si la température de mise en œuvre du polymère utilisé est élevée (au-delà de 200°C). Morelli et al. [110] ont élaboré des mélanges de PBAT renforcés à 10%-m par des CNC avec deux techniques différentes : la méthode de coulée et évaporation de solvant et l'extrusion. Les mélanges préparés avec la méthode en solvant présentaient un module d'Young 77% supérieur à celui du polymère pur. Ils ont attribué cette amélioration à la bonne dispersion des CNC dans la matrice. L'augmentation du module élastique du même mélange élaboré en milieu fondu par extrusion n'atteint que 55%.

Il s'avère donc important d'optimiser la teneur en charge cellulosique ajoutée au polymère et de choisir les formulations qui vont permettre les meilleures propriétés possibles du matériau biocomposite. C'est un compromis difficile puisque la teneur en charge doit dépasser le seuil de percolation nécessaire pour créer un réseau qui va permettre une transmission de contraintes ; en même temps, de façon contradictoire, il faut éviter au maximum le contact entre les charges cellulosiques pour empêcher la formation d'agglomérats qui vont constituer des points de défauts dans la structure et des zones de concentration de contraintes qui vont fragiliser le système. Mukherjee et al. [111] ont étudié la dispersion des MFC dans une matrice PBAT. Dans leur étude, le degré de dispersion a été évalué par des tests morphologiques, rhéologiques et thermiques. Les résultats morphologiques observés au microscope électronique à transmission (TEM) ont indiqué une dispersion optimale des composites à 0.2%-m de charge. Selon les auteurs, une dispersion uniforme contribue au déplacement de la transition vitreuse vers les hautes températures et à l'augmentation de la cristallinité. L'augmentation de la température de transition vitreuse est attribuée à la mobilité limitée des chaînes du polymère dans un composite présentant une bonne dispersion de la charge cellulosique. Dans le cas contraire avec formation d'agglomérats de charge cellulosique, l'interaction charge-charge est favorisée, les chaînes de polymère sont plus mobiles, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) diminue. Les bonnes performances mécaniques des composites à 0.2%-m de MFC sont liées à la formation d'une structure de réseau lié à une dispersion plus homogène avec ce taux de charge et les facteurs de forme des fibrilles utilisées.

Plusieurs auteurs ont signalé aussi l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques après l'ajout de fibres naturelles, MFC et CNC, ou même des particules lignocellulosiques dans une matrice polymère PBAT. Ferreira et al. [112] ont préparé des

composites à base de PBAT avec trois types de fibres naturelles lignocellulosiques par la méthode de mélange en milieu fondu. Ils ont observé que tous les composites ont un module d'élasticité supérieur à celui d'un polymère pur et cette amélioration dépend du type des fibres. La cristallinité et la rugosité des fibres dans les composites jouent aussi un rôle important dans le mécanisme de renforcement. Pinheiro et al. [113] ont préparé par la même procédure des composites à base de PBAT renforcés avec des fibres naturelles de munguba qui ont subi d'abord un traitement d'élimination des substances non cellulosiques puis une acétylation dans le but d'améliorer l'adhésion avec la matrice polymère. Les fibres ainsi obtenues sont rugueuses avec une cristallinité plus importante. Les composites élaborés à partir de ces fibres traitées présentent une amélioration du module par rapport au PBAT pur et par rapport aux composites renforcés par des fibres non traitées.

#### *IV.2.2. Effet de la modification chimique*

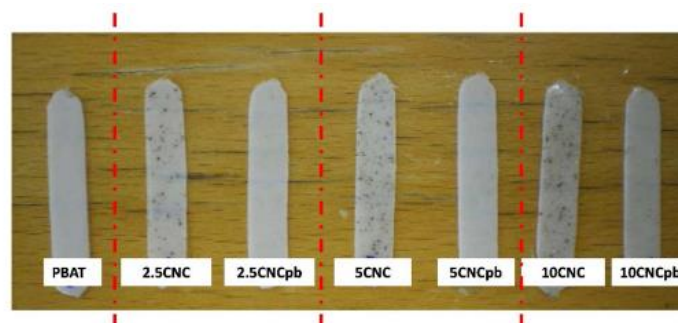
Malgré toutes les limitations de la technique du mélange à l'état fondu, elle reste la méthode la plus adaptée pour l'exploitation industrielle. La modification chimique des charges est une des solutions pour réduire ces limitations. Une modification chimique de la surface des charges naturelles peut limiter l'absorption d'eau et améliorer l'adhésion à la matrice, la dispersion, la cristallinité et les propriétés mécaniques du matériau [114, 115]. Plusieurs techniques permettent de modifier chimiquement la surface de la cellulose : l'oxydation, l'estérification, l'amidation, la carbamation, l'éthérification, la substitution nucléophile, etc...[116]. Elles peuvent être classées en trois groupes : modification lors de la synthèse, modification physico-chimique par adsorption et fonctionnalisation covalente à posteriori [117]. Zhang et al. [115] ont utilisé des techniques de mélange à l'état fondu pour produire des nanocomposites à base de PBAT et des CNC avec 0.5, 1, 1.5 et 2% en masse de CNC sulfonés modifiés par l'anhydride acétique. La modification de la surface conduit à une dispersion uniforme et une adhérence interfaciale plus forte entre les nanocristaux modifiés et le PBAT, améliorant par conséquent les propriétés mécaniques des nanocomposites. Morelli et al. [118] ont préparé des matériaux nanocomposites par la méthode de coulée de solvant à partir du PBAT et des CNC modifiés par l'isocyanate de 4-phényle-butyle à 5 et 10%-m de charge. L'amélioration des propriétés mécaniques est attribuée aux interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles phényles greffés sur les molécules des CNC et les cycles aromatiques des chaînes polymériques. L'analyse DSC montre que, ni la phase amorphe du PBAT ni sa cristallinité totale ne sont modifiées. Par contre, l'ajout des CNC modifiés a augmenté le module élastique de 120% et la résistance à la traction de 40%. L'analyse rhéologique a confirmé que le degré

de greffage contribue à la dispersion des CNC et à la formation d'un réseau. Reis et al. [119] ont étudié des systèmes composites à base de PBAT renforcés par des CNC modifiés par greffage avec de l'octadécyl isocyanate. Cette modification a permis d'éliminer les agglomérats (observables à l'œil nu sur les échantillons des nanocomposites avec les CNC non modifiés). Les mesures rhéologiques ont montré un changement des modules de conservation et de perte des nanocomposites par rapport au PBAT pur. Ces changements sont plus prononcés avec 3%-m de CNC modifiés et sont attribués à la bonne dispersion des nanocristaux de cellulose dans la matrice. L'ajout des CNC dispersés de manière homogène dans le polymère conduit à un transfert de contraintes efficace, augmentant les deux modules des nanocomposites [49]. Au-delà de 3%-m, des agglomérats apparaissent réduisant cet effet. L'ajout d'un compatibilisant qui interagit avec le PBAT hydrophobe et la cellulose hydrophile peut aussi être une solution. Moustafa et al. [120] ont élaboré par extrusion biphase des composites à base de PBAT plastifié avec du polyéthylène glycol (PEG), auquel ils ont ajouté une charge lignocellulosique issue du marc de café. Des observations de microscopie montrent que la section fracturée du PBAT / PEG est plus homogène que celle du PBAT pur. Alors que l'introduction des microparticules de la charge lignocellulosique (CLC) dans la matrice PBAT présentait une surface de fracture rugueuse avec des grandes cavités indiquant une mauvaise adhésion interfaciale, l'ajout de 15%-m de plastifiant aux composites PBAT/CLC a induit une meilleure dispersion de la charge et à l'élimination des cavités. Le plastifiant PEG a un effet de compatibilisant entre les particules de CLC hydrophiles et la matrice PBAT hydrophobe expliqué par la présence des groupes hydroxyle de la charge qui interagissent avec ceux du plastifiant PEG pour former des liaisons pendant le mélangeage à l'état fondu. L'ajout en excès du plastifiant peut néanmoins engendrer un effet négatif sur les propriétés mécaniques des composites, en particulier sur la résistance à la traction. Nagarajan et al. [121] ont élaboré par extrusion des biocomposites issus d'un mélange de deux polymères (PHBV/PBAT) renforcé par des fibres lignocellulosiques jusqu'à 40%-m. Une teneur excessive en charge diminue les propriétés mécaniques des composites et l'optimum est à 25%-m. Dans le but d'incorporer plus de fibres dans le mélange de polymère, du poly(diphénylméthane diisocyanate (pMDI) a été introduit. Avec cet agent compatibilisant, un taux de 30%-m de charge a pu être utilisé avec une amélioration des propriétés mécaniques à l'état solide et des modules à l'état fondu. Les résultats de spectroscopie infra-rouge (FTIR) suggèrent une interaction possible entre le mélange de polymère PHBV / PBAT et les fibres favorisée par le compatibilisant (formation d'uréthanes par réaction des isocyanates sur les hydroxyles). Les micrographies MEB ont également confirmé l'amélioration des interactions



interfaciales entre la matrice et les fibres dans les composites comptabilisés. Toutes ces observations suggèrent que la réaction de compatibilisation a eu lieu entre la matrice et la fibre comme cela a été supposé.

La modification chimique n'est pas toujours bénéfique pour les propriétés mécaniques des biocomposites, Morelli et al. [110] ont incorporé des CNC isolés par hydrolyse acide et modifiés avec de l'isocyanate de phényle-butyle dans une matrice de PBAT par extrusion à l'état fondu. Ils ont rapporté que les modules des nanocomposites avec des CNC modifiés étaient plus faibles que les modules avec la nanocellulose non modifiée à même taux de charge. L'ajout de 10%-m de CNC dans la matrice PBAT a augmenté le module de 55% alors que l'ajout de CNC greffés n'a augmenté le module que de 39%. Ils ont attribué ce résultat à une diminution de la cristallinité de la matrice. Toutefois malgré des propriétés mécaniques légèrement inférieures, les composites présentent une dispersion plus homogène et conservent la biodégradabilité de la matrice alors que les échantillons chargés de CNC non greffés présentaient des agglomérats et des porosités visibles à l'œil nu (Figure 16). La modification chimique des nanocristaux a également augmenté leur stabilité thermique de 20°C, augmentant ainsi les possibilités de traitement et d'applications. Morelli et al. [122] ont greffé par polymérisation in-situ des CNC avec un poly(glutarate de butylène) de faible poids moléculaire. Ce polymère aliphatique est formé d'unités constitutives similaires à celles du PBAT). Les CNC modifiés ont ensuite été incorporés dans la matrice PBAT par extrusion en milieu fondu. Le greffage a augmenté la stabilité thermique de la nano-cellulose de 20°C et a diminué son caractère hydrophile. L'incorporation de 10% en poids des CNC modifiés a augmenté le module d'élasticité du PBAT d'environ 50%, sans altérer sa ductilité et a augmenté son module de conservation d'environ 200%.



**Figure 1.16 :** Échantillons extrudés et thermo-pressés : matrice pure de PBAT et PBAT avec 2.5, 5.0 et 10.0% en masse de CNC non modifiés (échantillons 2.5CNC, 5CNC et 10CNC) et CNC modifiés (échantillons 2.5CNCpb, 5CNCpb, et 10CNCpb) [110].

*IV.2.3. Effet de l'orientation*

Pour les systèmes composites et colloïdaux, l'orientation des particules de charge et leur alignement dans le sens de l'écoulement peut conduire à la perturbation d'un éventuel réseau de charge. Ce réseau est censé améliorer les propriétés du matériau de façon isotrope par transfert des contraintes extérieures de la matrice vers le renfort dans toutes les directions. Par contre, l'orientation des charges dans les systèmes composites peut améliorer considérablement la résistance du matériau dans la direction d'orientation mais la diminuer dans la direction perpendiculaire. Reising et al. [124] ont étudié des films de nanocristaux de cellulose obtenus par la méthode d'évaporation de solvant et orientés en appliquant des cisaillements relativement élevés dans une direction privilégiée. Les films chargés avec des CNC très orientés présentaient les propriétés mécaniques les plus élevées dans la direction d'orientation ( $E=100-220$  GPa) comparé à la direction orthogonale ( $E=3-50$  GPa) et des films non cisailés donc non orientés ( $E=15$  GPa). Ils ont remarqué enfin que la densité des films avec des CNC orientés est plus importante. L'orientation des particules dans une matrice et leur alignement suivant le sens d'écoulement dépend de la nature des particules de charge et de leur facteur de forme. L'orientation dépend aussi de la viscosité de la matrice polymère dans le cas des systèmes composites et de la cinématique de l'écoulement.

Parmi les nombreuses études dédiées aux biocomposites à base de PBAT chargé par des renforts cellulosiques, très peu ont été consacrées à l'effet de l'orientation des charges dans la matrice. Mariano et al. [77] ont suivi l'évolution du module de conservation et du module de perte de composite à base de PBAT chargé par des CNC à fort facteur de forme (environ 50) en fonction de la fréquence. Un comportement visqueux du matériau sans module d'équilibre ou seuil est observé à basse fréquence, montrant qu'aucun réseau percolant de CNC n'a été formé dans les échantillons chargés, même à 3.6%-m de CNC, taux supérieur au seuil de percolation [76]. Ils considèrent, comme d'autres auteurs [123], qu'aucun réseau percolant de CNC ne peut se former pour les systèmes composites préparés par la technique de mélange à l'état fondu par extrusion ou par moulage par injection compte tenu des taux de cisaillement élevés générés par la technique du moulage par injection. Par contre, un recuit à 170 °C pendant 30 min provoque une réorganisation des nanocristaux, même si la viscosité du polymère limite le mouvement des nanoparticules, ce qui suggère qu'il est possible de modifier partiellement l'organisation des CNC générée lors du moulage.

#### *IV.2.4. Effet du facteur de forme de la charge cellulosique*

Le facteur de forme est un paramètre important qui a une grande influence sur les propriétés du matériau final. Il définit la surface spécifique de la charge cellulosique en contact avec la matrice qui agit à son tour sur la cristallisation du polymère. Mariano et al. [125] ont produit des CNC de différentes origines pour générer des CNC avec différents facteurs de forme (22, 39 et 50) et élaborer ensuite des nanocomposites à base de PBAT chargés au-delà du seuil de percolation. Le degré de cristallinité augmente lorsqu'on augmente le facteur de forme de la nanocharge, probablement en raison de l'effet nucléant des nanoparticules. De ce fait, l'augmentation du facteur de forme des CNC génère aussi des films moins transparents. Les auteurs ont calculé l'aire interfaciale développée dans 1 g de matériau composite pour des nanocharges bien dispersées et suggèrent que le facteur de forme des CNC possède un rôle prépondérant sur la surface interfaciale pour augmenter la cristallinité de la matrice.

#### *IV.2.5. Dispersions dans des mélanges PBAT/amidon*

Quelques études ont été consacrées à l'étude des systèmes composites à base de PBAT, d'amidon et de l'amidon thermoplastique (ATP), renforcés par la cellulose sous différentes formes [126-129]. Reis et al. [96] ont proposé une méthode pour disperser des agglomérats des CNC dans une matrice PBAT/amidon : la cellulose est tout d'abord dispersée dans l'eau à l'aide d'un mélangeur Ultra Turrax puis ajoutée à un mélange d'amidon et de glycérol pour élaborer à la fin des mélanges par extrusion en milieu fondu à 120°C. Les films obtenus sont homogènes et ne présentent ni agglomérats ni porosité. Ils attribuent ce résultat au fait que la cellulose dispersée est enrobée par l'amidon du fait de la similarité chimique des deux composants. Fourati et al. [131] ont reporté l'excellente compatibilité entre l'ATP et les MFC en étudiant des matériaux composites PBAT/MFC/ATP. Ils ont attribué l'amélioration du module d'Young de 126% suite à l'ajout de 8%-m de MFC, à la bonne dispersion de ce dernier dans la matrice polymère PBAT et aux bonnes propriétés mécaniques intrinsèques des MFC.

## **V. Conclusion**

Cette revue de la littérature nous a permis de faire une description générale de la thématique en faisant référence aux travaux effectués dans le domaine. Ce travail a mis en évidence les problématiques liées au contexte du projet. Les charges lignocellulosiques avec les différents types des renforts cellulosiques, microfibrilles de cellulose et nanocristaux de

cellulose, ont été présentés. Le problème de la compatibilité et de la dispersion dans les polyesters en général, et le PBAT en particulier, a été évoqué et les différents traitements de surface de la cellulose ou de l'utilité de l'ajout d'un compatibilisant en vue d'améliorer la dispersion ont été examinés. Enfin, l'effet du facteur de forme, de l'orientation et de d'un réseau de charges ont été également présentés.

De nombreux chercheurs ont étudié les MFC, les CNC et les charges lignocellulosiques dans des composites à base de PBAT séparément avec diverses conditions de traitement et teneurs en charges. Cela rend difficile la compréhension de l'effet spécifique d'une charge sur les propriétés de la matrice polymère sans comparaison avec les autres. Ce travail comparera dans une première partie l'effet des charges et leurs caractéristiques (forme, facteur de forme, cristallinité, composition...etc.) sur des biocomposites à base de PBAT en gardant les mêmes conditions de traitement et les mêmes teneurs en charge.

La dispersion reste une problématique majeure dans le cas des matériaux composites élaborés par la méthode de mélange à l'état fondu. Ce travail va s'intéresser dans une deuxième partie à tester différentes méthodes pour améliorer la dispersion des charges cellulosiques dans des composites à base de PBAT.

Dans ce travail, nous étudierons également l'effet de l'ajout de l'amidon (amidon thermoplastique ou sous forme granulaire) en tant que compatibilisant. Cela vise à compléter les recherches existantes qui ont étudié les composites cellulose/PBAT/amidon sans se concentrer sur l'effet compatibilisant probable de l'amidon compte tenu de sa similarité chimique avec la cellulose.

La présente étude vise finalement à comprendre l'influence du taux de cisaillement sur l'orientation dans des composites préparés à l'état fondu et à base de PBAT.

**Références bibliographiques**

1. Tsoumis G. Science and technology of wood: structure, properties, utilization. New York: Verlag Kessel, Van Nostrand Reinhold 1991; 115.
2. Kalia S, Kaith BS and Kaur I. (eds). Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology. Berlin: Springer Science & Business Media 2011.
3. Rong MZ, Zhang MQ, Liu Y, et al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology* 2001; 61: 1437-1447.
4. Aseer JR, Sankaranarayanan K, Jayabalan P, et al. Morphological, Physical, and Thermal Properties of Chemically Treated Banana Fiber. *Journal of Natural Fibers* 2013; 10: 365-380.
5. Reddy N and Yang Y. Properties and potential applications of natural cellulose fibers from cornhusks. *Green Chemistry* 2005; 7: 190-195.
6. Avérous L and Le Digabel F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. *Carbohydrate Polymers* 2006; 66: 480-493.
7. Gharbi A, Hassen RB and Boufi S. Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: The effect of silane treatment. *Industrial Crops and Products* 2014; 62: 491-498.
8. Essabir H, Bensalah MO, Rodrigue D, et al. Biocomposites based on Argan nut shell and a polymer matrix: Effect of filler content and coupling agent. *Carbohydrate Polymers* 2016; 143: 70-83.
9. Okutucu C, Duman G, Ucar S, et al. Production of fungicidal oil and activated carbon from pistachio shell. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2011; 91: 140-146.
10. Mohanty AK, Misra M and Drzal LT. (eds). *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. CRC Press 2005.
11. Ashori A and Nourbakhsh A. Bio-based composites from waste agricultural residues. *Waste Management* 2010; 30: 680-684
12. Le Digabel F and Avérous L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 2006; 66: 537-545.
13. Alam S and Khan GMA. Chemical Analysis of Okra Bast Fiber (*Abelmoschus esculentus*) and Its Physico-chemical Properties. *Journal of textile and apparel technology and management* 2007; 5: 9.
14. Thakur VK. *Lignocellulosic Polymer Composites: Processing, Characterization, and Properties*. John Wiley & Sons 2014.

15. Thakur VK, Kessler MR. Handbook of Composites from Renewable Materials, Functionalization. John Wiley & Sons; 2017.
16. Reddy N and Yang Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. Trends in Biotechnolog. 2005; 23: 22-27.
17. Yang Y and Reddy N. Natural Cellulosic Fiber Bundles from Cellulosic Sources and a Method for Making the Same. U.S. Patent Application 2007; No.11,675,982.
18. Reddy N and Yang Y. Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from cornstalks. Polymer 2005; 46: 5494-5500.
19. Bras J, Belgacem N and Missoum K. Process for manufacturing a fibrillated cellulose powder suitable for being dispersed in an aqueous medium. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office 2018; No. 9,969,815.
20. Cherhal F. Emulsions Stabilisées Par Des Nanocristaux de Cellulose : Élaboration et Propriétés Fonctionnelles. Doctoral dissertation, Nantes 2015.
21. Bayer EA, Chanzy H, Lamed R, et al. Cellulose, cellulases and cellulosomes. Current Opinion in Structural Biology 1998; 8: 548-557.
22. Thomas S, Paul SA, Pothan LA, et al. Natural Fibres: Structure, Properties and Applications. In: Kalia S, Kaith BS and Kaur I, (eds). Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology. Springer Science & Business Media 2011.
23. Revol JF, Bradford H, Giasson J, et al. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. International Journal of Biological Macromolecules 1992; 14: 170-172.
24. Ben Azouz K, Ramires EC, Van den Fonteyne W, et al. Simple Method for the Melt Extrusion of a Cellulose Nanocrystal Reinforced Hydrophobic Polymer. ACS Macro Lett. 2012; 1: 236-240.
25. Henrique MA, Flauzino Neto WP, Silvério HA, et al. Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids. Industrial Crops and Products. 2015; 76: 128-140.
26. Camarero Espinosa S, Kuhnt T, Foster EJ, et al. Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis. Biomacromolecules 2013; 14: 1223-1230.
27. Zhang PP, Tong DS, Lin CX, et al. Effects of acid treatments on bamboo cellulose nanocrystals. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 2014; 9: 686-695.

28. Araki J, Wada M, Kuga S, et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1998; 142: 75-82.
29. El Achaby M, Kassab Z, Barakat A, et al. Alfa fibers as viable sustainable source for cellulose nanocrystals extraction: Application for improving the tensile properties of biopolymer nanocomposite films. *Industrial Crops and Products* 2018; 112: 499-510.
30. Liu C, Li B, Du H, et al. Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods. *Carbohydrate Polymers* 2016; 151: 716-724.
31. Dong XM, Revol JF, Gray DG. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 1998; 5: 19-32.
32. Okahisa Y, Yoshida A, Miyaguchi S, et al. Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Composites Science and Technology* 2009; 69: 1958-1961.
33. Koga H, Saito T, Kitaoka T, et al. Transparent, Conductive, and Printable Composites Consisting of TEMPO-Oxidized Nanocellulose and Carbon Nanotube. *Biomacromolecules* 2013; 14: 1160-1165.
34. Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito AN, et al. Optically Transparent Nanofiber Paper. *Advanced Materials* 2009; 21: 1595-1598.
35. Wu W, Tassi NG, Zhu H, et al. Nanocellulose-based Translucent Diffuser for Optoelectronic Device Applications with Dramatic Improvement of Light Coupling. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015; 7: 26860-26864.
36. de Olyveira GM, Manzine Costa LM, Basmaji P, et al. Bacterial Nanocellulose for Medicine Regenerative. *J Nanotechnol Eng Med.* 2011; 2: 034001-8.
37. Cherian BM, Leão AL, Souza S. et al. Bacterial Nanocellulose for Medical Implants Bacterial nanocellulose for medical implants. In: *Advances in natural polymers* Springer, Berlin, Heidelberg 2013, 337-359.
38. Evelyn A, Astifanni TK, Ruth I, et al. Preparation of Nanocellulose-Alginate Nanocomposites for Chlorhexidine Digluconate Drug Carrier. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng* 2019; 547: 012046.
39. Abeer MM, Amin MCIM and Martin C. A review of bacterial cellulose-based drug delivery systems: their biochemistry, current approaches and future prospects. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 2014; 66: 1047-1061.

40. Kim JH, Shim BS, Kim HS, et al. Review of nanocellulose for sustainable future materials. *Int J of Precis Eng and Manuf-Green Tech* 2015; 2: 197-213.
41. Ruiz-Palomero C, Soriano ML and Valcárcel M. Gels based on nanocellulose with photosensitive ruthenium bipyridine moieties as sensors for silver nanoparticles in real samples. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2016; 229: 31-37.
42. Mu X and Gray DG. Formation of Chiral Nematic Films from Cellulose Nanocrystal Suspensions Is a Two-Stage Process. *Langmuir* 2014; 30: 9256-9260.
43. Santos MV, Tercjak A, Gutierrez J, et al. Optical sensor platform based on cellulose nanocrystals (CNC) – 4'-(hexyloxy)-4-biphenylcarbonitrile (HOBC) bi-phase nematic liquid crystal composite films. *Carbohydrate Polymers* 2017; 168: 346-355.
44. Sakurada I, Nukushina Y and Ito T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *Journal of Polymer Science* 1962; 57: 651-660.
45. Šturcová A, His I, Apperley DC, et al. Structural Details of Crystalline Cellulose from Higher Plants. *Biomacromolecules* 2004; 5: 1333-1339.
46. Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science* 2010; 35: 357-401.
47. Fiedler B, Gojny FH, Wichmann MHG, et al. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites Science and Technology* 2006; 66: 3115-3125.
48. Notley SM. Stretching and Solvency of Charged Cellulose Chains. *ACS Appl Mater Interfaces* 2009; 1: 1218-1223.
49. Avérous L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C* 2004; 44: 231-274.
50. Vroman I and Tighzert L. Biodegradable Polymers. *Materials* 2009; 2: 307-344.
51. Pérez S and Bertoft E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch/Stärke* 2010; 62: 389-420.
52. Oostergetel GT and van Bruggen EFJ. The crystalline domains in potato starch granules are arranged in a helical fashion. *Carbohydrate Polymers* 1993; 21: 7-12.
53. Sandhu KS, Singh N and Malhi NS. Physicochemical and thermal properties of starches separated from corn produced from crosses of two germ pools. *Food Chemistry* 2005; 89: 541-548.



54. Hermansson AM and Svegmarm K. Developments in the understanding of starch functionality. *Trends in Food Science & Technology* 1996; 7: 345-353.
55. Syahariza ZA, Sar S, Hasjim J, et al. The importance of amylose and amylopectin fine structures for starch digestibility in cooked rice grains. *Food Chemistry* 2013; 136: 742-749.
56. Li H, Prakash S, Nicholson TM, Fitzgerald MA, et al. The importance of amylose and amylopectin fine structure for textural properties of cooked rice grains. *Food Chemistry* 2016; 196: 702-711.
57. Rindlav-Westling A, Stading M, Hermansson AM, et al. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers* 1998; 36: 217-224.
58. M. Green M, Blankenhorn G and Hart H. Which Starch Fraction is WaterSoluble, Amylose or Amylopectin? *Journal of Chemical Education* 1975. 52/ 729.
59. Radosta S, Haberer M and Vorweg W. Molecular Characteristics of Amylose and Starch in Dimethyl Sulfoxide. *Biomacromolecules* 2001; 2: 970-978.
60. Espinosa-Solis V, Jane J lin, Bello-Perez LA. Physicochemical Characteristics of Starches from Unripe Fruits of Mango and Banana. *Starch - Stärke* 2009; 61: 291-299.
61. Sudesh K and Abe H, Doi Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science* 2000; 25: 1503-1555.
62. Nair LS and Laurencin CT. Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science* 2007; 32: 762-798.
63. Siparsky GL, Voorhees KJ, Dorgan JR, Schilling K. Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/ polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends. *Journal of environmental polymer degradation* 1997; 5: 125-136.
64. Terzopoulou ZN, Papageorgiou GZ, Papadopoulou E, et al. Green composites prepared from aliphatic polyesters and bast fibers. *Industrial Crops and Products* 2015; 68: 60-79.
65. Al-Itry R, Lamnawar K and Maazouz A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability* 2012; 97: 1898-1914.
66. Krishnaswamy RK and Sun X. Branched Aliphatic-Aromatic Polyester Blends. U.S. Patent Application 2012; No. 13/380,444.

67. Zhao L and Gan Z. Effect of copolymerized butylene terephthalate chains on polymorphism and enzymatic degradation of poly(butylene adipate). *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91: 2429-2436.
68. Saleh H ED M (ed). *Polyester*. Croatia: InTech 2012.
69. Signori F, Coltelli MB and Bronco S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polymer Degradation and Stability* 2009; 94: 74-82.
70. Fang Q and Hanna MA. Preparation and characterization of biodegradable copolyester–starch based foams. *Bioresource Technology* 2001; 78: 115-122.
71. Gu SY, Zhang K, Ren J, et al. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Carbohydrate Polymers* 2008; 74: 79-85.
72. Dacko P, Kowalczyk M, Janeczek H, et al. Physical Properties of the Biodegradable Polymer Compositions Containing Natural Polyesters and their Synthetic Analogues. *Macromolecular Symposia* 2006; 239: 209-216.
73. Oxley JG, Welsh DJA. On some percolation results of J. M. Hammersley. *Journal of Applied Probability* 1979; 16: 526-540.
74. Dalmas F. Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles: propriétés mécaniques et électriques. Doctoral dissertation, Grenoble 2005.
75. Gouyet JF. *Physique et structures fractales*. Paris : Masson 1992.
76. Favier V, Dendievel R, Canova G, et al. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *Acta Materialia* 1997; 45: 1557-1565.
77. Mariano M, El Kissi N, Dufresne A. Structural Reorganization of CNC in Injection-Molded CNC/PBAT Materials under Thermal Annealing. *Langmuir* 2016; 32: 10093-10103.
78. Dufresne A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2017; 29: 1-8.
79. Bondeson D, and Oksman K. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2007; 38: 2486-2492.
80. Abdulkhani A, Hosseinzadeh J, Ashori A, et al. Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. *Polymer Testing* 2014; 35: 73-79.

81. Suryanegara L, Okumura H, Nakagaito AN, et al. The synergetic effect of phenylphosphonic acid zinc and microfibrillated cellulose on the injection molding cycle time of PLA composites. *Cellulose* 2011; 18: 689-698.
82. Fortunati E, Luzi F, Puglia D, et al. Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant. *Industrial Crops and Products* 2015; 67: 439-447.
83. Robles E, Urruzola I, Labidi J, et al. Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites. *Industrial Crops and Products* 2015; 71: 44-53.
84. Jonoobi M, Harun J, Mathew AP, et al. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology* 2010; 70: 1742-1747.
85. Herrera N, Mathew AP and Oksman K. Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties. *Composites Science and Technology* 2015; 106: 149-155.
86. Petersson L, Kvien I and Oksman K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology* 2007; 67: 2535-2544.
87. Lin N, Huang J, Chang PR, et al. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). *Carbohydrate Polymers* 2011; 83: 1834-1842.
88. Oksman K, Mathew AP, Bondeson D, et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2006; 66: 2776-2784.
89. Nakagaito AN, Fujimura A, Sakai T, et al. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. *Composites Science and Technology* 2009; 69: 1293-1297.
90. Bondeson D and Oksman K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. *Composite Interfaces* 2007; 14: 617-630.
91. Mariano M, Kissi NE and Dufresne A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2014; 52: 791-806.
92. Fortunati E, Peltzer M, Armentano I, et al. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 2012; 90: 948-956.

93. Trifol J, Plackett D, Sillard C, et al. A comparison of partially acetylated nanocellulose, nanocrystalline cellulose, and nanoclay as fillers for high-performance polylactide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 2016; 133.
94. Goffin AL, Raquez JM, Duquesne E, et al. From Interfacial Ring-Opening Polymerization to Melt Processing of Cellulose Nanowhisker-Filled Polylactide-Based Nanocomposites. *Biomacromolecules* 2011; 12: 2456-2465.
95. Chen J, Wu D, Tam KC, et al. Effect of surface modification of cellulose nanocrystal on nonisothermal crystallization of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) composites. *Carbohydrate Polymers* 2017; 157: 1821-1829.
96. Ferreira FV, Cividanes LS, Gouveia RF, et al. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. *Polymer Engineering & Science* 2019; 59: E7-E15.
97. Gupta AK, Gupta VB, Peters RH, et al. The effect of addition of high-density polyethylene on the crystallization and mechanical properties of polypropylene and glass-fiber-reinforced polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* 1982; 27: 4669-4686.
98. Ferreira FV, Pinheiro IF, Gouveia RF, et al. Functionalized cellulose nanocrystals as reinforcement in biodegradable polymer nanocomposites. *Polymer Composites* 2018; 39: E9-E29.
99. Kasalixal GR, Goldel A, Potschke P, et al. Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion. *Polymer* 2011; 52: 1027-1036.
100. Olalla B, Carrot C, Fulchiron R, et al. Analysis of the influence of polymer viscosity on the dispersion of magnesium hydroxide in a polyolefin matrix. *Rheol Acta* 2012; 51: 235-247.
101. Socher R, Krause B, Boldt R, et al. Melt mixed nano composites of PA12 with MWNTs: Influence of MWNT and matrix properties on macrodispersion and electrical properties. *Composites Science and Technology* 2011; 71: 306-314.
102. Dufresne A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today* 2013; 16: 220-227.
103. Ferreira FV, Pinheiro IF, de Souza SF, et al. Polymer Composites Reinforced with Natural Fibers and Nanocellulose in the Automotive Industry: A Short Review. *Journal of Composites Science* 2019; 3: 51.

104. A. Dufresne. Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals: A Challenge. *International Polymer Processing* 2012; 27: 557-564
105. Tang W, Santare MH and Advani SG. Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films. *Carbon* 2003; 41: 2779-2785.
106. Oksman K, Aitomäki Y, Mathew AP, et al. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016; 83: 2-18.
107. Ferreira FV, Cividanes LDS, Brito FS, et al. Functionalization of Graphene and Applications. In: Ferreira FV, Cividanes LDS, Brito FS, et al., eds. *Functionalizing Graphene and Carbon Nanotubes: A Review*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Springer International Publishing 2016: 1-29.
108. Gardner DJ, Oporto GS, Mills R, Samir MASA. Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. *Journal of Adhesion Science and Technology* 2008; 22: 545-567.
109. Mokhothu TH, John MJ. Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 2015; 131: 337-354.
110. Morelli CL, Belgacem N, Bretas RES, Bras J. Melt extruded nanocomposites of polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with phenylbutyl isocyanate modified cellulose nanocrystals. *Journal of Applied Polymer Science* 2016; 133: 43678.
111. Mukherjee T, Czaka M, Kao N, Gupta RK, Choi HJ, Bhattacharya S. Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. *Carbohydrate Polymers* 2014; 102: 537-542.
112. Ferreira FV, Pinheiro IF, Mariano M, et al. Environmentally friendly polymer composites based on PBAT reinforced with natural fibers from the amazon forest. *Polymer Composites* 2019; 40: 3351-3360.
113. Pinheiro IF, Morales AR, Mei LH. Polymeric biocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) reinforced with natural Munguba fibers. *Cellulose* 2014; 21: 4381-4391.
114. Ferreira FV, Mariano M, Pinheiro IF, et al. Cellulose nanocrystal-based poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites covered with antimicrobial silver thin films. *Polymer Engineering & Science* 2019; 59: E356-E365.

115. Zhang X, Ma P, Zhang Y. Structure and properties of surface-acetylated cellulose nanocrystal/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. *Polym Bull* 2016; 73: 2073-2085.
116. Eyley S, Thielemans W. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale* 2014; 6: 7764-7779.
117. Moon RJ, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* 2011; 40: 3941-3994.
118. Morelli CL, Belgacem MN, Branciforti MC, Bretas RES, Crisci A, Bras J. Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable film properties through incorporation of functionalized cellulose nanocrystals. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016; 83: 80-88.
119. Pinheiro IF, Ferreira FV, Souza DHS, et al. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. *European Polymer Journal* 2017; 97: 356-365.
120. Moustafa H, Guizani C, Dufresne A. Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2017; 134: 44498.
121. Nagarajan V, Misra M, Mohanty AK. New engineered biocomposites from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends and switchgrass: Fabrication and performance evaluation. *Industrial Crops and Products* 2013; 42: 461-468.
122. Morelli CL, Belgacem MN, Branciforti MC, Salon MCB, Bras J, Bretas RES. Nanocomposites of PBAT and cellulose nanocrystals modified by in situ polymerization and melt extrusion. *Polymer Engineering & Science* 2016; 56: 1339-1348.
123. Reising AB, Moon RJ and Youngblood JP. Effect of particle Alignment on mechanical properties of neat cellulose nanocrystal films. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes* 2012; 2: 32-41.
124. Alloin F, D'Apréa A, Dufresne A, et al. Poly(oxyethylene) and ramie whiskers based nanocomposites: influence of processing: extrusion and casting/evaporation. *Cellulose* 2011; 18: 957-973.
125. Mariano M, Chirat C, Kissi NE, et al. Impact of cellulose nanocrystal aspect ratio on crystallization and reinforcement of poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2016; 54: 2284-2297.

126. Leal IL, da Silva Rosa YC, da Silva Penha J, et al. Development and application starch films: PBAT with additives for evaluating the shelf life of Tommy Atkins mango in the fresh-cut state. *Journal of Applied Polymer Science* 2019; 136: 48150.
127. López JP, Mutjé P, Carvalho AJF, Curvelo AAS, Gironès J. Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: Evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties. *Industrial Crops and Products* 2013; 44: 300-305.
128. da Silva JBA, Santana JS, de Almeida Lucas A, et al. PBAT/TPS-nanowhiskers blends preparation and application as food packaging. *Journal of Applied Polymer Science* 2019; 136: 47699.
129. Nunes MABS, Castro-Aguirre E, Auras RA, et al. Effect of Babassu Mesocarp Incorporation on the Biodegradation of a PBAT/TPS Blend. *Macromolecular Symposia* 2019; 383: 1800043.
130. Reis MO, Zanela J, Olivato J, et al. Microcrystalline Cellulose as Reinforcement in Thermoplastic Starch/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Films. *Journal of Polymers and the Environment* 2014; 22: 545-552.
131. Fourati Y, Tarrés Q, Delgado-Aguilar M, et al. Cellulose nanofibrils reinforced PBAT/TPS blends: Mechanical and rheological properties *International Journal of Biological Macromolecules* 2021; 183: 267-275.

**Chapitre 2 : Influence du facteur de forme et de la  
cristallinité de différentes micro et nanocharges  
cellulosiques sur les propriétés de composites à base  
de PBAT (article N°1)**





Le chapitre bibliographique précédent a montré la diversité des travaux traitant des composites utilisant des charges cellulosiques variées dans une grande variété de matrices polymères. Il nous a paru important de réaliser dans un premier temps un travail comparatif de composites utilisant la même matrice polyester biodégradable mais élaborés avec des renforts de caractéristiques très différentes.

Ce chapitre aborde donc la problématique de l'influence du facteur de forme et de la cristallinité de charges micro et nanométriques issues de la cellulose sur les propriétés de biocomposites polyester-charges élaborés en voie fondu. Les travaux visent à mieux comprendre l'effet de diverses charges cellulosiques ayant des tailles, facteurs de forme et taux de cristallinité variés, charges lignocellulosiques, microfibrilles de cellulose sous la forme aérogel MFC ou en poudre MFCp et nanocristaux de cellulose CNC, sur des composites à base du poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT). Le PBAT est un copolyester aliphatique aromatique totalement biodégradable. Les mélanges seront préparés en mélangeur à l'état fondu (à 150°C). Le polyester ainsi que charges cellulosiques qui seront utilisées dans la suite de ce travail de thèse y sont présentés et caractérisés. Les matériaux biocomposites obtenus ont été caractérisés par des essais de traction, des analyses mécaniques dynamiques dans le solide et à l'état fondu, et des observations microscopiques (MEB ou MET). Les résultats ont montré que les MFC permettent la création d'un réseau percolant grâce à leur facteur de forme élevé (30-100), et cela entraîne l'amélioration des propriétés mécaniques élastiques du polymère en augmentant le module d'Young de 100%. Par contre, les charges avec un facteur de forme inférieur conservent la ductilité du polymère tout en augmentant néanmoins un peu le module d'Young du composite résultant (de 37 % dans le cas de 10 % en masse de MFCp). La combinaison de la cristallinité élevée de la charge CNC avec un facteur de forme intermédiaire ou du faible facteur de forme de MFCp avec une cristallinité intermédiaire fait de ces deux types de charges les meilleures pour améliorer la rigidité du composite tout en conservant une certaine ductilité du polymère originel. Il s'avère par contre difficile d'obtenir une bonne dispersion des charges quel que soit leur type.



**Title: PBAT composites with cellulosic fillers: from nanocrystals to isometric particles, effect of aspect ratio**

Mariam Keskes<sup>(1,2)</sup>, Melinda Desse<sup>(1)</sup>, Mohamed Jaziri<sup>(2)</sup>, Christian Carrot<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Univ Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA Lyon, Université Jean Monnet, F-42023 SAINT-ETIENNE Cédex 2, France

<sup>(2)</sup> Laboratoire Electrochimie et Environnement, ENIS, Université de Sfax, Sfax 3038, Tunisie

***Abstract***

Weak mechanical properties of biodegradable polymers, such as poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT, has led to many research studies on adding cellulosic fillers to polyesters to develop composites with enhanced properties in order to make them suitable for more applications. This work aims at getting a better understanding of the effect of various cellulosic fillers with different sizes, aspect ratios, and contents on composites of PBAT. Melt mixing at 150°C was used for the preparation of biocomposites with micro or nano-fibrillated cellulose, cellulose nanocrystals, and lignocellulosic fillers. The resulting biocomposite materials were characterized by tensile tests, dynamic mechanical analysis in solid and in the melt, DSC and microscopic observation (SEM or TEM). Results indicated that composites reinforced with cellulose micro-fibrils, results in the creation of a percolating network owing to their high aspect ratio, and the improvement of the mechanical properties of the polymer by increasing the Young's modulus by 100%.

***Keywords:*** Cellulosic filler, polyester, composite, aspect ratio, crystallinity

## **1. Introduction**

Plastic is everywhere in human daily life. Its use in short term applications has created serious environmental issues because of their resistance to biodegradation. Biodegradable polymers can be used as a solution to this problem due to their ability to undergo natural decomposition process. However, these materials do not achieve the same mechanical properties as conventional ones, which make their possible applications very limited. Therefore, current studies focus on adding fillers to biodegradable polymers to develop composites with much better properties in order to make them suitable for more applications. For consistency of the sustainable approach, biodegradable fillers should also be considered.

Several biodegradable polymers, such as polyesters, have been extensively investigated for many short term applications [1-14]. Among these, poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) has received attention as matrix for biocomposites materials owing to its ductility, flexibility, biodegradability and easy processing. PBAT is an aliphatic-aromatic copolyester with variable mechanical properties depending on the polymerization and terephthalate content [15]. Commonly, PBAT presents a tensile strength of about 30-40 MPa and an elongation at break close to 700% [15, 16]. Ductility is especially desirable for films for agricultural and packaging applications [17] but its strength is insufficient to produce massive parts. The addition of natural fillers is a way to toughen the material without losing its biodegradability. However, the choice of the type of natural fillers is crucial, each filler having different characteristics that can lead to very different composite materials.

Natural fibers have attracted attention of researchers as reinforcements in biodegradable polymers due to their abundancy, low cost and density, biodegradability and comparable mechanical properties to synthetic fibers. Microfibrillated cellulose (MFC), cellulose nanocrystals (CNC), and lignocellulosic fillers (LCF) are the most commonly used fillers in bio-based polymers. They are derived from natural plant fibers. Many agricultural by-products, such as olive pomace, present the lignocellulosic character as well. Olive pomace results from the process of the extraction of olive oil. Actually, the Tunisian production of olive oil has reached an average of 150,000 tons per year and constitutes nearly 40% of the total agricultural exports of Tunisia [18]. This important production of olive oil leads to the accumulation of large quantities of by-products, either liquids (margin), or solids (olive pomace) leading to a serious environmental issue [19]. The awareness of these impacts has favored research of the valorization of these by-products considering their attractive features including low cost and wide availability [18, 19].

Natural fibers also present a lignocellulosic character since they are essentially composed of cellulose, hemicellulose and lignin which are the major constituents of any lignocellulosic element found in nature [20]. A specific chemical treatment at 80-90 °C consisting of alkali extraction and bleaching [21, 22] can be done on natural fibers to remove all constituents other than cellulose and thus obtain microfibrillated cellulose (MFC) that shows more interesting mechanical properties. Further acid hydrolysis treatment can be done on cellulose fibrils to remove the amorphous parts and to keep crystalline parts. This leads to cellulose nanocrystals (CNC) with high crystallinity (about 90% [23]) and modulus of 200 GPa [22, 24-25]. Several authors have reported the improvement of PBAT mechanical properties after the addition of MFCs, CNCs, or even lignocellulosic fillers. For example, Ferreira et al. [26] prepared PBAT based composites using three types of natural lignocellulosic fibers in the melt. They observed that all composites have a higher modulus than the neat polymer and that this improvement depends on the type of fibers used as reinforcement. Morelli et al. [27] noticed that the incorporation of CNCs in PBAT increased its Young's modulus. The same improvement was observed by Mukherjee et al. [28] by adding MFCs to PBAT polymer matrix.

Of course, improvements can only be obtained by optimizing the filler content to maximize the properties of the biocomposite material. In particular, above a critical filler content called the percolation threshold  $\Phi_p$ , a 3D network of interconnected fillers is created. This triggers a drastic change of the mechanical properties of the composite because the filler network is able to sustain the mechanical stresses. However, this requires preventing the formation of agglomerates which disrupt the network by decreasing the effective fraction of filler that participate to the network. Additionally, these agglomerates may act as defects that initiate crack propagation and rupture. This is likely to occur especially when composites are prepared in the melt. Morelli et al. [29] developed composites based on PBAT reinforced with 10%-wt cellulose nanocrystals (CNC) prepared either by solvent casting or in the melt by extrusion. The former composites exhibited a Young's modulus increased by 77% compared to the neat polymer while the improvement was significantly lower for the extruded composites (55%). This was attributed to the good dispersion of the CNCs in the matrix before the evaporation of the solvent. Currently, insufficient dispersion and formation of filler agglomerates during the processing is a major drawback of the melt mixing technique; however, it remains the easiest way and most widely known method to produce composites material from an industrial point of view. The percolation threshold also strongly depends on the aspect-ratio of the fillers and consequently, on the form and dimensions. At equivalent

volume fraction, composites reinforced with fillers having a higher aspect ratio (e.g rod-shape fillers) are more likely to achieve the percolation, and therefore, to increase the material stiffness. Aspect ratio also acts on the specific surface area of the filler and therefore on adhesion with the polymer matrix and accordingly, on the crystallization of the polymer. Mariano et al. [30] used CNCs with different aspect ratios (22, 39 and 50) to make nanocomposites based on PBAT with filler content beyond the percolation threshold. The degree of crystallinity of the polymer was found to increase when increasing the aspect ratio of the CNC filler, probably due to the nucleating effect of the nanoparticles on polymer chains.

Many researchers studied MFCs [28, 31], CNCs [15, 17, 32-35] and LCFs [26, 36-39] in PBAT based composites separately with various processing conditions and filler contents. This makes it difficult to understand the specific effect of a filler on the properties of the polymer matrix without comparison to the others. In this work, we planned to investigate the effect of fillers and their characteristics (shape, aspect ratio, crystallinity, composition...etc.) on PBAT based biocomposites keeping the same processing conditions and the same filler contents (5 and 10 %-wt).

## **2. Materials and methods**

### *2.1 Materials*

The polymer matrix used in this study is PBAT (Ecoflex®, BASF Germany) in pellet form with a solid density of 1.25-1.27 g/cm<sup>3</sup> and a melting temperature 119 °C; the proportions of each co-monomer are 44 mol-% of butylene terephthalate, 56 mol-% butylene adipate.

Lignocellulosic fillers (LCF), from natural origin, were purchased from SISI, Tunisia. Actually, this solid by-product results mostly from the extraction process of olive oil after treatment with hexane to recover the remaining oil, then drying to evaporate water and grinding into fine particles to obtain a powder (olive pomace). It is also mixed with other agricultural dried and grinded by-products such as date kernels, and almond shells. The resulting bulk density of LCF is 1.2 g/cm<sup>3</sup>.

Microfibrillated cellulose in airgel form (MFC) and in the powder form (MFCp) were purchased from INOFIB, France. They are referred to as enzymatic freeze-dried CNF and enzymatic spray-dried CNF by the producer according to their production method. CNF are obtained using the following treatments. At first, a gel is obtained by making an aqueous

suspension of cellulose sheets extracted from softwood pulp in water, passed in a grinder and then, through a high-pressure homogenizer in order to blow up the structure of the fiber and to obtain small filaments which constitute the micro or nanofibrils. Depending on the method of drying, airdgel or powder can be obtained [40].

Cellulose nanocrystals (CNC) were purchased from the University of Maine, USA. This nano-filler is obtained by an acid hydrolysis ( $H_2SO_4$ ) made on wood pulp. According to the producer, cellulose nanocrystals presents density of about  $1.5 \text{ g/cm}^3$  in the dry powder form, as well as a length and diameter of about 200 nm and 10 nm, respectively.

## *2.2 Composite preparation*

All composites were prepared in the melt using a PolyLab Haake<sup>TM</sup> OS Rheomix above the melting temperature of the polymer matrix ( $120^\circ\text{C}$ ) and under the degradation temperature of cellulosic and lignocellulosic components ( $200^\circ\text{C}$  [41]). The processing temperature was fixed at  $150^\circ\text{C}$ . Preliminary tests were done to determine the best processing conditions leading to the best mechanical properties of the composite materials. Rotation speed of 120 rpm, equivalent to a shear rate of  $60 \text{ s}^{-1}$ , and mixing time of 600 s were chosen.

The mix was then compression molded at  $150^\circ\text{C}$  and 100 bars during 3 to 5 minutes to obtain plates or films with various thicknesses depending on the intended characterization: 2 mm for mechanical and morphology analysis or 0.5 mm - 1 mm for rheological characterization.

## *2.3 Transmission electron microscopy – TEM*

TEM observation was performed on MFC, MFCp and CNC fillers to determine their dimensions and their aspect ratio. The cellulosic fillers (CNC/MFC/MFCp) were dispersed in water (1%-wt diluted three times). An ultrasound treatment was applied to separate the fibrils or the nanocrystals as much as possible. This was carried at  $60^\circ\text{C}$  with ultrasound energy input of about 160 kJ/kg of liquid during 10 minutes by intervals of 30s followed by 10s of cooling in an ice bath to avoid overheating

For TEM observation, a drop (10  $\mu\text{L}$ ) of the treated cellulose suspension was deposited onto a 200 mesh copper grid with a waiting time of 20 minutes to sediment the filler particles and then stained with a Uranylless (ready-to-use mix of lanthanides aqueous solution) for one minute to create a better contrast.



Hitachi H800 TEM was used at an accelerated voltage of 100 kV and under different magnifications. The obtained micrographs were processed using Image J software. A minimum of 5 images were observed, binarized and the aspect ratio of the filler ( $f = L/D$ ) was calculated by taking an average value of at least 20 values of lengths and diameters of the particles [42].

#### *2.4 Density measurements*

Aspect ratio and density were used to estimate the volume and weight fraction that are required to reach the theoretical percolation threshold according to the empirical law of Mariano et al. relating the volume percolation threshold with the shape factor,  $\Phi_p = 0.7/f$  [42, 43]. The weight percolation threshold was calculated from the volume percolation threshold and densities. Densities of CNC and LCF were given by the producer and MFC density was measured using a pycnometer.

#### *2.5 X-ray diffraction – XRD*

The crystallinity of cellulosic fillers (CNC-MFC-MFCp) was analyzed by X-ray diffraction (XRD) using D8A25 diffractometer from Bruker AXS with an X-ray tube ( $K_\alpha = 0.154$  nm) powered at 40 kV and 40 mA with settings for parallel beam. The angular step was fixed at  $0.05^\circ$  and the integration time at 3s/step. A rotation of 10 rpm was imposed. For this, samples were placed on a polymethacrylate support, having a 25 mm diameter cavity and a 1 mm depth. Due to their shape, it was not possible to obtain a perfectly flat surface for MFCs in the airgel form, therefore, for MFCp and CNC, acquisition was carried out on an oriented silicon support with 0.2 mm cavity. This sample holder allows avoiding the background resulting from the support in the case of weak absorbent samples. Crystallinity was calculated considering the area under the crystalline peaks corresponding to the crystalline phase in comparison with the total area corresponding to both amorphous and crystalline phases.

#### *2.6 Scanning electron microscopy – SEM*

The morphology of the composite samples was observed using a mini scanning electron microscope HIROX SH-4000 M in high vacuum operated at 15-20 kV. The specimens obtained before and after compression molding were frozen in liquid nitrogen, fractured and gold-coated by sputtering during 60-70s. SEM micrographs on powders (MFCp and LCF) were obtained by spraying a small quantity of the powder filler on a carbon tape; the samples are then gold-coated by sputtering during 60s.

### *2.7 Chemical analysis of the LCF*

The chemical composition of the LCF was determined by following common procedures [44-46] used to eliminate in each step one component. Thus, it was possible to evaluate the weight fraction of each lignocellulosic component. Three samples were examined and the average values are reported. The LCF was dried in a vacuum oven for 24h at 80°C. To remove fats and waxes, the dried powder was boiled in a mixture of toluene/ethanol (2:1 v/v) in a soxhlet apparatus at 60°C for 6 hours and then washed and filtered with ethanol and finally dried at 80°C for 24h. In order to remove pectins, LCFs were put in distilled water at 100°C for 1 hour and then in an aqueous solution of ammonium oxalate at 1% (m/v) heated under reflux at 85°C for 2 hours. To extract lignin, the pre-weighed samples were boiled for 2 hours with 0.7% (w/v) sodium chlorite solution at pH = 4. After that, the obtained product was mixed with 5% (w/v) sodium bisulphate solution for 45 min. After these steps, all the lignin was removed and the lignin and holocellulose (cellulose and hemicellulose) contents were calculated after drying and weighing the remaining sample quantity. To determine the contents of cellulose and hemicellulose, the isolated holocellulose was treated with an aq. NaOH solution 17.5% (w/v) for 60 min. The remaining product was then washed with distilled water and dried. The cellulose content corresponds to the mass of the dry residue.

### *2.8 Tensile tests*

Tensile tests were performed using a Shimadzu tensile device with specimens obtained by compression molding and cut to dumbbell shape according to ISO 527-2 standards (58 x 5 x 2 mm<sup>3</sup>). Specimens were dried under vacuum for 10 hours at 80°C to homogenize the crystallization history and to evacuate humidity. For each composition, at least 5 specimens were tested with 10 mm/min crosshead speed at room temperature.

### *2.9 Dynamical mechanical analysis – DMA*

The measurement of the variation of the dynamic modulus with temperature at constant frequency was performed using a dynamical mechanical thermal analyser Q800 (TA instruments) on films (0.1 to 0.3 mm thickness). Experiments were performed with the film under tension. A static pre-load force (0.1 N) was applied to the sample prior to the dynamic oscillation to prevent film buckling. During measurement, the instrument was programmed to maintain the static load at 140% of the force required to oscillate the sample. First, strain sweeps were made on each sample composition to determine the linear viscoelastic domain, and to define the composition dependent constant strain to be applied for further experiments.

A wide range of temperatures ( $-50^{\circ}\text{C}$  to  $+150^{\circ}\text{C}$ ) was investigated during temperature sweeps at a constant heating rate of  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  and oscillating frequency of  $1\text{ Hz}$  were used.

### 2.10 Shear rheology

Dynamic frequency sweep tests in the melt were conducted using ARES G2 Rheometer (TA instrument). The shear storage modulus  $G'$  and the shear loss modulus  $G''$  were measured as a function of angular frequency (between  $0.01$  and  $100\text{ rad/s}$ ) at  $150^{\circ}\text{C}$ , using parallel plates of  $25\text{ mm}$  of diameter and a gap between  $0.5$ - $1\text{ mm}$ . Dynamic strain sweep tests were conducted between  $0.01\%$  and  $100\%$  at two different angular frequency ( $1$  and  $100\text{ rad/s}$ ) in all samples to select the strain amplitude within the linear viscoelastic region of the material.

### 2.11 Differential scanning calorimetry – DSC

Differential scanning calorimetry of composite materials was done in replica in a TA Q 10 device. The samples were submitted to a cycle of heating, cooling and heating from  $-80^{\circ}\text{C}$  to  $180^{\circ}\text{C}$ , with heating and cooling rates of  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1 Characteristics of the fillers

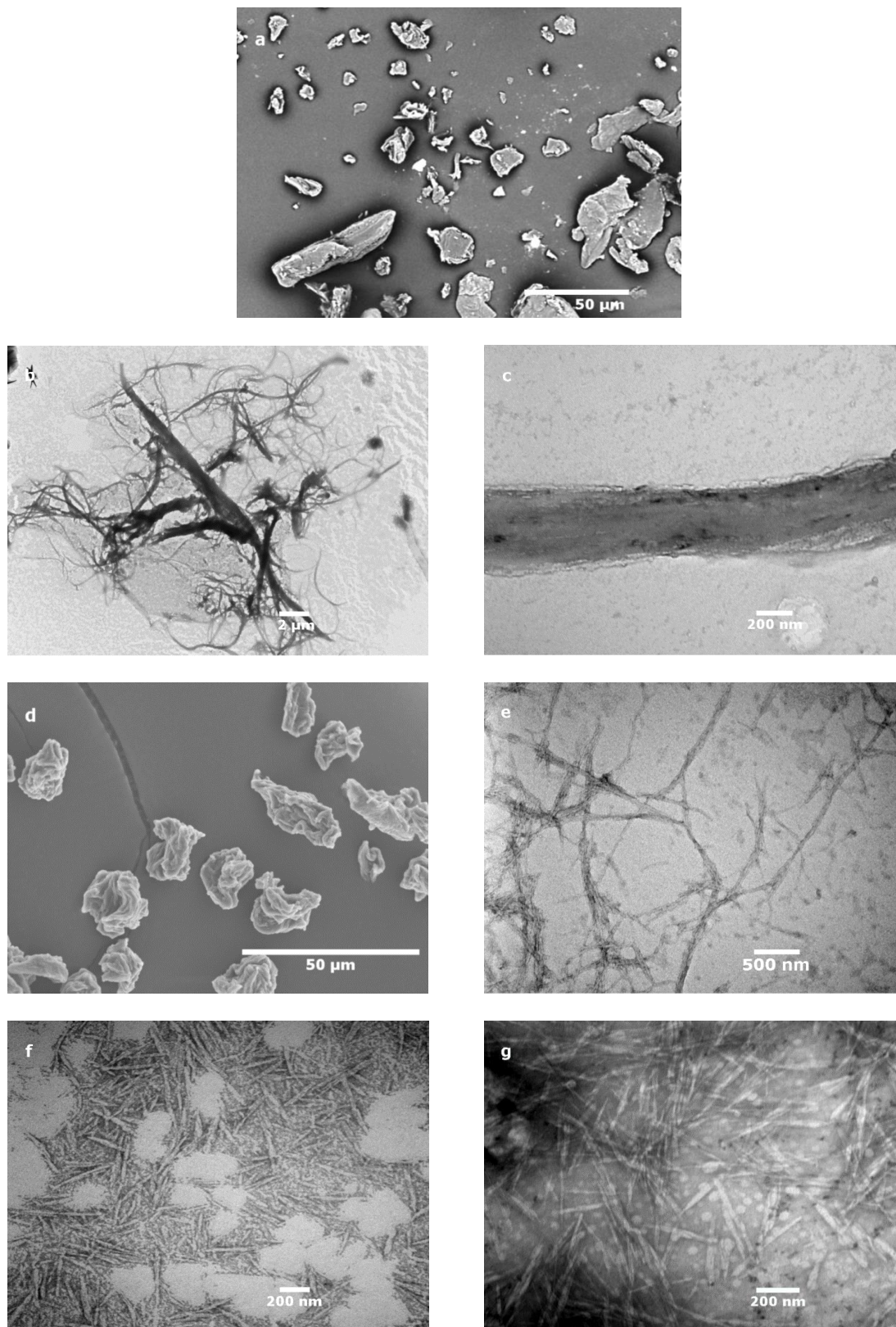
The chemical composition of the LCF is given in Table 1. It confirms the lignocellulosic character of the LCF resulting from agricultural by-products since it is mainly constituted of lignin, hemicellulose and cellulose with contents respectively equal to  $38$ ,  $23$  and  $25\%$ -wt.

*Table 1: Chemical composition of the lignocellulosic filler*

Component	Content (%-wt)
Lignin	38
Cellulose	25
Hemicellulose	23
Pectin	6
Waxes and greases	7
Ash	1

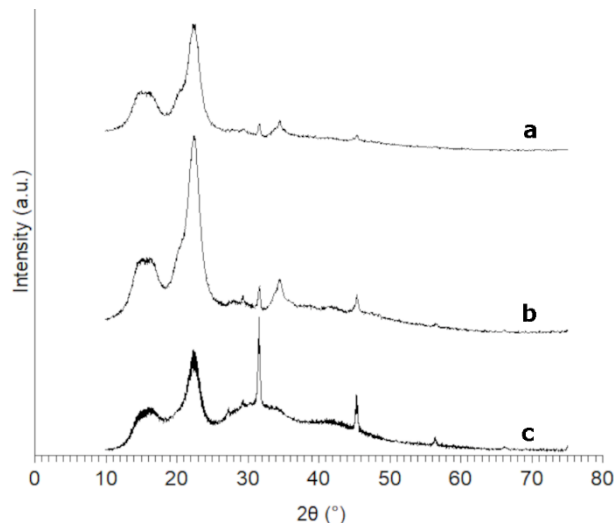
As shown in Figure 1a, SEM observation at 600x magnification of the LCF revealed individualized compact particles with irregular shapes and two main populations can be observed; the first one made of spherical nodules with relatively smaller particle size (5 – 20  $\mu\text{m}$ ), while the second one consists of elongated ovoid particles. The particle size distribution is quite broad due to the various origins of the LCF, with a number average particle diameter of about 70  $\mu\text{m}$ .

TEM observations of the MFCs in the airgel form are presented in Figure 1b) and they illustrate the form and the arrangement of MFCs with entangled long fibrils with variable dimensions. Figure 1c with a higher magnification reveals individualized fibrils. The diameter is in the range 50 - 400 nm and the length is of several micrometers (5 -15  $\mu\text{m}$ ). MFCs in the airgel form present high aspect ratio (30 – 100). If they could be well dispersed, a high aspect ratio filler might lead to a percolating network at low filler weight fraction in comparison to fillers with a lower aspect ratio. Figures 1d and 1e present respectively SEM and TEM observations of the MFCp before and after the ultrasound treatment. TEM picture (Figure 1e) after the ultrasound treatment seems to be quite similar to that of MFCs in the airgel form. Without the ultrasound treatment, MFCp appear as compact particles with low aspect-ratio (Figure 1d). TEM observations of the CNCs presented in Figures 1f and 1g reveal rod-like particles with a length and a diameter in the range 150 – 250 nm and 10 – 30 nm respectively. Despite the acid hydrolysis treatment that affects the length of the filler, CNCs can be considered as high aspect-ratio fillers (10 – 20) due to their rod-like shape.



**Figure II.1:** Microscopic observations of: lignocellulosic filler with SEM (a), sonicated suspensions of microfibrillated cellulose in airgel form MFC with TEM (b-c), SEM and TEM images of native (d) or sonicated (e) suspensions of microfibrillated cellulose in powder form MFCp, sonicated suspensions of cellulose nanocrystals CNC (f-g).

Fillers were characterized by XRD to determine and compare their crystallinity. The results are presented in Figure 2 and Table 2. They confirm the high crystallinity of CNCs, which reaches 90%. This result was expected since during the acid hydrolysis treatment of cellulose fibers, the amorphous parts are removed and only the crystalline parts are kept. Henrique et al. [47] studied the crystallinity of cellulose nanocrystals and proved that it depends on the acid treatment. In fact, increasing sulfuric acid concentration generates higher CNC crystallinity up to 85% [47]. MFCp and MFC presented lower crystallinities, 50% and 30% respectively. Peng et al. [48] demonstrated that the drying methods to obtain micro/nano-fibrillated cellulose or cellulose nanocrystals also affect the crystallinity: spray-dried products show higher crystallinity in comparison to other drying methods such as freeze-drying. This is consistent with the higher crystallinity of MFCp (spray-dried micro-fibrils) comparing to MFC in the airgel form (freeze-dried micro-fibrils).



**Figure II.2:** XRD pattern of (a) cellulose nanocrystals CNC, (b) microfibrillated cellulose in powder form MFCp, (c) microfibrillated cellulose in airgel form MFC.

The characteristics of the fillers are summarized in Table 2. Assuming that LCF and MFCp are constituted of perfectly spherical particles and according to other studies [57], the percolation threshold of spherical particles randomly distributed in a three-dimensional volume is 17%-v. Therefore, no percolation network can be established in the case of composites made with 5 and 10%-wt LCF and MFCp fillers. On the other hand, the percolation threshold of MFC filler in the airgel form is only about 2%-wt. If well dispersed, MFC are the best fillers that can lead to a percolating network at equivalent contents. However, crystallinity of the filler is also an important factor that can improve mechanical properties of the composites, due to the higher modulus of the filler.

**Table 2:** Characteristics of fillers (\* characteristic size for isometric particles)

Filler	MFC	CNC	MFCp	LCF
Diameter ( $\mu\text{m}$ )	0.05 – 0.4	0.01 – 0.03	20*	70*
Length ( $\mu\text{m}$ )	5 - 15	0.15 – 0.25		
Aspect-ratio	30 - 100	10 - 20	low aspect ratio	
Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.3	1.5	1.5	1.2
Volume percolation threshold	$0.015 \pm 0.005$	$0.05 \pm 0.02$	0.17 [57]	0.17 [57]
Weight percolation threshold	$0.02 \pm 0.01$	$0.07 \pm 0.02$	0.2	0.17
Crystallinity (%)	30	90	50	-

### 3.2 Mechanical properties of the composites with PBAT

Table 3 presents the mechanical properties measure in tensile tests: Young's modulus  $E$ , ultimate tensile strength  $\sigma_F$  and elongation at break  $\epsilon_B$ , of composites reinforced with 5 and 10%-wt of fillers. To study the influence of the filler's characteristics and filler contents on composite materials, the variation of the Young's modulus and specific energy at break with the filler content are presented in Figure 3a and 3b.

**Table 3:** Mechanical properties of neat PBAT and biocomposites at 23°C and 10 mm/min crosshead speed

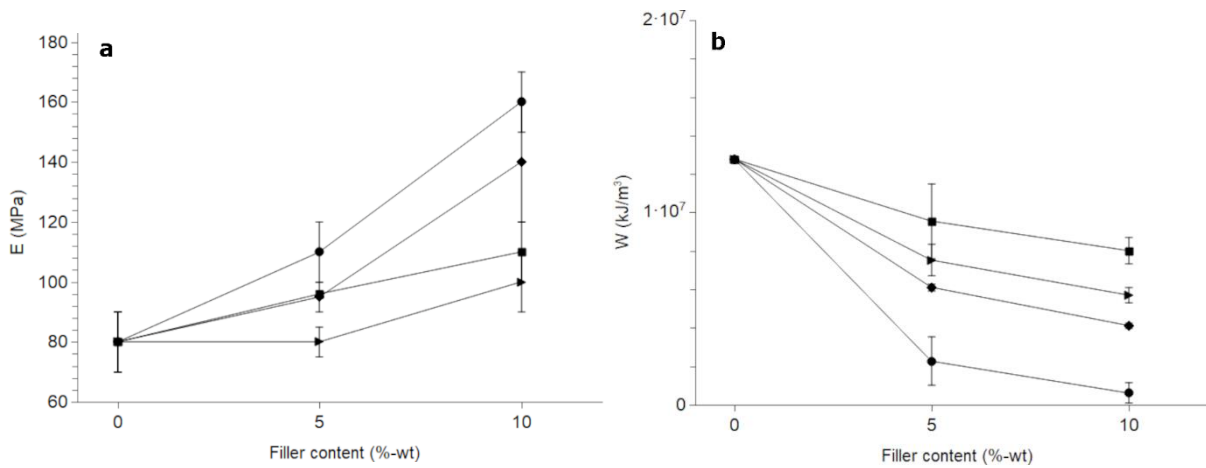
Type	Filler Content (%-wt)	E (MPa)	$\sigma_F$ (MPa)	$\epsilon_B$ (%)
	0	$80 \pm 10$	> 30 (not broken)	> 900 (not broken)
MFC	5	$110 \pm 10$	$11 \pm 2$	$270 \pm 130$
	10	$160 \pm 10$	$11 \pm 1$	$110 \pm 30$
MFCp	5	$96 \pm 1$	$21 \pm 2$	$680 \pm 70$
	10	$110 \pm 10$	$18 \pm 1$	$630 \pm 30$
CNC	5	$95 \pm 5$	$19 \pm 1$	$450 \pm 10$
	10	$140 \pm 20$	$13 \pm 1$	$380 \pm 40$
LCF	5	$80 \pm 5$	$19 \pm 2$	$550 \pm 60$
	10	$100 \pm 10$	$16 \pm 1$	$480 \pm 20$

The Young's modulus increased by 40% in the case of 5%-wt MFC reinforced composites and even doubled in the case of 10%-wt MFC reinforced composites comparing to the neat polymer, while this reinforcing effect does not exceed 20% for both 5%-wt MFCp and CNC reinforced composites and 75% for 10%-wt CNC reinforced composite. These results show that MFC is the best filler for increasing the stiffness of the composite material and confirm the importance of aspect ratio of the filler in improving the rigidity of the composite material. It is also worth noting that despite their high crystallinity and high modulus, CNC induced lower reinforcing effect compared to MFC. This result also confirms

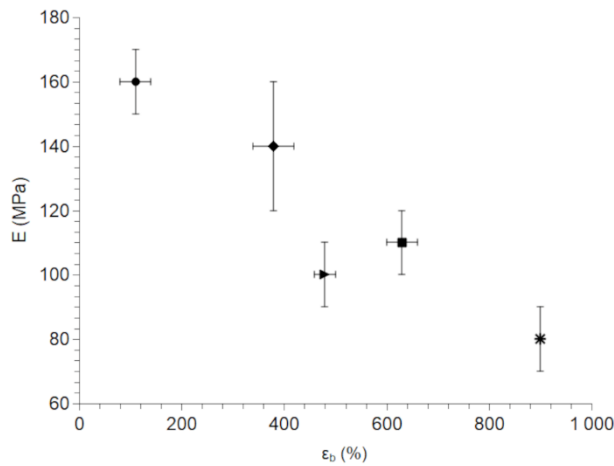
that the aspect-ratio of the filler is the dominant factor which affects the composite rigidity. At 5%-wt of filler, MFCp and CNC present similar reinforcement. But at 10%-wt, the Young's modulus increases by 75% in the case of 10%-wt CNC and only 40% in the case of 10%-wt MFCp. At 5%-wt, the formation of a percolating network is not possible for both these fillers, but at 10%-wt, the formation of the network is obtained for CNC fillers due to their relatively high aspect ratio; this 3-D network increases the rigidity of the material significantly.

Figure 3 shows the variation of the energy at break according to filler contents. Elongation at break of the composite materials at various filler contents is given in Table 3. Contrastingly to the Young's modulus, energy at break and elongation at break decrease according to filler content, thus indicating the loss of the ductility of the polymer matrix by the addition of fillers. This result can be explained by the formation of agglomerates of the filler in the matrix which will create regions of stress concentration causing premature break of the samples. However, the decrease of the ductility does not occur equally for all fillers. Composites made with 5%-wt MFC present the largest decrease in elongation at break from more than 900% for the neat polymer to  $270 \pm 130\%$  for 5%-wt MFC reinforced composite. In the case of composites reinforced with 5%-wt MFCp, it decreases only to 700 %. These results confirm the presence of large amounts of agglomerates in composites made with MFC in the airgel form. It seems that the agglomerate phenomenon is more likely to happen in the case of composites made with high aspect ratio filler. This can reasonably be asserted since the specific surface area is larger in this case, the number of interacting hydroxyl groups is also increased leading to more hydrogen bonding. However, this effect can hardly be distinguished from that of the percolating network of long fibrils. It can be concluded from the graph in Figure 4 presenting specifically the Young's modulus and the elongation at break, for all fillers at 10%-wt, that CNC and MFCp are the fillers that improve the rigidity of the polymer with maintaining reasonable ductility of the material.





**Figure II.3:** a) Young's modulus and (b) specific energy at break versus filler content for composites made with: MFC (●), MFCp (■), CNC (◆), LCF (▴).

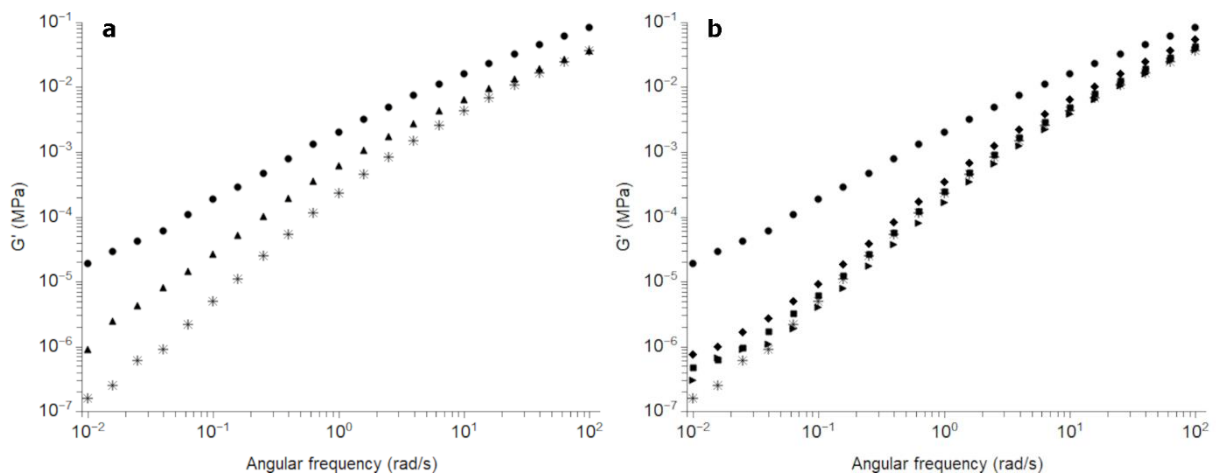


**Figure II.4:** Tensile modulus versus elongation at break for neat PBAT (\*) and composites made with 10%-wt: MFC (●), MFCp (■), CNC (◆), LCF (▴).

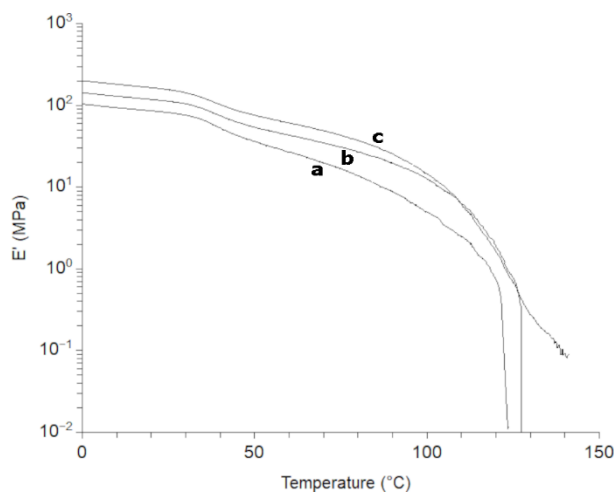
### 3.3 Rheological evidence of percolation

Dynamic mechanical experiments in the solid state and in the melt state were used to detect the formation of a percolated network of filler that could explain the origin of the increase of modulus and the decrease of elongation at break. Figure 5 presents the variation of the storage modulus with angular frequency of melts of composites containing 5 and 10%-wt MFC (Figure 5a) or composites reinforced with 10%-wt of filler (Figure 5b). Though the frequency range is too narrow to have a neat picture of the slow relaxation process, the start of a plateau of modulus can be observed at low frequencies for composite materials reinforced with 10%-wt MFC comparing to other fillers and to the composite material with only 5%-wt MFC. A hydrodynamic effect on modulus is also clearly visible on the whole frequency

domain with an increase of half a decade at high frequency. DMA results presented in Figure 6 showing temperature sweeps at constant frequency of the neat polymer and composites with 5 and 10%-wt MFC confirm the occurrence of a plateau above the melting temperature of PBAT (120°C) for the composite material made with 10%-wt MFC. Moreover, Figure 6 shows that neat PBAT film breaks exactly at the melting temperature while composites made with PBAT and 10%-wt MFC keep a low but finite modulus above the melting temperature. These results in both type of experiments, agree with other works in the literature [49-52], and indicate the formation of a percolating network for composites with 10%-wt MFC and the increase of the Young's modulus in tensile tests for this composite compared to others.



**Figure II.5:** Storage modulus versus angular frequency of neat PBAT (\*) and biocomposites in the melt at 150°C. a) composites with 5 (▲) and 10 %-wt MFC (●), b) composites with 10 %-wt of various filler: MFC (●), MFCp (■), CNC (◆) and LCF (►).

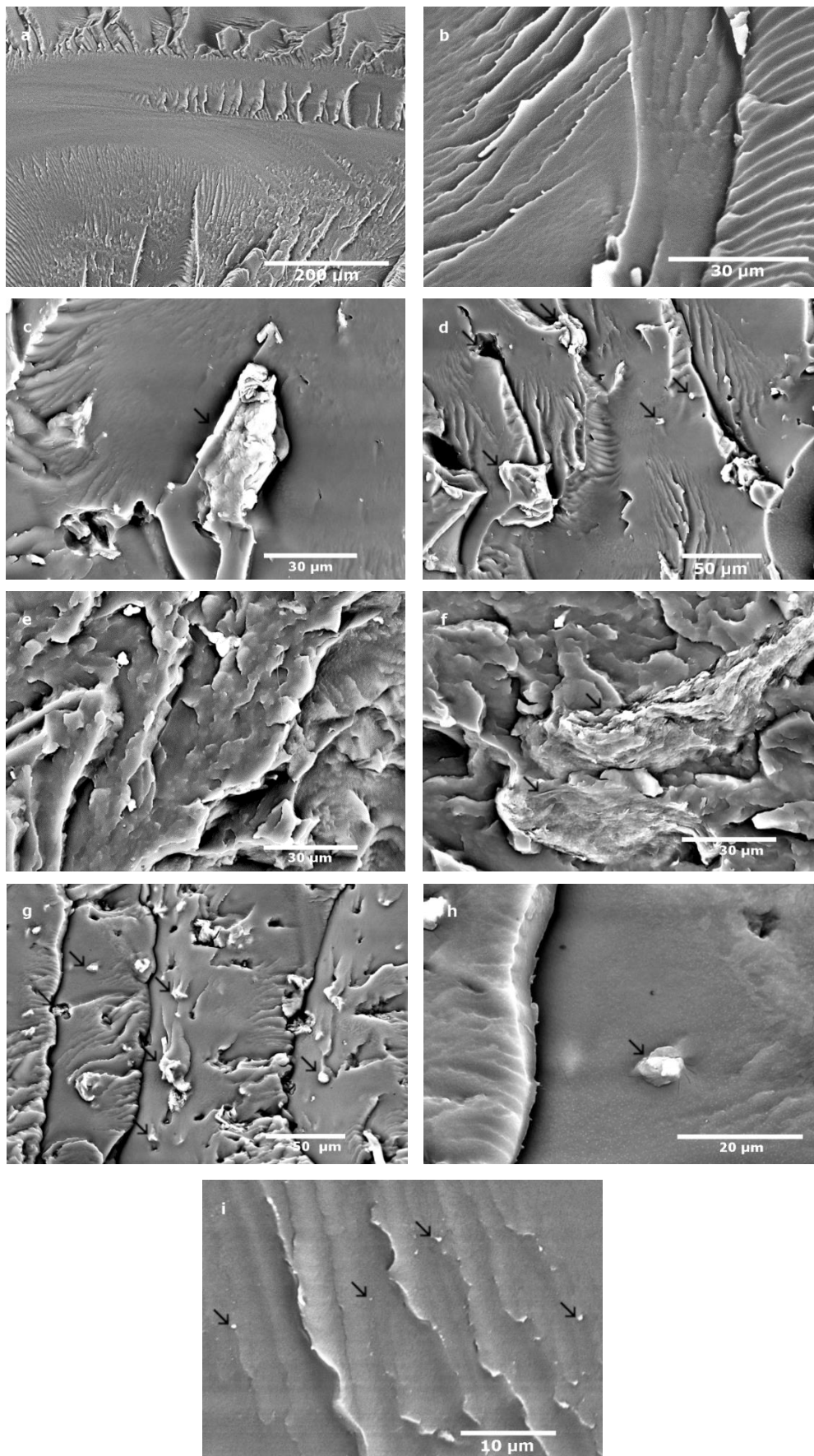


**Figure II.6:** Tensile storage modulus ( $E'$ ) for: a) neat PBAT, b) PBAT with 5%-wt MFC, c) PBAT with 10%-wt MFC.

### *3.4 Fracture patterns of the materials*

Figure 7 shows SEM micrographs of the fractured surface of the different composites and neat PBAT. The fractured surfaces of the neat polymer PBAT presented in Figure 7a and II.7b show a ductile fracture pattern that is consistent with the mechanical properties and especially the high elongation at break of the neat polymer. Composites reinforced with the LCF (Figure 7c and II.7d) generally show good dispersion with a distribution that appears to be uniform with the same trend regarding the adhesion, i.e., with few empty cavities mostly attributed to tearing during cryo-fracture. Despite the existence of voids at the periphery of the filler, the particles appear to be well held in the structure and are not torn off during the cryo-fracture. Therefore, some adhesion at the interface between the two phases is most likely established. Indeed, the hydrophilic polar character attributed to the presence of hydroxyl groups (-OH) located at the surface of the filler particles and, carbonyl from ester groups (-CO-OR) on the PBAT matrix chains, would be at the origin of strong interactions, such as hydrogen bonds between these two chemical groups.

However, hydroxyl groups on the surface of cellulosic fillers are also the origin of agglomerates [53]. SEM micrographs of the fractured surface of composites made with MFCs (Figure 7e and 7f) show agglomerates of the filler in the polymer. Two different zones can be distinguished in these micrographs: those concentrated with the cellulosic filler (MFC) and depleted zones, less concentrated or even unfilled. The presence of agglomerates explains the large loss of ductility of composites filled with MFC as demonstrated by tensile tests. Figure 7e presents SEM micrograph of composites made with CNC filler. SEM micrographs of composites made with MFCp (Figure 7g and 7d) show good dispersion of compact particles made of the micro or nano fibrils. Very few voids can be observed between particles and the polymer matrix indicating good adhesion between the polymer matrix and the filler. This result explains the relatively low loss of the ductility of composites made with MFCp comparing to composites made with other fillers. None of the CNCs were observable individually in these micrographs probably due to their nanometric dimensions. Nonetheless, CNC agglomerates appear as white dots in SEM micrographs (Figure 7i) as it was confirmed in other studies [54]. It is clear that the dispersion of the nanocrystals is not perfect because of the presence of agglomerates but a good distribution of the latter is notable.



**Figure II.7:** Microscopic observations of: (a, b) neat PBAT and composites made with (c, d) lignocellulosic filler LCF, (e, f) microfibrillated cellulose in airgel form MFC, (g, h) microfibrillated cellulose in powder form MFCp, (i) cellulose nanocrystals CNC.

### 3.5 Thermal and crystallinity properties

Table 4 presents the results from DSC analysis during cooling and heating after erasing the thermal history of the samples. The results included the melting temperatures ( $T_m$ ) and enthalpy ( $\Delta H_m$ ), the crystallization temperature ( $T_c$ ) and crystallization enthalpy ( $\Delta H_c$ ). This table is completed with Figure 8 showing thermograms recorded during the cooling of the neat polymer and composites with 10%-wt of each filler. The glass transition temperature ( $T_g$ ) remains unchanged at  $-31 \pm 1^\circ\text{C}$  and was not reported.

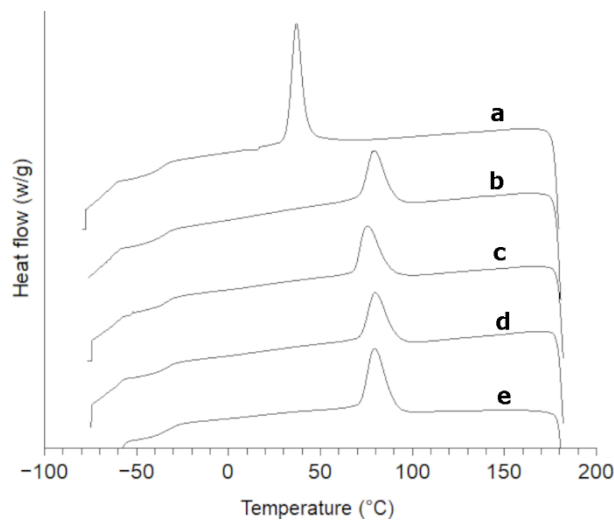
Figure 8 and crystallization temperatures in Table 9 show evidence that, during the cooling cycle, the crystallization phenomenon occurs at higher temperatures (between 70 and 80°C) for composites materials compared to the neat polymer (at  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ ). In addition, the increase in crystallization temperature with the filler content depends on the filler type, from  $71^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  for composites with 5%-wt MFC to  $78 \pm 1^\circ\text{C}$  °C for composites with 10%-wt MFC while it remains the same in the case of 5 and 10 %-wt MFCp fillers ( $73 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Higher crystallization temperatures indicate improved crystallization rate originating from a nucleation effect of the fillers. Similar results were frequently reported in the case of biocomposites based on polylactic acid and lignocellulosic filler [55].

**Table 4:** Thermal properties of neat PBAT and biocomposites.

Filler		$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
Type	Content (%-wt)				
	0	$121 \pm 1$	$20 \pm 2$	$37 \pm 1$	$18 \pm 2$
MFC	5	$126 \pm 1$	$10 \pm 1$	$71 \pm 1$	$14 \pm 2$
	10	$126 \pm 1$	$8 \pm 1$	$78 \pm 1$	$11 \pm 1$
MFCp	5	$125 \pm 1$	$11 \pm 1$	$73 \pm 1$	$14 \pm 1$
	10	$126 \pm 1$	$9 \pm 1$	$73 \pm 1$	$11 \pm 1$
CNC	5	$125 \pm 1$	$11 \pm 1$	$73 \pm 1$	$15 \pm 1$
	10	$126 \pm 1$	$9 \pm 1$	$77 \pm 1$	$11 \pm 1$
LCF	5	$127 \pm 1$	$11 \pm 1$	$76 \pm 1$	$16 \pm 1$
	10	$127 \pm 1$	$10 \pm 1$	$77 \pm 1$	$14 \pm 1$

The crystallization and the melting enthalpy of the biocomposites are lower than those of the neat polymer. The melting enthalpy of the polymer phase decreases from 20 J/g for the neat polymer to  $10.5 \pm 0.5$  J/g in composites reinforced with 5%-wt of the MFC filler and furthermore to  $9 \pm 1$  J/g with 10%-wt. No significant difference was noticed in the

crystallization and melting enthalpies for all composite materials except for the crystallization enthalpy of composites made with 10%-wt of the LCF ( $14 \pm 1$  J/g) which remain higher than those with the other fillers ( $11 \pm 1$  J/g). This result can be related to the nucleation effect as it was reported for CNC in PLA [56]. An increase in the specific area in contact with the PBAT matrix such as that induced by small particles increases the number of crystallization nuclei and the rate of nucleation. However, impingement of spherulites growth happens very soon during the crystallization and affects their final size. A large number of spherulites per unit volume results in an increase of the volume of the spherulite boundaries and, therefore, in a higher relative amount of the amorphous phase. LCF particles being larger compared to other filler, they present the lowest specific surface in contact with the polymer matrix and as a result, lower defects and higher crystallinity. However, the crystallization and the melting enthalpies are not equal suggesting that crystallization and melting may occur in different polymorphs as it was reported for PLA matrix in other work [58].



**Figure II.8:** DSC thermograms of (a) neat PBAT, and composites made with (b) 10%-wt MFC, (c) 10%-wt MFCp, (d) 10%-wt CNC, (e) 10%-wt LCF.

#### 4. Conclusion

This work aimed at understanding the effect of various cellulosic fillers with different aspect ratios (large lignocellulosic fillers, micro or nano-fibrillated cellulose in the airgel and in the powder form, cellulose nanocrystals) on the mechanical properties of composites with PBAT as polymer matrix. Production of isotropic and homogeneous biodegradable composites by melt blending for different applications such as packaging was targeted. The fillers were carefully characterized regarding their crystallinity using DRX analysis and their sizes and aspect ratio. Percolation thresholds of fillers with high aspect ratios were

calculated. CNC filler presented the highest crystallinity of 90% and MFC presented the highest aspect ratio (30 - 100) and as a result, the lowest weight percolation threshold (2%-wt).

The characterization of the resulting biocomposites revealed the strong nucleating effect of all fillers. Dynamic mechanical analysis in solid and in the melt confirmed the formation of a percolating network for composites made with MFC filler. Despite the higher crystallinity of the CNC filler, composites made with the MFC filler had the highest Young's modulus for equal filler contents due to the formation of this percolating network. Though crystallinity of the filler is an important factor because of the higher modulus of the highly crystalline fibers, this study confirms that the aspect ratio is the dominant factor. Better stiffness is obtained using fillers with large aspect ratio in composites with PBAT, owing to the effect of the network of interconnected fillers that ensures optimal transmission of mechanical stresses from the matrix to the filler. However, ductility was strongly decreased by adding MFC fillers. On the other side, fillers with low aspect ratio keep the ductility of the polymer while slightly increasing the Young's modulus of the resulting composite (by 25% in the case of 10%-wt of lignocellulosic filler). Combination of either the high crystallinity of CNC filler with an intermediate aspect ratio or the low aspect ratio of MFC in powder form (MFCp) with an intermediate crystallinity make these two kinds of fillers the best candidates to improve the stiffness of the composite while keeping reasonable ductility. LCF showed the lowest reinforcing effect since it has low aspect ratio and low crystallinity.

The effect of dispersion strongly affects the reinforcing properties. Even though the predicted percolation threshold of MFC fillers is 2%-wt, percolating network can hardly be observed at 5%-wt. Microscopic micrographs show bad dispersion of the filler that impair the final properties of the material since no percolating network can be created. Future work will be carried out to improve the dispersion including chemical modification of the surface of the cellulosic filler.

### **Acknowledgments**

This work is carried out in part under the mobidoc scheme, funded by the EU through the EMORI program and managed by the ANPR, in part by the action Eiffel scholarship of excellence. The authors express their gratitude to Nora Mallouk for TEM observations.

### References

1. Ikada Y, Tsuji H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol Rapid Commun* 2000; 21: 117–132.
2. Amass W, Amass A, Tighe B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polym Int* 1998; 47: 89–144.
3. Seyednejad H, Ghassemi AH, van Nostrum CF, Vermonden T, Hennink WE. Functional aliphatic polyesters for biomedical and pharmaceutical applications. *J Control. Release* 2011, 152: 168–176.
4. Brannigan RP, Dove AP. Synthesis, properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates. *Biomater Sci* 2017; 5: 9–21.
5. Albertsson AC, Varma IK. Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications, *Biomacromolecules* 2003; 4: 1466-1486.
6. Hoskins JN, Grayson SM. Cyclic polyesters: synthetic approaches and potential applications. *Polym Chem* 2011; 2: 289–299.
7. Hong S, Min KD, Nam BU, Park OO. High molecular weight bio furan-based copolyesters for food packaging applications: synthesis, characterization and solid-state polymerization. *Green Chem* 2016; 18: 5142–5150.
8. Marcos B, Sárraga C, Castellari M, Kappen F, Schennink G, Arnau J. Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing  $\alpha$ -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications. *Food Packag Shelf Life* 2014; 1: 140–150.
9. Sangroniz A, Sangroniz L, Gonzalez A, Santamaria A, del Rio J, Iriarte M, Etxeberri A. Improving the barrier properties of a biodegradable polyester for packaging applications. *Eur Polym J* 2019; 115: 76–85.
10. Rabnawaz M, Wyman I, Auras R, Cheng S. A roadmap towards green packaging: the current status and future outlook for polyesters in the packaging industry. *Green Chem* 2017; 19: 4737–4753.
11. Kasmi N, Papageorgiou GZ, Achilias DS, Bikiaris DN. Solid-State Polymerization of Poly(Ethylene Furanoate) Biobased Polyester II: An Efficient and Facile Method to



- Synthesize High Molecular Weight Polyester Appropriate for Food Packaging Applications. *Polymers* 2018; 10: 471.
12. Vannini M, Marchese P, Celli A, Lorenzetti C. Fully biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) for packaging applications: excellent barrier properties as a function of crystallinity. *Green Chem* 2015; 17: 4162–4166.
  13. Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends Food Sci Technol* 2007; 18: 84–95.
  14. Muthuraj R, Misra M, Mohanty AK. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *J Appl Polym Sci* 2018; 135: 45726.
  15. Ferreira FV, Cividanes LS, Gouveia RF, Lona LMF. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. *Polym Eng Sci* 2019; 59: E7-E15.
  16. Nagarajan V, Misra M, Mohanty AK. New engineered biocomposites from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends and switchgrass: Fabrication and performance evaluation. *Ind Crops Prod* 2013; 42: 461–468.
  17. Pinheiro IF, Ferreira FV, Souza DHS, Gouveia RF, Lona LMF, Morales AR, Mei LHI. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. *Eur Polym J* 2017; 97: 356–365.
  18. Hadj-Taieb N, Grati N, Ayadi M, Attia I, Bensalem H, Gargouri A. Optimisation of olive oil extraction and minor compounds content of Tunisian olive oil using enzymatic formulations during malaxation. *Biochem Eng J* 2012; 62: 79–85.
  19. Stasinakis AS, Elia I, Petalas AV, Halvadakis CP. Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace. *J Hazard Mater* 2008; 160: 408–413.
  20. Aseer JR, Sankaranarayanan K, Jayabalan P, Natarajan R, Dasan KP. Morphological, Physical, and Thermal Properties of Chemically Treated Banana Fiber. *J Nat Fibers* 2013; 10: 365–380.
  21. Morelli CL, Marconcini JM, Pereira FV, Bretas RES, Branciforti MC. Extraction and Characterization of Cellulose Nanowhiskers from Balsa Wood. *Macromol Symp* 2012; 319: 191–195.
  22. Mariano M, El Kissi N, Dufresne A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *J Polym Sci B Polym Phys*. 2014; 52: 791–806.

23. Gong J, Li J, Xu J, Xiang Z, Mo L. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Adv* 2017; 7: 33486–33493.
24. Diddens I, Murphy B, Krisch M, Müller M. Anisotropic Elastic Properties of Cellulose Measured Using Inelastic X-ray Scattering. *Macromolecules* 2008; 41: 9755–9759.
25. Yu HY, Qin ZY, Liu YN, Chen L, Liu N, Zhou Z. Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals. *Carbohydr Polym* 2012; 89: 971–978.
26. Ferreira FV, Pinheiro IF, Mariano M, Cividanes LS, Costa JC, Nascimento NR, Lona L M. Environmentally friendly polymer composites based on PBAT reinforced with natural fibers from the amazon forest. *Polym Compos* 2019; 40: 3351–3360.
27. Morelli CL, Belgacem MN, Branciforti MC, Bretas RE, Crisci A, Bras J. Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable film properties through incorporation of functionalized cellulose nanocrystals. *Compos Part A Applied Sci Manuf* 2016; 83: 80–88.
28. Mukherjee T, Czaka M, Kao N, Gupta RK, Choi HJ, Bhattacharya S. Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. *Carbohydr Polym* 2014; 102: 537–542.
29. Morelli CL, Belgacem N, Bretas RE, Bras J. Melt extruded nanocomposites of polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with phenylbutyl isocyanate modified cellulose nanocrystals, *J Appl Polym Sci* 2016; 133: 43678.
30. Mariano M, Chirat C, El Kissi N, Dufresne A. Impact of cellulose nanocrystal aspect ratio on crystallization and reinforcement of poly(butylene adipate-co-terephthalate). *J Polym Sci B Polym Phys* 2016; 54: 2284–2297.
31. Pinheiro IF, Morales AR, Mei LH. Polymeric biocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) reinforced with natural Munguba fibers. *Cellulose* 2014; 21: 4381–4391.
32. Mariano M, Chirat C, El Kissi N, Dufresne A. Impact of cellulose nanocrystal aspect ratio on crystallization and reinforcement of poly(butylene adipate-co-terephthalate). *J Polym Sci B Polym Phys* 2016; 54: 2284-2297.
33. Ferreira FV, Mariano M, Pinheiro, IF, Cazalini, EM, Souza DH, Lepesqueur LS, Lona, LM. Cellulose nanocrystal-based poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites covered with antimicrobial silver thin films. *Polym Eng Sci* 2019; 59: E356-E365.

34. Morelli CL, Belgacem MN, Branciforti MC, Salon MCB, Bras J, Bretas RE. Nanocomposites of PBAT and cellulose nanocrystals modified by in situ polymerization and melt extrusion. *Polym Eng Sci* 2016; 56: 1339-1348.
35. Zhang X, Ma P, Zhang Y. Structure and properties of surface-acetylated cellulose nanocrystal/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. *Polym. Bull* 2016; 73: 2073–2085.
36. Moustafa H, Guizani C, Dufresne A. Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. *J Appl Polym Sci* 2017; 134: 44498.
37. Le Digabel FL, Boquillon N, Dole P, Monties B, Averous L. Properties of thermoplastic composites based on wheat-straw lignocellulosic fillers. *J Appl Polym Sci* 2004; 93: 428–436.
38. Le Digabel FL, Avérous L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydr Polym* 2006; 66: 537-545.
39. Moustafa H, Guizani C, Dupont C, Martin V, Jeguirim M, Dufresne A. Utilization of Torrefied Coffee Grounds as Reinforcing Agent To Produce High-Quality Biodegradable PBAT Composites for Food Packaging Applications. *ACS Sustain Chem Eng* 2017; 5: 1906–1916.
40. Missoum K, Belgacem MN, Bras J. Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. *Materials* 2013; 6: 1745-1766.
41. Brígida AIS, Calado VMA, Gonçalves LRB, Coelho MAZ. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. *Carbohydr Polym* 2010; 79: 832–838.
42. Favier V, Dendievel R, Canova G, Cavaille JY, Gilormini P. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *Acta Mater* 1997; 45: 1557–1565.
43. Mariano M, El Kissi N, Dufresne A. Structural Reorganization of CNC in Injection-Molded CNC/PBAT Materials under Thermal Annealing. *Langmuir* 2016; 32: 10093–10103.
44. Jayaramudu J, Maity A, Sadiku ER, Guduri BR, Rajulu AV, Ramana CV, Li R. Structure and properties of new natural cellulose fabrics from *Cordia dichotoma*. *Carbohydr Polym* 2011; 86: 1623–1629.
45. Sucharipa R. Protipectin and some other constituents of lemon peel. *J Am Chem Soc* 1924; 46: 145-156.

46. Naghmouchi I, Espinach FX, Mutjé P, Boufi S. Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties, *Mater Des* 2015; 65: 454–461.
47. Henrique MA, Neto WPF, Silvério HA, Martins D F, Gurgel, LVA, da Silva Barud, H. Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids. *Ind Crops Prod* 2015; 76: 128–140.
48. Peng Y, Gardner DJ, Han Y, Kiziltas A, Cai Z, Tshabalala MA. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose* 2013; 20: 2379–2392.
49. Lee KM, Knight PT, Chung T, Mather PT. Polycaprolactone–POSS Chemical/Physical Double Networks. *Macromolecules* 2008; 41: 4730–4738.
50. Lin S, Li B, Chen T, Yu W, Wang X. Mechanical reinforcement in poly(propylene carbonate) nanocomposites using double percolation networks by dual volume exclusions. *Compos Sci Technol* 2018; 167: 364–370.
51. Samir MASA, Alloin F, Sanchez JY, Dufresne A. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). *Polymer* 2004; 45: 4149-4157.
52. Reddy MM, Misra M, Mohanty AK. Biodegradable Blends from Corn Gluten Meal and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): Studies on the Influence of Plasticization and Deconstructurization on Rheology, Tensile Properties and Interfacial Interactions. *J Polym Environ* 2014; 22: 167–175.
53. Ferreira FV, Pinheiro IF, Gouveia RF, Thim GP, Lona LMF. Functionalized cellulose nanocrystals as reinforcement in biodegradable polymer nanocomposites. *Polym Compos* 2018; 39: E9-E29.
54. Heshmati V, Kamal MR, Favis BD. Cellulose nanocrystal in poly(lactic acid)/polyamide11 blends: Preparation, morphology and co-continuity. *Eur Polym J* 2012; 98: 11-20.
55. Chun KS, Husseinsyah S, Osman H. Mechanical and thermal properties of coconut shell powder filled polylactic acid biocomposites: effects of the filler content and silane coupling agent. *J Polym Res* 2012; 19: 9859.
56. Vestena M, Gross IP, Müller CM, Pires AT. Nanocomposite of Poly(Lactic Acid)/Cellulose Nanocrystals: Effect of CNC Content on the Polymer Crystallization Kinetics. *J Braz Chem Soc* 2016; 27: 905–911.

57. McQueen DH, Jäger KM, ková MP. Multiple threshold percolation in polymer/filler composites. *J Phys D Appl Phys* 2004; 37: 2160–2169.
58. Běhálek L, Borůvka M, Brdlík P, Habr J, Lenfeld P, Kroisová D, Novák J. Thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of biocomposites based on poly(lactic acid), rice husks and cellulose fibres. *J Therm Anal Calorim* 2020; 142: 629–649.

**Chapitre 3 : Effet de l'oxydation au périodate, du traitement au tert-butanol et de l'ajout d'amidon dans l'amélioration de la dispersion à l'état fondu des charges cellulosiques dans le PBAT (article N°2)**



Le chapitre précédent a montré les limites à l'amélioration des propriétés fonctionnelles (entre autres mécaniques) des composites PBAT- charges cellulosiques en particulier pour les nano-particules cellulosiques, microfibrilles ou nanocristaux. Le problème de la dispersion de ces systèmes hydrophiles dans des matrices hydrophobes est critique en particulier lors d'opérations en milieu fondu. Pourtant la méthode de mélange à l'état fondu est une technique de mise en œuvre très connue pour la préparation des matériaux composites. Elle consiste à incorporer des charges dans une matrice polymère fondue sous des contraintes de cisaillement élevées. Cette technique est intéressante de point de vue industrielle pour sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre par des moyens conventionnels de la plasturgie et bien entendue prometteuse pour la mise en œuvre des composites à matrice polymère contenant de la cellulose.

Lors de la mise en œuvre à haute température, les interactions entre les charges cellulosiques en présence des groupements hydroxyles conduisent à l'agglomération de ces derniers, essentiellement avec des matrices non polaires. Ce chapitre rapporte des travaux visant à tester l'efficacité de différentes méthodes pour améliorer la dispersion des charges cellulosiques dans le polymère PBAT, soit par modification chimique de la cellulose nanocristalline (CNC) et MFC, soit par modification du processus de préparation physique de ces charges, soit par utilisation d'un compatibilisant.

Tout d'abord, l'efficacité d'un traitement d'oxydation au périodate des charges cellulosiques pour réduire la quantité des groupements hydroxyles responsables de l'agglomération des charges cellulosiques par liaison hydrogène a été évaluée. Puis l'utilisation du tert-butanol (TB) en tant que milieu alternatif de lyophilisation pour empêcher l'agrégation des particules cellulosiques a été utilisée, sur la base de résultats de la littérature. Enfin, l'ajout d'un troisième composant comme compatibilisant de structure chimique similaire à la cellulose comme l'amidon a également été testé.

Aucune amélioration significative des propriétés mécaniques n'a été constatée en utilisant le TB comme milieu intermédiaire de lyophilisation ou avec un traitement d'oxydation au périodate sur les charges cellulosiques. En effet, des observations microscopiques au TEM ont montré que le traitement d'oxydation au périodate dégrade les fibrilles de cellulose. Si la lyophilisation à travers le tert-butanol a bien engendré une réduction de la taille des agglomérats de charges cellulosique, aucune amélioration significative des propriétés des composites n'a été observée. Le tert-butanol est difficile à éliminer et entraîne une diminution des propriétés du polymère. Seul l'ajout d'amidon en tant que compatibilisant a prouvé son efficacité en particulier pour favoriser la percolation des



charges par limitation des agglomérats. Ceci a été confirmé en analyse mécanique dynamique en fondu par la présence d'un plateau à basse fréquence et par l'augmentation significative du module d'Young. Une meilleure dispersion des charges dans la matrice polymère a été obtenue et les observations microscopiques au MEB montrent des grains d'amidon déposés sur les fibrilles de cellulose à l'origine d'une diminution des contacts entre fibrilles et du nombre d'agglomérats lors de la mise en œuvre.

**TITLE: The effect of periodate oxidation, tert-butanol treatment, and starch addition in improving melt dispersion of cellulosic fillers in PBAT.**

Mariam Keskes<sup>(1, 2)</sup>, Melinda Desse<sup>(1)</sup>, Mohamed Jaziri<sup>(2)</sup>, Christian Carrot<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Univ Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA Lyon, Université Jean Monnet, F-42023 SAINT-ETIENNE Cédex 2, France

<sup>(2)</sup> Laboratoire Electrochimie et Environnement, ENIS, Université de Sfax, Sfax 3038, Tunisie

***Abstract***

Dispersion in the melt is a very serious issue that affects properties of composites based on cellulosic fillers as these materials tend to form agglomerates. The aim of this study is to test the efficiency of various methods to improve the dispersion of cellulosic fillers in PBAT polymer. First, periodate oxidation treatment was carried out on the fillers in an attempt to reduce the amount of hydroxyl groups responsible of the agglomeration of cellulosic fillers in composite materials. Secondly, as several studies have demonstrated the positive effect of using tert-butanol (TB) as a freeze-drying medium for preventing the aggregation of cellulosic particles, this method was tested to produce composites with reduced number of agglomerates. Finally, the addition of a third component as a compatibilizer which has a similar chemical structure to cellulose such as starch was also tested. No significant improvement of mechanical properties was noticed in using TB as a freeze-drying medium or with periodate oxidation treatment on the cellulosic fillers at least in improving dispersion in PBAT composites. However, the addition of starch as a compatibilizer has proved its effectiveness through the creation of a percolating network and a better dispersion of the fillers in the polymer matrix.

***Keywords:*** composites, cellulose, periodate oxidation, tert-butanol, starch, dispersion

## 1. Introduction

Composite materials made of cellulosic fillers in a polymer matrix are generally obtained by solvent casting, in situ polymerization or melt mixing.<sup>1,2</sup> Each technique generates composites with different properties. Solvent casting is not usable from an industrial point of view if it uses organic volatile solvents that could be toxic and harmful to the environment and also because it is a time consuming technique.<sup>3</sup> In-situ polymerization technique is not widely used in the case of the production of biocomposites especially when the polymerization temperature is so high that it may reach the degradation temperature, near 230°C for cellulosic fillers.<sup>4,5</sup> Melt mixing consists of adding fillers to molten polymer with shearing stress and deformation in order to homogenize the two components. The relative simplicity of the process makes it really useful on an industrial scale<sup>6</sup> provided that agglomerates are avoided. Indeed, agglomerates are particularly detrimental to the mechanical properties of the composite because they act as stress concentrators that weaken the composite properties. In comparison to other methods, achieving proper dispersion during melt mixing might be difficult, as cellulosic fillers tend to form agglomerates through strong and numerous hydrogen bonds between the surface hydroxyl groups.<sup>7-10</sup> Therefore, agglomeration can be avoided by reducing the probability of contact between the cellulosic fillers or the amount of hydroxyl groups. Fewer hydroxyl groups at the surface of the cellulose can be obtained by chemical modification of the surface of the fillers, protecting them from water absorption and, consequently, improving matrix adhesion, dispersion, crystallinity and mechanical properties of the material.<sup>11,12</sup> Many chemical modifications of the surface of cellulose are possible considering the reactivity of the hydroxyl groups, such as oxidation, esterification, amidation, carbamation, etherification, nucleophilic substitution, etc...<sup>13</sup> Oxidation treatments lead to the formation of functional groups, either carboxylic acid or aldehyde functionalities,<sup>14</sup> and result in huge changes of physical and chemical properties.<sup>15,16</sup> The most known method to produce aldehydes is periodate oxidation to induce selective cleavage of vicinal 2-3 diol of the glucopyranose ring and formation of two aldehydes replacing the hydroxyl groups.<sup>13,17,18</sup> Syamani et al.<sup>19</sup> used such modified cellulose fibers in poly(lactic acid) (PLA) polymer in order to improve adhesion between the polymer matrix and cellulose fibers. 4 hours was claimed to be the optimal reaction time regarding the tensile strength of the composites, while further oxidation induced embrittlement. No comparison with composites using untreated cellulose fibers was carried out in this work. Actually, most of research work investigated the

chemical method and its applications,<sup>17,20-25</sup> but very few dealt with polymer composites<sup>19,26</sup> and none of them using poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) as a matrix.

Addition of a compatibilizer or a plasticizer which can interact with both the polymer and filler can also be used to overcome the lack of compatibility between a hydrophobic matrix such as PBAT and a hydrophilic filler such as cellulose. Moustafa et al.<sup>27</sup> used twin-screw extrusion to produce composites based on PBAT plasticized with polyethylene glycol (PEG), with a lignocellulosic filler (LCF) obtained from coffee grounds. They noticed that the addition of 15%-wt of PEG plasticizer to the PBAT / LCF composites promoted better homogeneity and dispersion of the filler in the polymer matrix. It was concluded that PEG plasticizer had a significant compatibilizing effect as chemical interaction between hydroxyl groups of the filler particles and PEG plasticizer was achieved. Nagarajan et al.<sup>28</sup> extruded biocomposites consisting of two polymers (PHBV / PBAT) reinforced by switchgrass fibers. Addition of lignocellulosic fibers, up to 40%-wt, has been investigated and optimal filler content was 25%-wt. Improvement of the mechanical properties with a higher filler content, up to 30%-wt, required the use of polymeric diphenylmethane diisocyanate, PMDI, as a compatibilizer. Infrared spectroscopy suggested a possible interaction between the PHBV / PBAT / PMDI polymer mixture and the cellulose fibers. Reis et al.<sup>29,30</sup> introduced microcrystalline cellulose (MCC) in a PBAT matrix using thermoplastic starch (TPS) as a compatibilizer. Better dispersion was obtained by dispersing the cellulose particles in water and adding them to a mixture of starch and glycerol before the preparation of the PBAT based composites reinforced with MCC/TPS by extrusion. The films obtained were homogeneous with neither agglomerates nor porosities and MCC particles could not be observed. It was asserted that dispersed cellulose was covered with starch due to the chemical similarity of the two components. Fourati et al.<sup>31</sup> have also reported the excellent compatibility between TPS and microfibrillated cellulose (MFC). The positive effect of starch on the properties of other composites of polymer with cellulose has also been reported but it is seldomly explicitly mentioned as a compatibilizing effect except in PLA.<sup>32,33</sup>

Several studies have demonstrated that using tert-butanol (TB) as a freeze-drying medium during the production of cellulose nano-fibers or nanocrystals prevents their aggregation<sup>34-38</sup> but seldomly to produce composites. Petersson et al.<sup>39</sup> studied composites based on PLA and cellulose nanocrystals prepared by solution casting. CNC were either transferred to tert-butanol or modified with a surfactant before freeze drying. Differences in the flake-like structure of CNC after the freeze-drying process proved that tert-butanol was

able to reduce aggregation and, as a result, the TB-CNC whiskers were more loosely bonded compared to the untreated CNC. The homogeneity of the PLA/TB-CNC material was improved in comparison to the PLA/CNC. The study showed that PLA/TB-CNC material contained smaller agglomerates which were more uniformly dispersed.

This work was inspired by the research mentioned above, to test different ways to improve the dispersion of various cellulosic fillers (microfibrillated cellulose and cellulose nanocrystals) in composites based on PBAT prepared through melt processing methods. Chemical modification of the surface of the cellulosic filler by periodate oxidation, use of tert-butanol as a freeze-drying medium and of corn starch as compatibilizer were contemplated in order to reduce the formation of agglomerates of cellulosic fillers during the composite preparation.

## **2. Materials and methods**

### *2.1 Materials*

Poly(butylene adipate-co-terephthalate) PBAT (Ecoflex®, BASF Germany) was in pellet form with a solid density of 1.25-1.27 g/cm<sup>3</sup> and a melting temperature of 119 °C. This polymer also shows two separate glass transitions attributed to the aliphatic (-32 ± 1 °C) and the aromatic sequences (40 ± 1 °C). The proportions of each co-monomer are 44 mol-% of butylene terephthalate and 56 mol-% of butylene adipate. Microfibrillated cellulose (MFC) was obtained from INOFIB, France. They are referred to as enzymatic freeze-dried cellulose nano-fibers by the producer. Cellulose nanocrystals were purchased from the University of Maine, USA. These nano-fillers are obtained by an acid hydrolysis in sulfuric acid carried out on wood pulp. According to the producer, CNC present a density of about 1.5 g/cm<sup>3</sup> in the dry powder form, as well as a length and diameter of about 200 nm and 10 nm, respectively. Corn starch was purchased from Roquette, France.

### *2.2 Preparation of oxidized MFC (O-MFC) and CNC (O-CNC)*

Oxidized celluloses were prepared by oxidizing 6 g of either MFC or CNC in water (300 g) with sodium metaperiodate (NaIO<sub>4</sub>). The oxidation of 30% of the reactive surface hydroxyl groups was found to be enough to improve the dispersion while avoiding a loss of properties of the cellulosic filler. The amount of metaperiodate required for this was calculated by two different methods. Calculation considering the average length and diameter of CNC particle, respectively 200 nm and 20 nm, and the number of cellulose units on the

surface of each particle leads to the value of 0.7 g. The other calculation was based on prior literature work<sup>40</sup> that have used surface phosphitylation coupled with <sup>31</sup>P NMR and FT-IR analysis to estimate the amount of accessible hydroxyl groups at the surface of the CNC. This amount was  $3.1 \pm 0.1$  mmol/g for CNC with estimated dimensions of 4.8 nm in thickness and 110 nm in length and represents 16.7 mol % of the total OH groups contained in the CNC. In this case, the required amount of periodate was found to be 0.5 g. Finally, 0.7g was used to oxidize CNC or MFC. The pH of the reaction was fixed between 4 and 5 by adding 2 to 3 drops of acetic acid. Suspensions were magnetically stirred for 4 hours at 40°C in the dark. Ethylene glycol (0.5 ml) was added at the end to quench the oxidation reaction. The mixture was dialyzed against deionized water for 3 days to remove any unreacted reagents and by-products. The resulting suspension was then freeze-dried to be ready for use in composite preparation.

### 2.3 Chemical titration and determination of aldehyde group (CHO) content

0.2 g (m) of cellulose was dissolved in 10ml of water and 10ml (V<sub>1</sub>) of NaOH aqueous solution (C<sub>1</sub>= 0.25 mol/L). The mixture was put in water bath at 70°C for 2 min. Then, 15 ml (V<sub>2</sub>) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution was added (C<sub>2</sub> = 0.125 mol/L) and well shaken. Then, 2 to 5 drops of phenolphthalein were added into the solution and titrated with 0.1 mol/L (C<sub>3</sub>) NaOH aqueous solution until it became pink to purple and did not fade in 30 s (V<sub>3</sub>). The calculation formula is shown in Equation 1: <sup>41</sup>

$$\%_{CHO} = \frac{100(C_1.V_1 + C_3.V_3 - 2C_2.V_2).m_0}{2m} \quad (1)$$

Where  $m_0 = 162$  g/mol is the average molar mass of the anhydroglucose unit (AGU)

### 2.4 Preparation of MFC coated with starch (S-MFC)

Surface coating of cellulose fillers (MFC) was obtained by dispersing 2.5 g of cellulose in distilled water for 1 day. 7.1g of starch was then added and the suspension was magnetically stirred for 30 minutes at 80°C to make the mixing procedure easier. The mixture was finally freeze-dried to be ready for use in composite preparation.

### *2.5 Preparation tert-butanol freeze-dried MFC (T-MFC)*

Tert-butanol (TB) freeze-dried fillers were obtained by the following procedure: MFC were first dispersed in tert-butanol and magnetically stirred for 1 day at 35°C, at a temperature above the boiling point of TB. A conventional freeze-drying device was adopted to remove tert-butanol by sublimation for 3-4 days until the mass remained constant for at least 24 hours.

### *2.6 Composite preparation*

All composites were prepared in the melt using a PolyLab Haake™ OS Rheomix. The temperature was fixed at 150°C above the melting point of the polymer matrix (120°C) and under the degradation temperature of the cellulosic components (230°C). Preliminary tests have shown that the best mechanical properties of the composite materials were obtained with a rotation speed of 120 rpm, equivalent to a shear rate of 60 s<sup>-1</sup>, and mixing time of 600 s.

The composite material was then compression molded at 150°C and 100 bars during 3 to 5 minutes to obtain plates or films with various thicknesses depending on the intended characterization: 2 mm for mechanical and morphology analysis or 0.5 - 1 mm for rheological characterization.

### *2.7 Thermogravimetric analysis (TGA)*

Thermogravimetric analysis of the T-MFC was conducted in a TGA Mettler Toledo analyzer. A heating rate of 10 °C/min and a sample weight of 20 mg in an alumina crucible were used. Thermogram was recorded over a temperature range of 30–500 °C in nitrogen atmosphere with a flow rate of 80 ml/min.

### *2.8 Transmission electron microscopy (TEM)*

TEM observation was performed on MFC and O-MFC fillers for comparison purpose. 1%-wt of filler was dispersed in water and diluted three times. Ultrasound stirring was applied to separate the fibrils or the nanocrystals as much as possible. It was carried out with an ultrasound energy input of about 160 kJ/kg of liquid during 10 minutes by intervals of 30 s followed by 10 s of cooling in an ice bath to avoid overheating.

For TEM observation, a drop (10 µL) of the treated cellulose suspension was deposited onto a copper grid with a waiting time of 20 minutes to sediment the filler particles and then stained with a Uranyless (ready-to-use mix of lanthanides aqueous solution) for one minute to create a better contrast.

Hitachi H800 TEM was used at an accelerated voltage of 100 kV and under various magnifications.

### *2.9 Scanning electron microscopy (SEM)*

The morphology of the composite samples was observed using a mini scanning electron microscope HIROX SH-4000 M in high vacuum operated at 15-20 kV. The specimens obtained before and after compression molding were frozen in liquid nitrogen, fractured and gold-coated by sputtering during 60-70 s. SEM micrographs on MFC and T-MFC were obtained by spraying a small quantity of the filler on a carbon tape; the samples are then gold-coated by sputtering during 60 s.

### *2.10 Tensile tests*

Tensile tests were performed using a Shimadzu tensile device with specimens obtained by compression molding and cut to dumbbell shape according to ISO 527-2 standards (58 x 5 x 2 mm<sup>3</sup>). Specimens were dried under vacuum for 10 h at 80 °C to homogenize the crystallization history and to evacuate humidity. For each composition, at least 5 specimens were tested with 10 mm/min crosshead speed at room temperature. A statistical analysis with a two tails Student's test (t-test) was carried out on series, assuming equal variances, in order to compare the values of modulus, breaking stress and elongation at break, the confidence interval was set to 5%.

### *2.11 Dynamical mechanical analysis (DMA)*

Measurements of the variation of the dynamic modulus with temperature at constant frequency were performed using a dynamical mechanical thermal analyser Q800 (TA instruments) on films (0.1 to 0.3 mm thickness). Experiments were performed with the film under tension. A static pre-load force (0.1 N) was applied to the sample prior to the dynamic oscillation to prevent film buckling. During measurement, the instrument was programmed to maintain the static load at 140% of the force required to oscillate the sample. First, strain sweeps were made on each sample composition to determine the linear viscoelastic range, and to define the composition dependent constant strain to be applied for further experiments. A wide range of temperatures (-50 °C to +150 °C) was investigated during temperature sweeps at a constant heating rate of 3 °C/min and oscillating frequency of 1 Hz was used.



### 2.12 Shear rheology

Dynamic frequency sweep tests in the melt were conducted using ARES G2 Rheometer (TA instrument). The shear storage modulus  $G'$  and the shear loss modulus  $G''$  were measured as a function of angular frequency (between 0.01 and 100 rad/s) at 150 °C, using parallel plates of 25 mm of diameter and a gap between 0.5-1 mm. Dynamic strain sweep tests were conducted between 0.01% and 100% at two different angular frequency (1 and 100 rad/s) in all samples to select the strain amplitude within the linear viscoelastic region of the material. The frequency sweeps were performed starting from the highest frequency.

## 3. Results and discussion

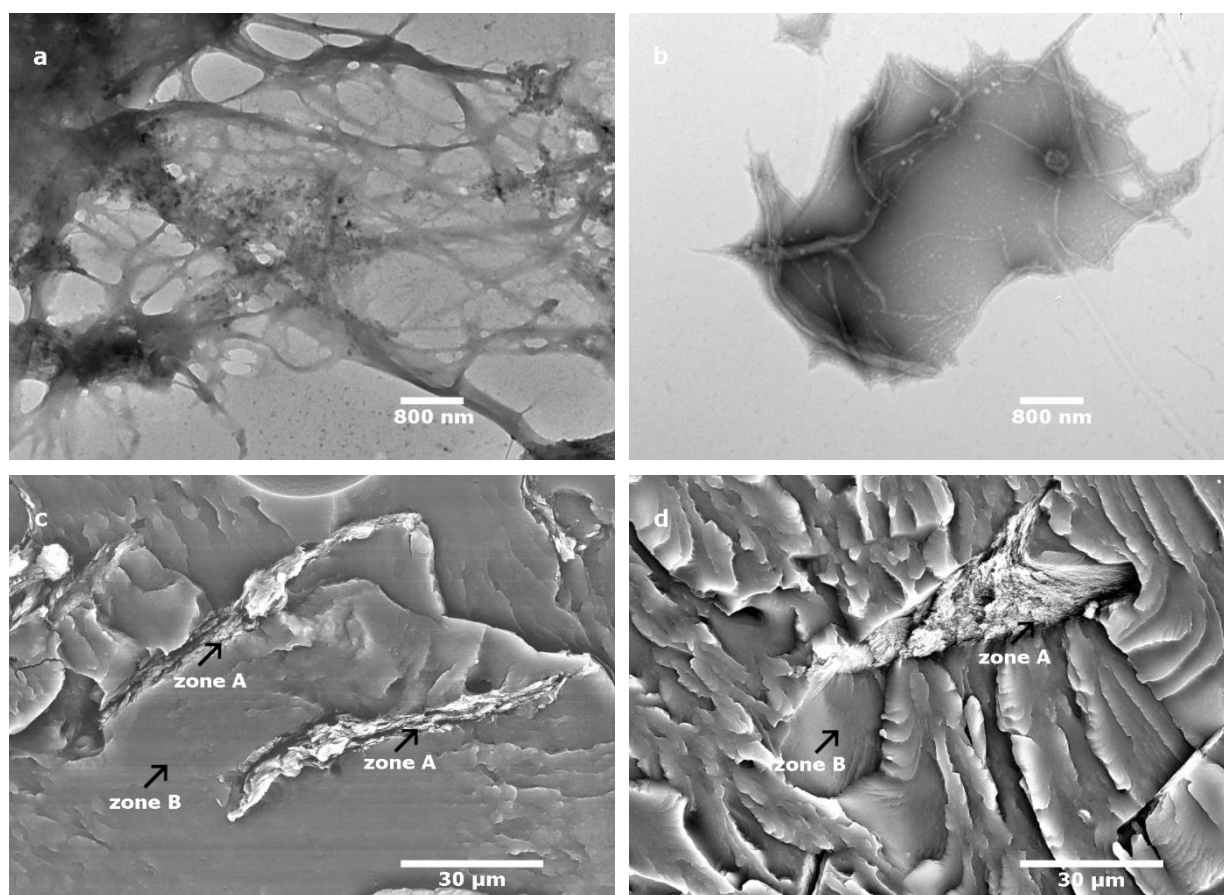
### 3.1 Effect of oxidation by $\text{NaIO}_4$

Aldehyde content on oxidized cellulose is a key parameter that influences the surface properties of the MFC or CNC filler and its adhesion to polar polymer matrix and in turn the mechanical properties of the resulting composite. Therefore, the aldehyde content of oxidized cellulose fillers, after oxidation treatment with  $\text{NaIO}_4$ , was quantified by chemical titration. The calculation of the required amount of metaperiodate to obtain 30% of oxidized hydroxyl groups is made considering the ones on the surface of cellulosic fillers; however, the chemical titration giving the aldehyde content is carried out considering all tested cellulose which means considering hydroxyl groups on the surface and in volume. This explains why a lower percentage of aldehyde content is obtained by chemical titration than the targeted percentage. According to literature,<sup>23</sup> metaperiodate oxidation reaction is more effective on amorphous materials than crystalline materials as hydroxyl groups are much more accessible. The aldehyde content is 0 mol-% in untreated cellulose<sup>42,43</sup> and were found to be  $15 \pm 3$  mol-% and  $13 \pm 3$  mol-% respectively for O-MFC and O-CNC fillers and showed no significant difference within the uncertainties. In fact, other parameters can interfere and play an important role such as the difference of dimension of the fillers. As CNC fillers are smaller fillers than MFC, their specific surface is higher which leads to more hydroxyl groups accessible on the surface. These two effects are mutually compensating, resulting in an equal aldehyde content for MFC and CNC fillers.

TEM micrographs in Figure 1a and 1b show a comparison between MFC fibrils before and after oxidation. The surface treatment has a visible positive effect in separating the fibrils as it reduces the number of hydrogen bonds that can occur. However, the micrographs also shows that fibrils were degraded during the oxidation treatment and this results in reduction of

the dimensions of most of the fibrils from 5-15  $\mu\text{m}$  to 1-3  $\mu\text{m}$  in length and from the 50-400 nm to 10-50 nm in diameter. This will lead to lower mechanical properties, stiffness and breaking strength. Residues of  $\text{NaIO}_4$  can also affect the composite properties because they may induce oxidation of the polymer matrix. Oksman et al.<sup>44</sup> compounded microcrystalline cellulose treated with N, N-dimethylacetamide containing lithium chloride as fillers in polylactic acid matrix by extrusion and showed that the treatment also deteriorated the mechanical properties of the composite material. Possible residues of DMAc/LiCl combined with high temperature during processing were suspected to be the reasons of degrading the PLA which in term affected mechanical properties.

SEM micrographs in Figure 1c and 1d present composites made with oxidized cellulose and Table 1 of the corresponding mechanical properties. They do not show improvement of dispersion. Averages of Young's modulus, stress and elongation at break, of composites reinforced with oxidized MFC or non-oxidized MFCs as presented in Table 1 were statistically analyzed. The test does not show any significant difference in the confidence interval of 95%. On the other hand, in the case of CNC filler, the oxidation treatment significantly reduces the Young's modulus and the stress at break of the composite materials (with high level of confidence) and the elongation at break remains unchanged. Upon processing at high temperature, strong blackening of oxidized CNC was observed and was attributed to degradation due to the presence of residues resulting from the acid hydrolysis treatment. In SEM micrographs two typical zones can be observed: those with a high concentration of cellulosic fillers (zone A in Figure 1c, 1d) and others that are depleted (zone B on Figure 1c, 1d).



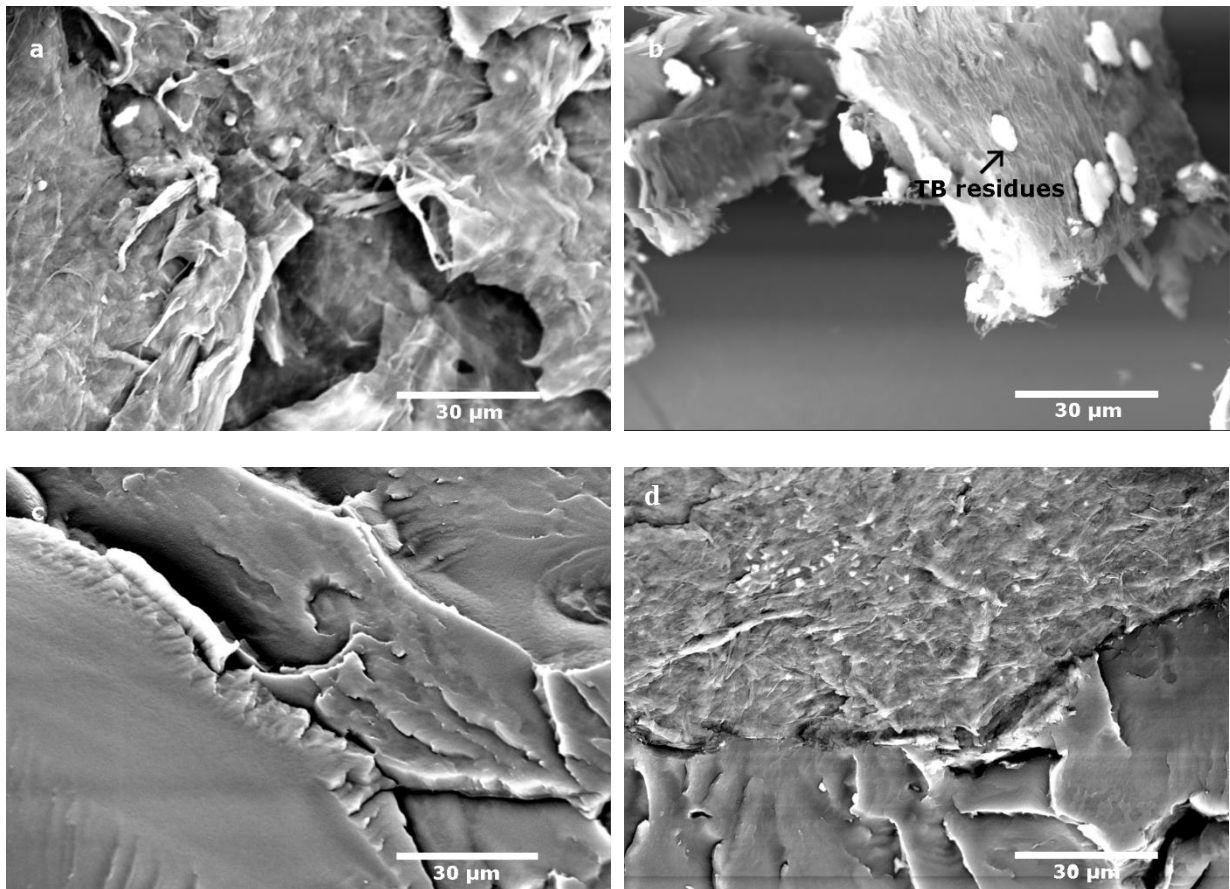
**Figure III.1:** TEM micrographs of MFC: a) without oxidation treatment b) after oxidation treatment with  $\text{NaIO}_4$  and SEM micrographs of: (c) PBAT-5-O-MFC (X 1000) (d) PBAT-5-O-CNC (X 1000)

Dynamic mechanical analysis in solid state and in the melt do not show any plateau at high temperature or low frequency respectively (see Figure A and B in supplementary materials). Only composite made with 5%-wt O-MFC tested in oscillatory shear in the melt showed a high modulus at low frequency, but this is suspected to be an artifact because O-MFC agglomerates were so large, in the order of size of the gap thickness (0.5 mm), that they interfere with the flow. No percolating network was created in relation to a better dispersion of the cellulosic fillers in the polymer matrix.

### 3.2 Effect of dispersion of MFC in tert-butanol (T-MFC)

T-MFC were obtained after dispersion in TB and freeze-drying. Statistical tests on the mechanical properties for composites made with T-MFC show no significant improvement in contradiction to studies demonstrating the positive effect of using TB as a freeze-drying medium for preventing the aggregation of cellulosic particles.<sup>34,35</sup> The Young's modulus as shown in Table 1 even decreased from 110 MPa for composites made with MFCs to 95 MPa for composites made with T-MFCs though Figure 2b demonstrated smaller aggregates of T-

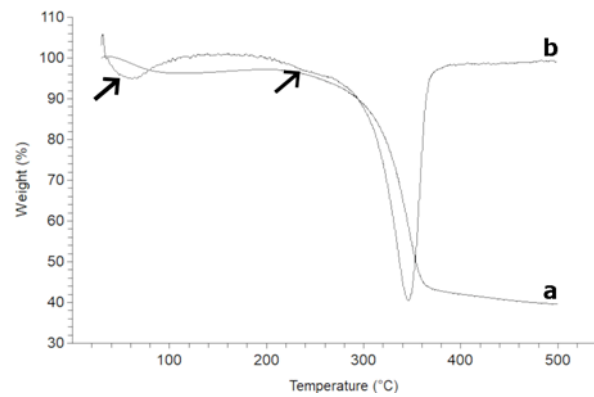
MFC comparing to regular MFC (Figure 1a). Additionally, it was very difficult to avoid any residue of TB. Crystallized TB that was not evacuated during the freeze-drying process as observed on Figure 2b. It seems that smaller MFC aggregates do not induce any benefit on the dispersion process in PBAT based composites. Besides, on the opposite, TB residues may have adverse effects on composite properties. In particular, the actual weight fraction of MFC filler in the polymer matrix is not controlled and may be reduced.



**Figure III.2:** SEM micrographs of: (a) MFC, (b) T-MFC dispersed in TB after freeze-drying (X 1000) and SEM micrographs of composites made with: (c) MFC, (d) T-MFC dispersed in PBAT after freeze-drying (X 1000).

ATG-DTG curves (Figure 3), showing the variation of the weight fraction of T-MFC with temperature and the derivative, display two events corresponding to the vaporization of the TB remaining on MFC fibrils. 4% of the initial mass is lost below 150°C and a second weight loss of 3% occurs between 190 and 270°C. This loss occurring at temperatures much higher than the boiling point of TB (81°C<sup>45</sup>) suggests that TB is tightly bounded to MFC fibrils and that its vaporization during freeze-drying is not efficient. As a consequence, the

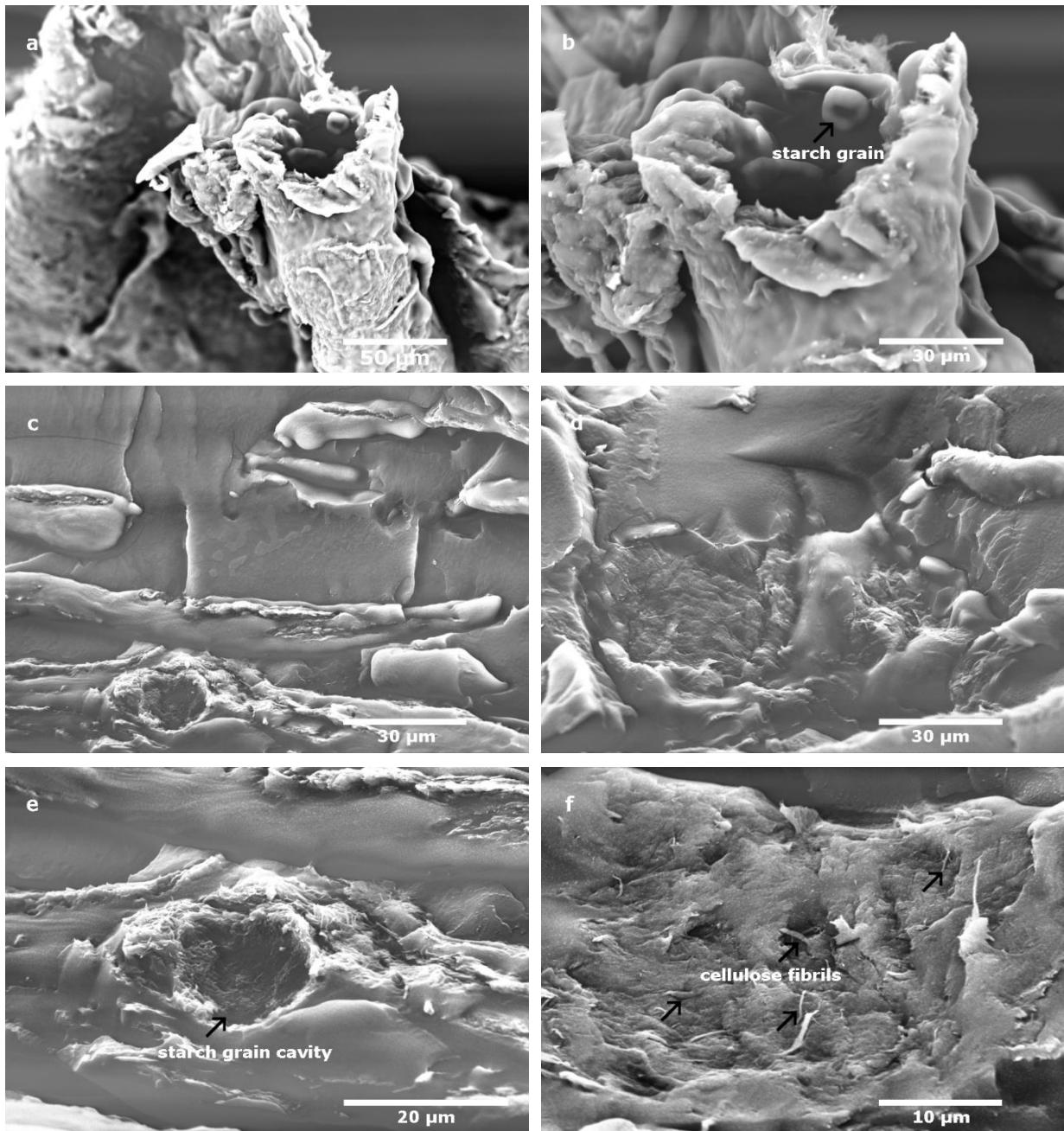
actual weight fraction of MFCs in composites made with T-MFC is reduced by 0.4 %-wt and becomes significantly lower than 5%-wt. No significant variation of the elongation at break and the ultimate tensile strength was observed (Table 1).



**Figure III.3:** ATG (a)-DTG (b) curves of T-MFC dispersed in TB after freeze-drying. The arrows indicate the two events of vaporization of the remaining TB on MFC fibrils.

### 3.3 Effect of addition of starch (S-MFC)

SEM micrographs of S-MFC dispersed in swollen starch and then freeze dried (Figure 4a and 4b) show starch grains between MFC sheets. Figure 4c, 4d, 4e and 4f show composite materials reinforced with S-MFC. Fibrils in composites made with S-MFC are observable in many zones of the sample. This is not the case in composites made with regular MFC (Figure 2a). Better dispersion is achieved after previous dispersion in a starch suspension. In fact, usually MFC are always well dispersed in water but, after freeze drying, -OH groups present on the surface of cellulose are responsible for their re-agglomeration back to the initial state.<sup>46</sup> Starch grains act as spacers between cellulose sheets, preventing them from sticking (through hydrogen bonding) and therefore minimizing the formation of agglomerates after freeze-drying. This loose structure enables the improvement of the dispersion in the matrix. Additionally, Figure 4c and 4e show an empty cavity of one starch grain torn off during the cryo-fracture of the composite sample surrounded by cellulose fibrils which confirms the affinity between cellulose and starch grains and their role as spacers between MFC sheets.



**Figure III.4:** SEM Micrograph of: (a, b) MFC dispersed in starch after freeze-drying, (c,d,e,f) composites reinforced with S-MFC dispersed in starch after freeze-drying

Figure 5 presents the variation of the storage modulus and loss modulus versus angular frequency of composites with 5 %-wt MFC and composites made with 5%-wt S-MFC in the melt at 150°C. A plateau of the modulus can be observed at low frequencies for composite materials reinforced with 5%-wt S-MFC that have undergone the dispersion process in starch compared to the other composite material obtained with the conventional process. Dynamic mechanical analysis results in the solid state are presented in Figure 6; a low modulus can be observed even above the melting temperature, up to 140°C for composites made with S-MFC.

None of these results were observed for composite materials reinforced with O-MFC or T-MFC. In fact, these results confirm the formation of a percolating network for composites with 5%-wt S-MFC in agreement with the mechanical properties and especially the high and statistically significant increase of the Young's modulus which is partly due to the addition of a second reinforcement (starch granules) and secondly to better dispersion of the cellulose fibrils and the resulting percolating network.

In order to rationalize the effectiveness of the reinforcement and of the adhesion, the C and A factors respectively defined in the papers by Pothan et al.<sup>47</sup> and by Kubat et al.<sup>48</sup> were calculated.

Parameter C defined as in Equation 2, compares the relative drops of the storage modulus when the material passes the glass transition for the composites and the polymer matrix. Its lowering is a trace of an effective filler.

$$C = \frac{\left(\frac{E'_g}{E'_r}\right)_c}{\left(\frac{E'_g}{E'_r}\right)_m} \quad (2)$$

Where  $E'_g$  and  $E'_r$  are the storage modulus in the glassy and rubber states,

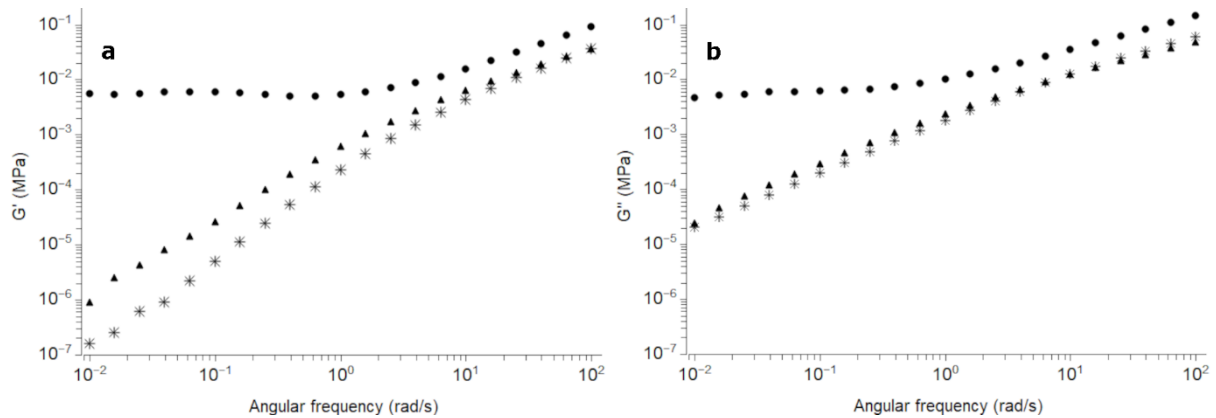
And c and m refer to composite and matrix respectively.

Similarly, parameter A defined in Equation 3 is used to assess the adhesion between the filler and the matrix in the composite since macromolecular mobility in the vicinity of the filler surface should be reduced compared to that in the bulk matrix.

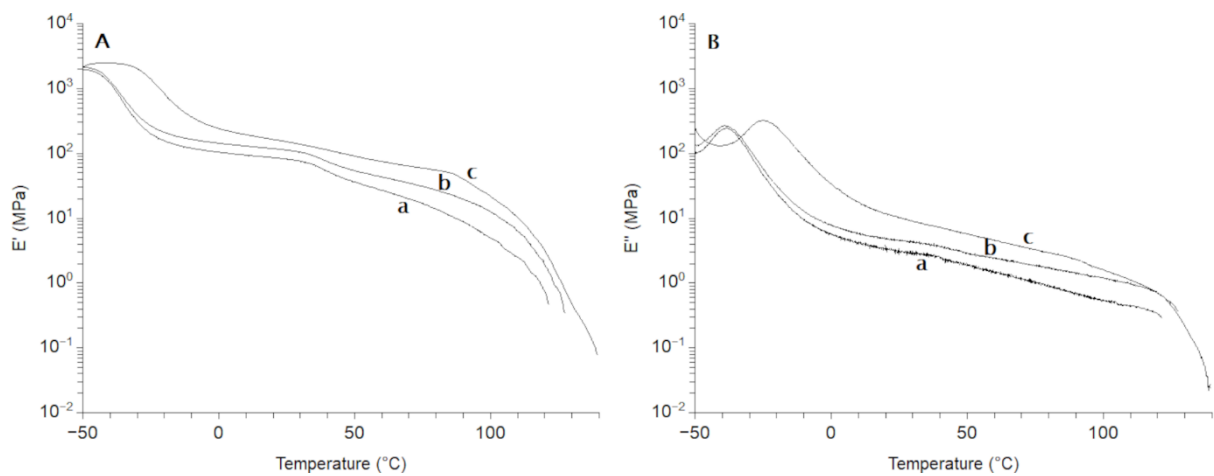
$$A = \frac{1}{1-\Phi} \left( \frac{\tan\delta_c}{\tan\delta_m} - 1 \right) \quad (3)$$

where  $\tan \delta$  is the loss tangent angle and  $\Phi$  is the volume fraction of the filler. For calculation of C, temperatures of  $-50^\circ\text{C}$  and  $+50^\circ\text{C}$  were chosen below and above the glass transitions of both aliphatic and aromatic parts of PBAT ( $-32 \pm 1^\circ\text{C}$  and  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ ). The decrease from 0.7 to 0.4 of the C coefficient upon addition of starch shows the effectiveness of the reinforcement with its addition. On the opposite, the A parameter was similar in all cases in the whole range of temperature. If the A parameter can be considered reliable in the case of the addition of starch, this would confirm that starch improves the compatibility between the matrix and the filler mostly through its interaction with cellulose by enhancing the dispersion rather than adhesion.

This explains the increase of the Young's modulus without improvement of the tensile strength. A secondary reason is that improving dispersion favors a percolating network of fillers which has a favorable effect on the modulus but in turn reduces the ductility of the material preventing any chance to reach the optimal tensile strength at high deformation. Consequently, the material remains fragile.



**Figure III.5:** Storage modulus  $G'$  (a) and loss modulus  $G''$  (b) in the melt at  $150^{\circ}\text{C}$  versus angular frequency of: ( $*$ ) neat PBAT, ( $\blacktriangle$ ) composites with 5 %-wt MFC, ( $\bullet$ ) composites with 5 %-wt S-MFC dispersed in starch and freeze-dried



**Figure III.6:** Tensile storage modulus  $E'$  (A) and loss modulus  $E''$  (B) versus temperature with oscillating frequency of 1 Hz for: (a) neat PBAT, (b) composites with 5 %-wt MFC, (c) composites with 5 %-wt S-MFC dispersed in starch and freeze-dried.



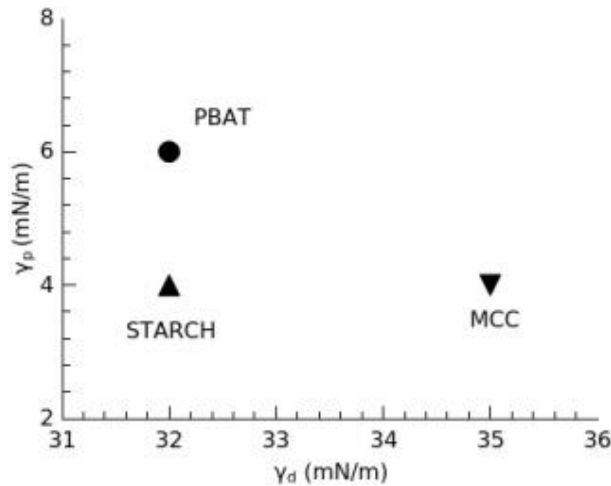
**Table 1:** Mechanical properties of neat PBAT and biocomposites at 23°C and 10 mm/min crosshead speed. \* if starch is considered as a filler

Type	Filler Content (%-wt)	Young's modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Elongation at break (%)
	0	80 ± 10	> 30 (not broken)	> 900 (not broken)
MFC	5	110 ± 10	11 ± 2	270 ± 130
CNC	5	95 ± 5	19 ± 1	450 ± 10
O-MFC	5	100±5	11±1	180±60
O-CNC	5	85±5	16±2	450±60
T-MFC	5	95±5	13±1	290±30
S-MFC	5+15*	160±10	9±1	95±5

The preferential interaction of cellulose with starch in comparison to PBAT can be better understood by comparing the dispersive and polar components of the surface tension of the ingredients. Table 2 shows the values obtained from the literature for starch (mix of waxy starch and starch with high amylose content), PBAT (like that in this study) and microcrystalline cellulose (MCC) and a sketch (Figure 7) showing the distance between the ingredients in the surface tension components space. The location of PBAT, starch and MCC on this graph and their relative distance clearly demonstrate the better affinity of starch with both the filler and the polymer matrix than that of MCC with PBAT. The interaction of starch with PBAT is clearly demonstrated by the large temperature shift of the lower  $\alpha$ -transition of PBAT observed in Figure 6. This explains the tendency of starch to locate at the interface between the cellulosic fillers and the polymer.

**Table 2:** Surface tension at 25°C and its component for the ingredients and diagram showing the distance in the component space.

	Surface tension (mN/m)	Dispersive component (mN/m)	Polar component (mN/m)	Reference
PBAT	38	32	6	49
Starch	36	32	4	50
MCC	39	35	4	51



**Figure III.7:** Location of the composite ingredients according to their surface tension at 25°C, presented in the polar and dispersive components space.

#### 4. Conclusion

This study aims at comparing the relative efficiency of various chemical or physico-treatments of nano and micro cellulosic fillers to improve their dispersion in a polybutylene terephthalate matrix during melt processing. Chemical modification of the surface of the cellulosic fillers by periodate oxidation was first considered in order to reduce the amount of hydroxyl groups as they are responsible for the strong interactions between cellulosic fibrils or nanocrystals (hydrogen bonds) and in turn of their agglomeration in the composite material. This method did not show any significant improvement neither on mechanical properties and nor on dispersion. Actually, the chemical treatment strongly degraded the cellulosic filler; reduction of their dimensions and consequently of their shape factor was demonstrated by TEM imaging.

The use of tert-butanol instead of water as a freeze-drying medium of the cellulosic filler was inspired by literature data as a suitable method to prevent agglomeration of cellulosic fibrils or nanocrystals. Microscopic observations of MFC fillers showed a reduction of the size of agglomerates of cellulosic fillers with the use of tert-butanol but no significant improvement of the properties of PBAT composites. As already observed in other polymer-filler systems, the reduction of size of the agglomerates makes them more difficult to break and higher shear stresses are required during the melt. In addition, it is also very difficult to remove all the tert-butanol during the freeze-drying.

The most successful and efficient method to enhance interaction and dispersion in the polymer matrix was the addition of starch as a compatibilizer in PBAT/cellulose composites.

Starch was chosen as a compatibilizer due to its chemical similarity with cellulose. However, starch interacts with both components and it also has a shielding effect to reduce interaction and agglomeration of the cellulosic fillers. This method has proved its effectiveness through the creation of a percolating network confirmed by the presence of a secondary plateau at low frequency in dynamic mechanical analysis in the melt, the increase of the Young's modulus and a better dispersion of the cellulosic filler.

### **Acknowledgments**

This work is carried out in part under the mobidoc scheme, funded by the EU through the EMORI program and managed by the ANPR, in part by the action Eiffel scholarship of excellence. The authors express their gratitude to Nora Mallouk for TEM observations.

### References

1. Ferreira FV, Pinheiro IF, de Souza SF, et al. Polymer Composites Reinforced with Natural Fibers and Nanocellulose in the Automotive Industry: A Short Review. *J Compos Sci* 2019; 3: 51.
2. Kalia S, Boufi S, Celli A, et al. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid Polym Sci* 2014; 292: 5-31.
3. Kong I, Tshai KY and Hoque ME. Manufacturing of Natural Fibre-Reinforced Polymer Composites by Solvent Casting Method. In: Salit MS, Jawaid M, Yusoff NB et al. (eds) *Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites*. Switzerland: Springer, Cham, 2015, pp.331-349.
4. Dufresne A. Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals: A Challenge. *Int Polym Process* 2012; 27: 557-564.
5. Pinheiro IF, Ferreira FV, Souza DHS, et al. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. *Eur Polym J* 2017; 97: 356-365.
6. Quispe-Dominguez R, Naseem S, Leuteritz A, et al. Synthesis and characterization of MgAl-DBS LDH/PLA composite by sonication-assisted masterbatch (SAM) melt mixing method. *RSC Adv* 2019; 9: 658-667.
7. Mendes CA de C, Ferreira NMS, Furtado CRG, et al. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from corn husk. *Mater Lett* 2015; 148: 26-29.
8. Balakrishnan P, Sreekala MS, Kunaver M, et al. Morphology, transport characteristics and viscoelastic polymer chain confinement in nanocomposites based on thermoplastic potato starch and cellulose nanofibers from pineapple leaf. *Carbohydr Polym* 2017; 169: 176-188.
9. Cao Y, Zavattieri P, Youngblood J, et al. The relationship between cellulose nanocrystal dispersion and strength. *Constr Build Mater* 2016; 119: 71-79.
10. Peng Y, Gardner DJ, Han Y, et al. Influence of drying method on the surface energy of cellulose nanofibrils determined by inverse gas chromatography. *J Colloid Interface Sci* 2013; 405: 85-95.
11. Ferreira FV, Mariano M, Pinheiro IF, et al. Cellulose nanocrystal-based poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites covered with antimicrobial silver thin films. *Polym Eng Sci* 2019; 59: E356-E365.

12. Zhang X, Ma P and Zhang Y. Structure and properties of surface-acetylated cellulose nanocrystal/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. *Polym Bull* 2016; 73: 2073-2085.
13. Eyley S and Thielemans W. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale* 2014; 6: 7764-7779.
14. Perez S and Samain D. Structure and Engineering of Celluloses. In: Horton D (ed) *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. San Diego: Academic Press, 2010, pp.25-116.
15. Miyazaki M, Van Hung P, Maeda T, et al. Recent advances in application of modified starches for breadmaking. *Trends Food Sci Technol* 2006; 17: 591-599.
16. Zuo Y, Liu W, Xiao J, et al. Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation. *Int J Bioll Macromol* 2017; 103: 1257-1264.
17. Coseri S, Biliuta G, Simionescu BC, et al. Oxidized cellulose—Survey of the most recent achievements. *Carbohydr Polym* 2013; 93: 207-215.
18. Bragd PL, van Bekkum H and Besemer AC. TEMPO-Mediated Oxidation of Polysaccharides: Survey of Methods and Applications. *Top Catal* 2004; 27: 49-66.
19. Syamani F, Kurniawan Y and Suryanegara L. Oxidized Cellulose Fibers for Reinforcement in Poly(Lactic Acid) Based Composite. *Asian J Chem* 2018; 30: 1435-1440.
20. Kimura S, Isobe N, Wada M, et al. Enzymatic hydrolysis of chitosan-dialdehyde cellulose hydrogels. *Carbohydr Polym* 2011; 83: 1850-1853.
21. Tian X and Jiang X. Preparing water-soluble 2, 3-dialdehyde cellulose as a bio-origin cross-linker of chitosan. *Cellulose* 2018; 25: 987-998.
22. Sun B, Hou Q, Liu Z, et al. Sodium periodate oxidation of cellulose nanocrystal and its application as a paper wet strength additive. *Cellulose* 2015; 22: 1135-1146.
23. Liimatainen H, Suopajarvi T, Sirviö J, et al. Fabrication of cationic cellulosic nanofibrils through aqueous quaternization pretreatment and their use in colloid aggregation. *Carbohydr Polym* 2014; 103: 187-192.
24. Maekawa E and Koshijima T. Properties of 2,3-dicarboxy cellulose combined with various metallic ions. *J Appl Polym Sci* 1984; 29: 2289-2297.
25. Kim UJ and Kuga S. Reactive interaction of aromatic amines with dialdehyde cellulose gel. *Cellulose* 2000; 7: 287-297.
26. Favi PM, Ospina SP, Kachole M, et al. Preparation and characterization of biodegradable nano hydroxyapatite–bacterial cellulose composites with well-defined

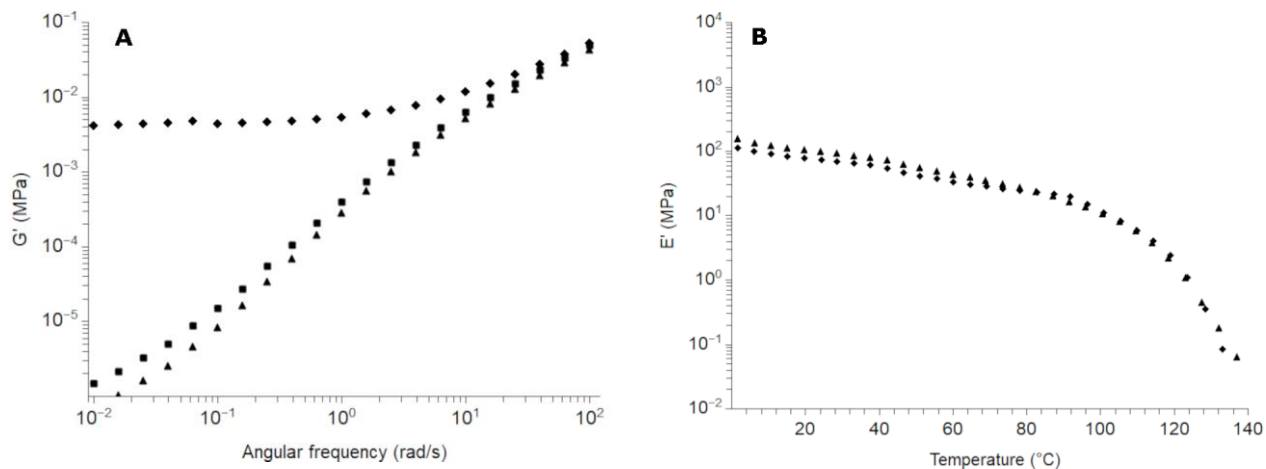
- honeycomb pore arrays for bone tissue engineering applications. *Cellulose* 2016; 23: 1263-1282.
27. Moustafa H, Guizani C and Dufresne A. Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. *J Appl Polym Sci* 2017; 134: 44498-44498.
  28. Nagarajan V, Misra M and Mohanty AK. New engineered biocomposites from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends and switchgrass: Fabrication and performance evaluation. *Ind Crops Prod* 2013; 42: 461-468.
  29. Reis MO, Zanela J, Olivato J, et al. Microcrystalline Cellulose as Reinforcement in Thermoplastic Starch/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Films. *J Polym Environ* 2014; 22: 545-552.
  30. Reis MO, Olivato JB, Zanela J, et al. Influence of microcrystalline cellulose in thermoplastic starch/polyester blown films. *Polímeros* 2017; 27: 129-135.
  31. Fourati Y, Tarrés Q, Delgado-Aguilar M, et al. Cellulose nanofibrils reinforced PBAT/TPS blends: Mechanical and rheological properties. *Int. J. Biol. Macromol* 2021; 183: 267-275.
  32. de Macedo JRN, dos Santos DJ and dos Santos Rosa D. Poly(lactic acid)–thermoplastic starch–cotton composites: Starch-compatibilizing effects and composite biodegradability. *J. Appl. Polym. Sci* 2019; 136: 47490.
  33. Rocha DB, de Souza AG, Szostak M, et al. Polylactic acid/Lignocellulosic residue composites compatibilized through a starch coating. *Polym. Compos* 2020; 41: 3250-3259.
  34. Sehaqui H, Zhou Q and Berglund LA. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Compos Sci Technol* 2011; 71: 1593-1599.
  35. Sehaqui H, Zhou Q, Ikkala O, et al. Strong and Tough Cellulose Nanopaper with High Specific Surface Area and Porosity. *Biomacromolecules* 2011; 12: 3638-3644
  36. Jiang F and Hsieh YL. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. *Carbohydr Polym* 2015; 122: 60-68.
  37. Jiang F and Hsieh YL. Assembling and Redispersibility of Rice Straw Nanocellulose: Effect of tert-Butanol. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014; 6: 20075-20084.

38. Jiang S, Zhang M, Li M, et al. Cellulose nanofibril (CNF) based aerogels prepared by a facile process and the investigation of thermal insulation performance. *Cellulose* 2020; 27: 6217-6233.
39. Petersson L, Kvien I and Oksman K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Compos Sci Technol* 2007; 67: 2535-2544.
40. Brand J, Pecastaings G and Sèbe G. A versatile method for the surface tailoring of cellulose nanocrystal building blocks by acylation with functional vinyl esters. *Carbohydr Polym* 2017; 169: 189-197.
41. Liu CF, Xu F, Sun JX, et al. Physicochemical characterization of cellulose from perennial ryegrass leaves (*Lolium perenne*). *Carbohydr Res* 2006; 341: 2677-2687.
42. Saito T and Isogai A. Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp* 2006; 289: 219-225.
43. Li R, Liu C and Ma J. Studies on the properties of graphene oxide-reinforced starch biocomposites. *Carbohydr. Polym* 2011; 84: 631-637.
44. Oksman K, Mathew AP, Bondeson D, et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2006; 66: 2776-2784.
45. Hartanto D, Sammadikun W, Astuti W, et al. Extractive distillation simulation of tert-butanol/water using TRIS as entrainer. *J Phys Conf Ser* 2020; 1444: 012008.
46. Ferreira FV, Pinheiro IF, Gouveia RF, et al. Functionalized cellulose nanocrystals as reinforcement in biodegradable polymer nanocomposites. *Polym Compos* 2018; 39: E9-E29.
47. Pothan LA, Oommen Z and Thomas S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. *Compos Sci Technol* 2003; 63: 283-293.
48. Kubát J, Rigdahl M and Welander M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis. *J. Appl. Polym. Sci* 1990; 39: 1527-1539.
49. Jalali Dil E and Favis BD. Localization of micro- and nano-silica particles in heterophase poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Polymer* 2015; 76: 295-306.
50. Lawton JW. Surface Energy of Extruded and Jet Cooked Starch. *Starch - Stärke* 1995; 47: 62-67.

51. Shen Q. Surface Properties of Cellulose and Cellulose Derivatives: A Review. In: Roman M (ed) Model cellulosic surfaces. Oxford University Press, 2009, pp.259-289.

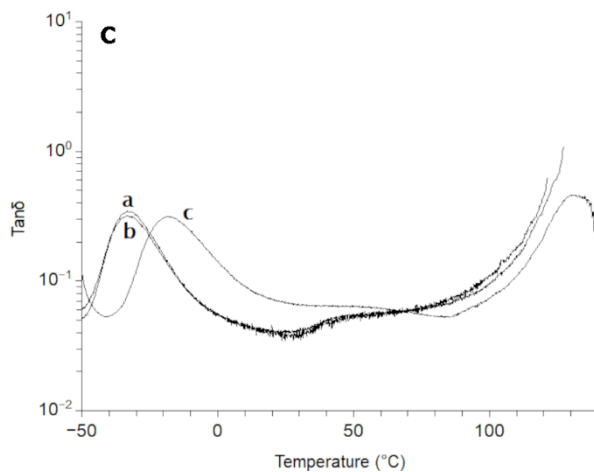


Supplementary materials



**Figure III.A:** Storage modulus versus angular frequency in the melt at 150 $^{\circ}\text{C}$  of: ( $\blacklozenge$ ) composites with 5 %-wt O-MFC, ( $\blacktriangle$ ) composites with 5 %-wt O-CNC, ( $\blacksquare$ ) composites with 5 %-wt T-MFC

**Figure III.B:** Tensile storage modulus ( $E'$ ) versus temperature with oscillating frequency of 1 Hz for: ( $\blacklozenge$ ) composites with 5 %-wt O-MFC, ( $\blacktriangle$ ) composites with 5 %-wt O-CNC



**Figure III.C:**  $\text{Tan}\delta$  versus temperature with oscillating frequency of 1 Hz for: (a) neat PBAT, (b) composites with 5 %-wt MFC, (c) composites with 5 %-wt S-MFC dispersed in starch and freeze-dried.

**Chapitre 4 : L'interaction entre l'amidon  
thermoplastique et la cellulose dans les composites à  
base de PBAT et des charges cellulosiques (article  
N°3)**



Le chapitre 3 a montré que l'ajout de l'amidon à la cellulose avant la mise en œuvre a un effet compatibilisant bénéfique pour l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à base de PBAT à travers une meilleure dispersion qui favorise la percolation des charges cellulosiques et la création d'un réseau percolant. Les grains d'amidon ont une affinité avec la cellulose et se sont déposés sur les fibrilles en limitant par conséquent le contact fibrille-fibrille à l'origine de l'agglomération. Ce chapitre 4 traite de l'étude des matériaux composites avec une matrice PBAT contenant de l'amidon thermoplastique (ATP) et de son effet sur la dispersion des charges cellulosiques. La similarité des structures chimiques de l'amidon et de la cellulose, tous deux polysaccharides avec des structures chimiques similaires, est à l'origine de leur affinité mutuelle. L'interaction entre ces deux éléments peut améliorer la dispersion surtout si l'amidon est bien dispersé dans le PBAT au préalable, ce qui est le cas pour des mélanges commerciaux utilisant l'ATP dans le PBAT.

La matrice utilisée dans ce travail est le Mater-Bi EF04P (MB), un polymère commercial de Novamont (Italie). En se basant sur la littérature et des analyses IRTF et ATG, il a été confirmé que le MB est composé à 70 %-m de PBAT, de l'ATP à 20%-m et d'additifs.

Des observations microscopiques ont été effectuées sur des composites à base de MB ou de PBAT pur, renforcés par 5 à 10 %-m de microfibrilles de cellulose (MFC). Les propriétés mécaniques ont été déterminées par des essais de traction ou des analyses mécaniques dynamiques à l'état solide et à l'état fondu pour révéler la présence d'un réseau percolant à ces teneurs en charges et pour déterminer l'effet de l'ATP et l'éventuelle interaction des composants.

Les résultats ont montré que l'interaction ou l'affinité entre l'ATP et la cellulose était à l'origine de l'adhésion des deux composants et de la création d'agglomérats biphasiques. Les propriétés mécaniques ont confirmé la création d'un réseau de charges pour les composites à base de MB. L'interaction entre la cellulose et l'ATP a été confirmée par des micrographies MEB qui révèlent des amas composés d'amidon et de cellulose formés lors de la mise en œuvre. Cette modification de morphologie est induite par l'affinité entre les composants ATP et cellulose. Elle induit aussi une déformation prononcée de l'ATP lors de la cryo-fracture dans les zones où les MFC sont présentes. L'ATP déformé apparaît alors sous la forme d'aiguilles.



**TITLE : Interaction between thermoplastic starch and cellulose in PBAT composites with cellulosic fillers**

Mariam Keskes<sup>(1,2)</sup>, Melinda Desse<sup>(1)</sup>, Mohamed Jaziri<sup>(2)</sup>, Christian Carrot<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Univ Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA Lyon, Université Jean Monnet, F-42023 SAINT-ETIENNE Cédex 2, France

<sup>(2)</sup> Laboratoire Electrochimie et Environnement, ENIS, Université de Sfax, Sfax 3038, Tunisie

***Abstract***

Starch and cellulose are two carbohydrate polymers with similar chemical structures. The aim of this paper is to prove evidence of interactions between thermoplastic starch (TPS) and cellulose in PBAT based composites. TPS used in this work was already well dispersed in PBAT in a commercial polymer form named Mater-Bi (MB). Many microscopic observations were performed on composites based on either MB or neat PBAT both reinforced by 5 to 10%-wt of microfibrillated cellulose (MFC). Mechanical properties were also determined by tensile tests or dynamic mechanical analysis in solid and in the melt state to reveal if any percolating network was created at these filler contents and to determine the effect of TPS or any possible interaction of the components. Results indicated that interaction or affinity between TPS and cellulose was the origin of the adhesion of the two components and of the creation of biphasic agglomerates. Mechanical properties indicated the creation of a clear percolating network for composites based on MB and a clear effect of interaction between cellulose and TPS was also detected.

***Keywords:*** Composites, Cellulose, thermoplastic starch, interaction, Scanning electron microscopy

## **1. Introduction:**

Recently, there has been a soaring interest in using renewable resources for the preparation of different kinds of materials in order to reduce the amount of petroleum-based plastics and resolve an environmental issue. Starch and cellulose are two polymers belonging to the polysaccharide family and among the most promising biomaterials due to attractive properties such as low cost, biodegradability, renewability and abundance [1-8] which make these materials the subject of many research studies especially with the growing environmental issues.

Cellulose is a linear homopolymer composed of successive units of  $\beta$ -D-anhydroglucopyranose linked by  $\beta$ -1,4 ether bonds called glycosidic links, and containing three hydroxyl groups [9]. Along investigations in the development of cellulose as an important resource, its use in either its native form as cellulose microfibrils (MFC) or after an acid hydrolysis treatment as cellulose nanocrystals (CNC) has been of growing interest. Their appealing mechanical properties make them a perfect choice in the reinforcement of thermoplastic polymers for many applications including packaging [10-13].

Starch is produced by agricultural plants in the form of hydrophilic grains. It is mainly extracted from many botanical varieties like potato, corn, rice...etc. Chemically, it is mainly composed of two different macromolecules presenting different chemical structures, amylose and amylopectin. Their content is different depending on the botanical source ; for example, corn starch contains between 21 and 27% of amylose [14-17] whereas rice starch contains 15-35% [18]. Amylose is a linear homopolymer composed of linear long chains of  $\alpha$ -1, 4 linked D-glucose units with few branches and localized mainly in the amorphous parts of the starch grains. Amylopectin is a highly branched and semi-crystalline homopolymer composed of much shorter chains of  $\alpha$ -1, 4 -linked D-glucan, highly branched through additional  $\alpha$ -1, 6 -D-glucose linkages [15, 19]. Starch granules can undergo specific thermomechanical process (for example extrusion) in an excess of water with the aid of plasticizers to obtain thermoplastic starch (TPS) [20] which can replace polymers or can be used as loose fillers in many applications such as food packaging [21], compostable foams [22], disposable diapers [23] or even coatings [24].

The production of a composite material with good mechanical and physico-chemical properties strongly depends on the interphase. In fact, the interaction between the matrix and the filler creates an interphase with chemical and mechanical characteristics different from

those of the composite components. The chemical nature of hydrophobic polymers, such as PBAT, and hydrophilic fillers, such as cellulose, makes it problematic to obtain an interphase with good properties which can significantly reduce the properties of the resulting composite material. Many studies have investigated the effect of the addition of a compatibilizer which can interact with both the polymer and the filler as a way to improve the lack of interaction between the two components. In this context, polyethylene glycol (PEG) has been widely investigated as a compatibilizer in PBAT/cellulose based composites. De Souza et al. [25] reinforced PBAT with pegylated nanocellulose (pegylated-NC) by melt-mixing process. The nanocomposites presented improved mechanical properties attributed to good interaction and improved adhesion between pegylated-NC and the polymer matrix. This resulted in higher thermal stability and lower tendency to absorb water. Moustafa et al. [26] also used PEG as compatibilizer for coffee grounds (cellulose) / PBAT composites prepared by extrusion. Coffee ground fillers showed good interaction with the PEG due to chemical interaction between hydroxyl groups of the fillers and PEG which acted as a plasticizer phase. Better dispersion, tensile properties, and thermal stability were obtained.

In this work, we investigated the effect of the addition of TPS as a compatibilizer already dispersed in PBAT on composite properties. It aims at completing existing research that has studied Cellulose/PBAT/TPS [27-29] composites without focusing on the probable compatibilizing effect of starch considering the chemical similarity and compatibility with cellulose. A commercial polymer, based on PBAT containing TPS [30-32] is used as polymer matrix and microfibrillated cellulose MFC as cellulosic fillers. Neat PBAT/cellulose composites were also elaborated and studied for comparison purposes.

## **2. Materials and methods:**

### *2.1 Materials*

The PBAT polymer matrix used in this study contains 44 mol-% of butylene terephthalate, 56 mol-% butylene adipate (Ecoflex® BASF, Germany). Its density at room temperature is 1.25-1.27 g/cm<sup>3</sup> and the melting temperature is 119 °C. A commercial blend of biodegradable polyesters with starch and biodegradable polyol as starch plasticizer [33] (Mater-Bi® EF04P, Novamont, Italy), was also used. The melting point is 119°C and the density is 1.27 g/cm<sup>3</sup>. These properties confirm that the biodegradable polymer is also PBAT. According to the producer, the plasticizer used in Mater-Bi is glycerol. In this work, we will refer to this blend as MB for simplification purposes.



Microfibrillated cellulose (MFC) was purchased from INOFIB, France. They are referred to as enzymatic freeze-dried CNF by the producer and used as the cellulosic reinforcement in PBAT composites.

## *2.2 Composite preparation*

All composites were prepared in the melt using a PolyLab Haake™ OS Rheomix above the melting temperature of both polymers (120°C) and under the degradation temperature of cellulosic filler (beyond 330 °C for cellulose nanofibers, [34]). The processing temperature was fixed at 150°C. Preliminary tests were done to determine the best processing conditions leading to the best mechanical properties of the composite materials. Rotation speed of 120 rpm, equivalent to a shear rate of 60 s<sup>-1</sup>, and mixing time of 600 s were chosen for most of the produced composite materials. To further understand what happens during the processing, the mixing time was extended to 1200 s or reduced to 400 s for two blends.

The mix was then compression molded at 150°C and 100 bars during 3 to 5 minutes to obtain plates or films with various thicknesses depending on the intended characterization: 2 mm for mechanical and morphology analysis or 0.5 mm - 1 mm for rheological characterization.

## *2.3. Thermogravimetric analysis – TGA*

The neat polymer (MB) was characterized by thermogravimetric analysis (TGA). TGA of MB was conducted in a Mettler Toledo analyzer. A heating rate of 10 °C/min and a sample weight of 20 mg in an alumina crucible were used. Thermogram was recorded over a temperature range of 30–700 °C in the presence of nitrogen atmosphere with a flow rate of 80 ml/min.

## *2.4. FT-IR spectroscopy*

Infrared spectrum of MB was obtained in a Nicolet Nexux FT-IR in ATR mode (attenuated total reflectance) within the range of 4000-700 cm<sup>-1</sup>, with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and 32 scans. The tested sample was a film with a thickness of about 150 µm. It is obtained by compression under a pressure of 150 bars and at a temperature of 150°C.

## *2.5. Scanning electron microscopy – SEM*

The morphology of the composite samples was observed using either a mini scanning electron microscope HIROX SH-4000 M in high vacuum operated at 15-20 kV or an

environmental scanning electron microscope ESEM-FEG XL30 in a pressure of 0.1-1 m.Pa operated at 10kV and a working distance between 10 and 12 mm. The specimens obtained before and after compression molding were frozen in liquid nitrogen, fractured and gold-coated by sputtering during 60-70s.

### *2.6. Tensile tests*

Tensile tests were performed using a Shimadzu tensile device with specimens obtained by compression molding and cut to dumbbell shape according to ISO 527-2 standards (58 x 5 x 2 mm<sup>3</sup>). Specimens were dried under vacuum for 10 hours at 80°C to homogenize the crystallization history and to evacuate humidity. For each composition, at least 5 specimens were tested with 10 mm/min crosshead speed at 23°C.

### *2.7. Dynamical mechanical analysis – DMA*

The measurement of the variation of the dynamic modulus with temperature at constant frequency was performed using a dynamical mechanical thermal analyser Q800 (TA instruments) on films (0.1 to 0.3 mm thickness). Experiments were performed with the film under tension. A static pre-load force (0.1 N) was applied to the sample prior to the dynamic oscillation to prevent film buckling. During measurement, the instrument was programmed to maintain the static load at 140% of the force required to oscillate the sample. First, strain sweeps were made on each sample composition to determine the linear viscoelastic domain, and to define the composition dependent constant strain to be applied for further experiments. A wide range of temperatures (-50°C to +150°C) was investigated during temperature sweeps at a constant heating rate of 3 °C/min and oscillating frequency of 1 Hz were used.

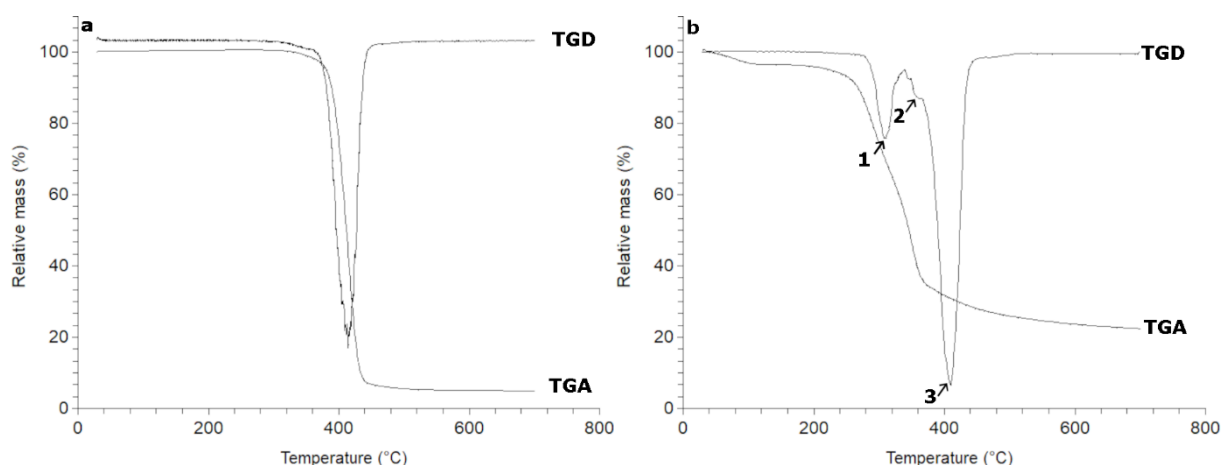
### *2.8. Shear rheology*

Dynamic frequency sweep tests in the melt were conducted using ARES G2 Rheometer (TA instrument). The shear storage modulus  $G'$  and the shear loss modulus  $G''$  were measured as a function of angular frequency (between 0.01 and 100 rad/s) at 150°C, using parallel plates of 25 mm of diameter and a gap between 0.5-1 mm. Dynamic strain sweep tests were conducted between 0.01% and 100% at two different angular frequency (1 and 100 rad/s) in all samples to select the strain amplitude within the linear viscoelastic region of the material.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Evidence of the presence of starch in MB matrix

Thermogravimetric analysis and FT-IR spectroscopy were performed to confirm the main components of MB which were also confirmed by other studies [30-32]. The TGA curve and the derivative (TGD) of PBAT and MB are presented in Figure 1. The thermal degradation of the MB matrix is a cumulative phenomenon of the degradation of its components (PBAT, starch and additives). Actually, the derivative curve (Figure 1b) shows three peaks corresponding three stages of degradation. The first peak (1) is attributed to the degradation of starch ( $T_{\max} = 310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [35-36]. The second peak (2) at  $T_{\max} = 356 \text{ }^{\circ}\text{C}$  corresponds to the degradation of additives. The third peak (3) is associated with the degradation of PBAT ( $T_{\max} = 408 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) according to the values reported in the literature and determined under the same conditions for neat PBAT [37]. By comparison, the derivative curve of PBAT (Figure 1a) shows only the third peak at  $408 \text{ }^{\circ}\text{C}$  corresponding to the degradation of PBAT and a small shoulder associated to the degradation of additives at the same temperature of degradation of additives (around  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). The analysis of the TGD curve gives the approximative weight contents for each component in MB; 20%-wt starch, 10%-wt additives and 70%-wt PBAT. Under nitrogen atmosphere, the TGA curve of MB shows a larger amount of residue at  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (about 20%) than for PBAT. This is due to the effect of the char formed by degraded starch.



**Figure IV.1:** TGA and TGD Curves of (a) neat PBAT and (b) Mater-Bi® (EF04P) under nitrogen flow

Figure 2 presents the FTIR spectrum of MB. In comparison with previous work [38-40], the absorption bands that characterize different groups of PBAT are observed on the

spectrum. Peaks around  $3000\text{ cm}^{-1}$  are associated with the (C-H) stretching in the aliphatic and aromatic parts. The band at  $1720\text{ cm}^{-1}$  is associated with the vibration of the double-bonded carbonyl (C=O) in the ester functions. The band at  $1274\text{ cm}^{-1}$  is associated with the vibration of the single bonds (C-O) of the same ester functions. The absorption bands at 1019, 1456, 1495 and  $1577\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the vibrations of the phenylene groups. The thin band at  $725\text{ cm}^{-1}$  is associated with the C-C covalent bonds of the four adjacent methylenes (-CH<sub>2</sub>-). The absorption bands corresponding to the aromatic rings are located at wave numbers between 700 and  $900\text{ cm}^{-1}$ . All the other bands (between  $3900\text{-}3300$ ,  $1445\text{-}1325$ ,  $1250$  and  $900\text{ cm}^{-1}$ ) are mainly associated with the starch present in the polymer. These results along with thermogravimetric analysis results confirm that the MB polymer used is based on polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT), starch and additives.

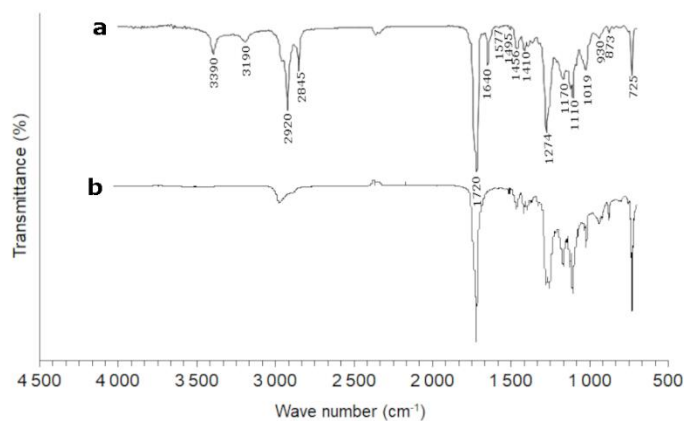


Figure IV.2: FT-IR spectrum of MB (a), and neat PBAT (b)

### 3.2. Interaction of starch with cellulose

Table 1 presents the mechanical properties measured in tensile tests: Young's modulus  $E$ , ultimate tensile strength  $\sigma_F$  and elongation at break  $\epsilon_B$ , of composites reinforced with 5 and 10%-wt of fillers in PBAT and in MB. To study the influence of starch on composite materials in presence of cellulose (MFC), the variation of the Young's modulus with the filler content for composites based on PBAT and MB are presented in Figure 3.

First of all, a reinforcing effect of starch can be noticed since neat MB is slightly more rigid than neat PBAT. The difference becomes more obvious when the MFC are added since the error bars are much smaller in this case. Furthermore, the variation of the Young's

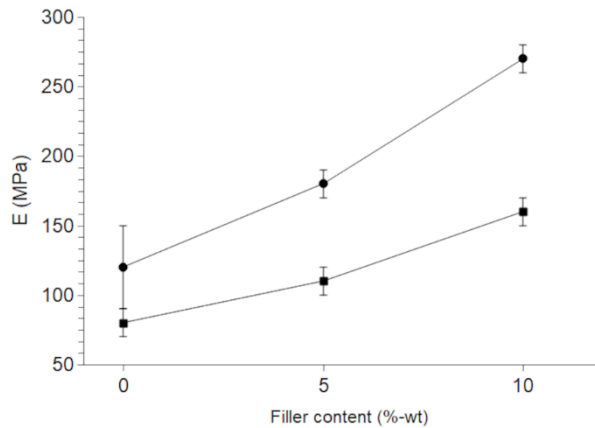
modulus with the filler content is steeper for composites based on MB than for those based on PBAT.

The improvement of the Young's modulus by adding equal contents of cellulosic filler, either 5 to 10%-wt, is always more important in MB than in PBAT. Adding 5%-wt of MFC improved the Young's modulus by 50% in MB and only 35% in PBAT, similarly adding 10%-wt of MFC improved the Young's modulus by 125% in MB while it's only 100% in PBAT. These values are calculated with regards to the neat polymer, PBAT or MB, and did not take into account the reinforcing effect of starch itself as a filler. Adding 10%-wt of MFC decreased the elongation at break by about 87 % in MB composites. This loss of extension at break is much higher in PBAT composites in relative value since neat PBAT has a larger elongation at break (more than 900%). Therefore, in this case, the loss of elongation at break after adding 10%-wt of MFC is almost 90% (from more than 900% to 110%). Adding 10%-wt of MFC decreased the stress at break by more than 63% in PBAT and it remains constant in MB within uncertainties.

This indicates an improved dispersion of cellulose in MB in comparison with PBAT. This can be attributed to the higher density of interactions between starch and cellulose, especially of hydrogen bonds occurring between the -hydroxyl groups present at the surface of both polysaccharides.

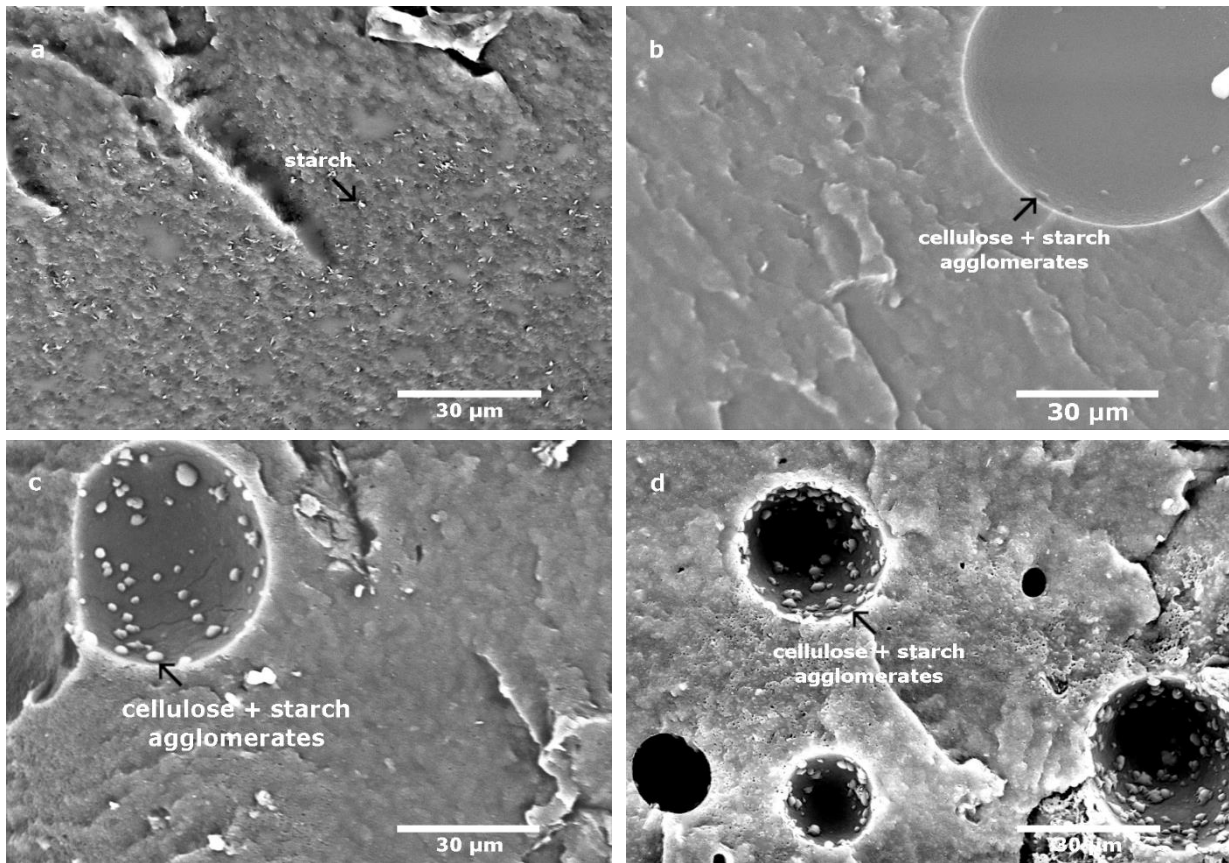
**Table 1:** Mechanical properties of neat PBAT, neat MB and biocomposites

Type	Cellulosic filler content (%-wt)	E (MPa)	$\sigma_F$ (MPa)	$\epsilon_B$ (%)
PBAT	0	80 ± 10	> 30 (not broken)	> 900 (not broken)
	5	110 ± 10	11 ± 2	270 ± 130
	10	160 ± 10	11 ± 1	110 ± 30
MB	0	120 ± 30	13 ± 1	180 ± 20
	5	180 ± 10	10 ± 1	50 ± 10
	10	270 ± 10	14 ± 2	25 ± 5



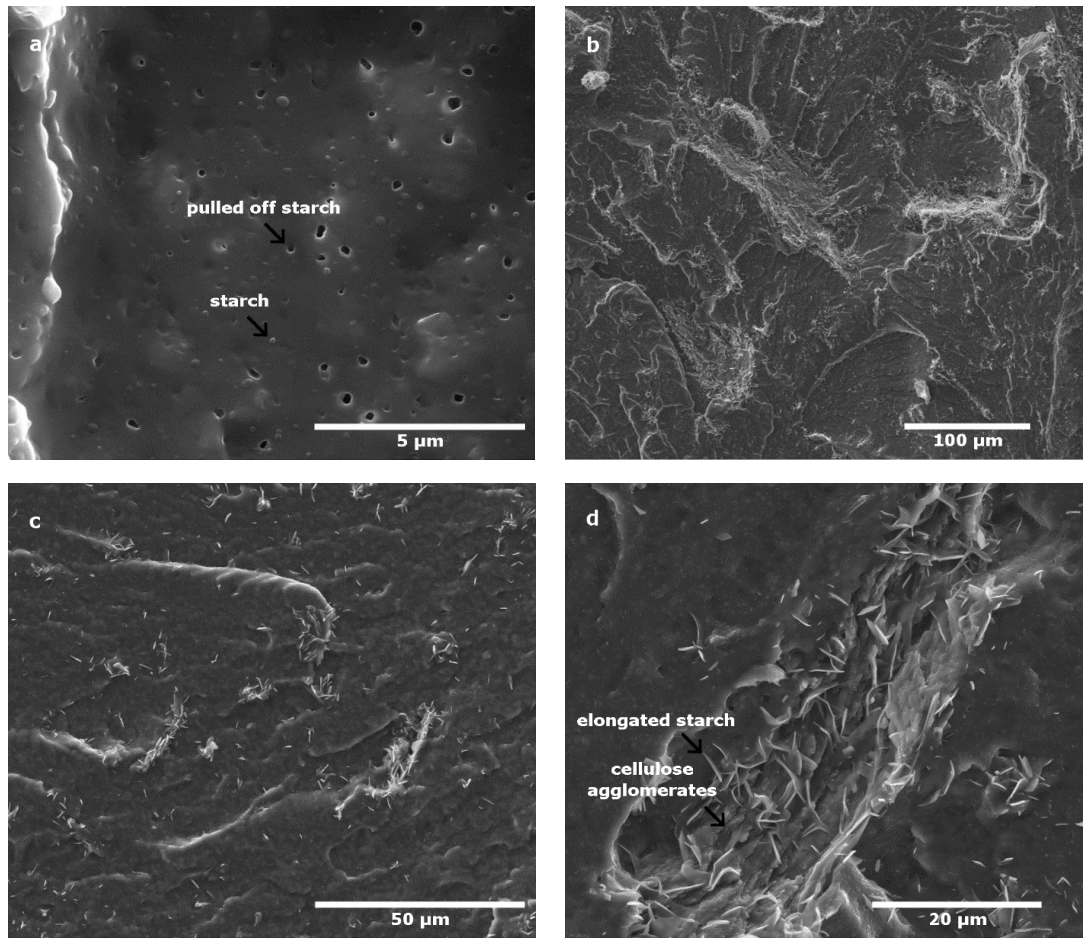
**Figure IV.3:** Young's modulus versus filler content for composites made with MFC filler in: MB (●), PBAT (■) (lines are guides for the eye).

To highlight the interaction between cellulose and starch during the melt mixing at high temperature, three blends were prepared varying the mixing time: 400s, 600s and 1200s and observed with SEM without compression. Microscopic observations of neat MB (a) and composites with 5%-wt MFC blends at different mixing times: b (400 s), c (600 s) and d (1200 s) are presented in Figure 4. Figure 4a shows the presence of white dots corresponding to TPS (starch) which looks well dispersed in PBAT. Micrographs of the composite material (Figure 4b, 4c, 4d) show an arrangement of spherical white agglomerates on porosities. These agglomerates are composed of starch and cellulose. They result from the interaction that occurred between the two components during the processing at high temperature. The amount of these agglomerates increases with the mixing time, confirming the kinetic aspect of the process as, during flow and mixing, cellulose and starch get in contact.



**Figure IV.4:** Microscopic observations of: (a) neat MB and composites with 5%-wt MFC prepared in an internal mixer at 150°C for (b) 400 s, (c) 600 s, (d) 1200 s.

Figure 5 presents micrographs of cryo-fractured surfaces of neat MB (a) samples after compression and composites with 5%-wt MFC (b, c, d) at different magnifications. Figure 5a shows a smooth surface with the presence of spherical starch grains well dispersed in PBAT and empty cavities as well corresponding to starch grains that have been pulled out of the matrix during the cryo-fracture. Figure 5d of the composite material reinforced with 5%-wt MFC shows elongated starch grains looking like needles surrounded by MFC agglomerates. The interaction of the two components starch/cellulose induces a pronounced deformation in the areas where micro-fibrils of cellulose are present during the cryo-fracture. This stretches the starch grains and gives them this characteristic shape of needles. Generally, agglomerated MFC are hard to locate and to observe in the blends and composites, however the presence of deformed starch makes it easier to locate MFC agglomerates as it can be observed in Figure 5b and 5c and provides an idea of the distribution of agglomerates in PBAT blends. All these results confirm the compatibilizing effect of starch in PBAT/cellulose composites.

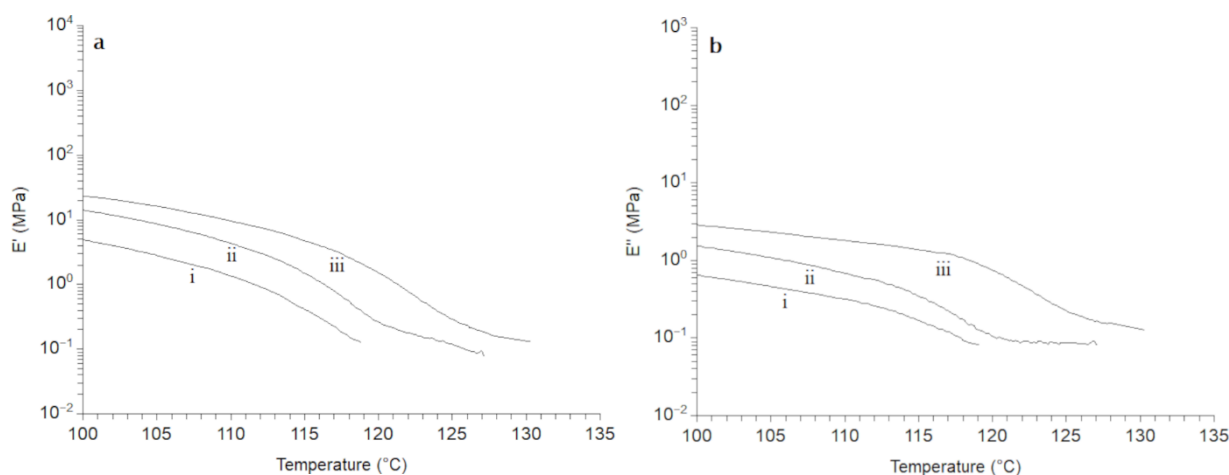


**Figure IV.5:** Microscopic observations of: (a) neat MB and (b, c, d) composites made with 5%-wt MFC

### 3.3. Percolating network of MFC

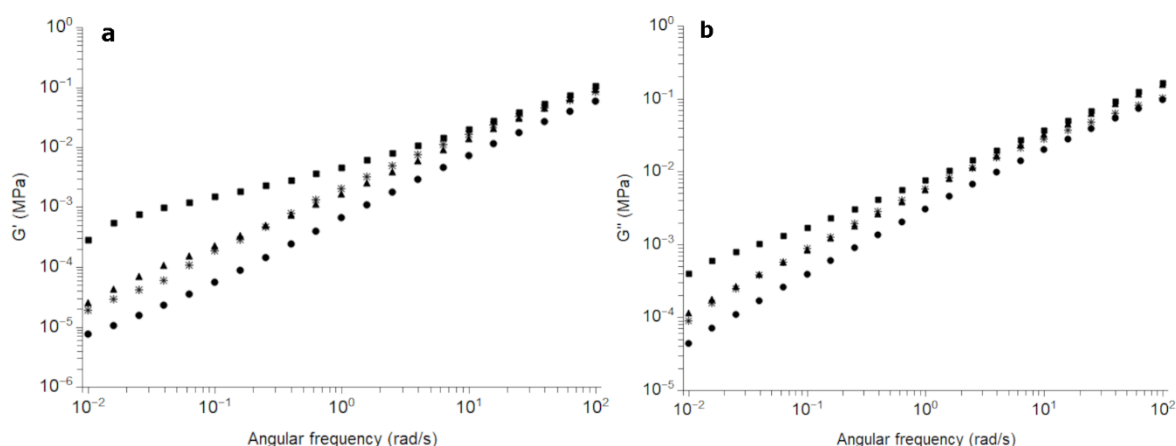
Figure 6 presents results of dynamic mechanical analysis in solid for MB and composites with 5 and 10%-wt MFC. The results of storage modulus and the loss modulus in Figure 6a and 6b show that neat MB breaks at the melting temperature (119°C) of PBAT. Meanwhile, composites containing MFC keep a substantial modulus above the melting temperature and a secondary plateau of modulus is observed at 0.1 MPa. In addition, the modulus is higher on the overall temperature range. At the melting temperature of PBAT, the modulus of the composite with 10%-wt MFC is 3MPa.





**Figure IV.6:** a) Storage and b) loss modulus measured during dynamic mechanical analysis in solid state at 1 rad/s of: (i) neat MB, (ii) MB+5%-wt MFC, (iii) MB+10%-wt MFC

Results of dynamic mechanical analysis in solid state were confirmed by experiments carried out in the melt. Figure 7 presents results of dynamic mechanical analysis in the melt for MB and composites with 5 and 10%-wt MFC and for PBAT composite with 10%-wt MFC. The secondary plateau observed at high temperature in Figure 7a, presenting the storage modulus versus frequency, reflects in a long relaxation time at low frequency, even at 150°C. Figure 6 and the low frequency relaxation in Figure 7 indicate a strong network of MFC for composites with 10%-wtMFC. The network is weaker at 5%-wt MFC. A slight effect can also be observed at 150°C for composites made with neat PBAT matrix and 10%-wt MFC in the melt. Nevertheless, the effect is minor in comparison to MB confirming the compatibilizing effect of starch in PBAT/cellulose composites.

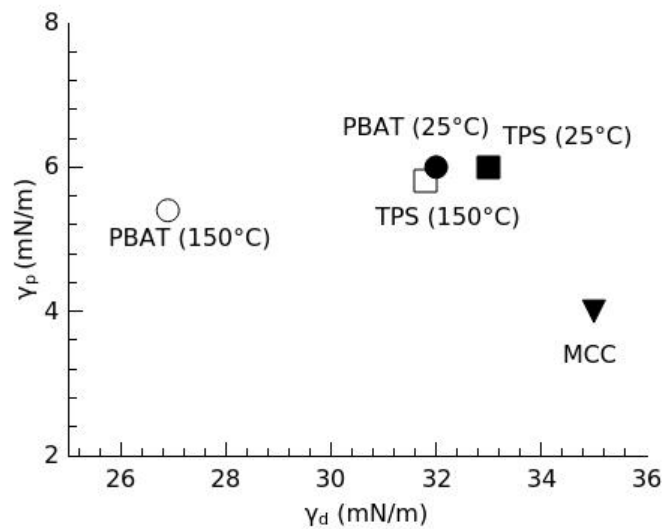


**Figure IV.7:** Dynamic mechanical analysis in the melt of: (●) neat MB, (▲) MB+5%-wt MFC, (■) MB+10%-wt MFC, (\*) PBAT+10%-wt MFC

A comparison of the surface tension and its dispersive and polar components of the polymer PBAT, TPS and microcrystalline cellulose (MCC), presented in Table 2, can explain the interaction between cellulose and thermoplastic starch in PBAT composites particularly in the melt state. In Table 2, data from literature for the dispersive and polar surface tension components of the composite ingredients are given. Values at the processing temperature of 150°C were calculated from a linear interpolation of the components between values at known temperature for PBAT. PBAT also being the matrix of the Mater-Bi polymer. The second phase of Mater-Bi is known to be TPS from starch and 10 %-wt glycerol according to the producer and to FT-IR and TGA measurements. Values were also calculated at 150°C from data for starch and glycerol, though no data of surface tension at 150°C for MCC and starch can be found in the literature. Table 2 and sketch of Figure 8 gives the location of the various ingredients according to their surface tension at 25 and 150°C in the dispersive and polar components space. Better affinity of MCC with TPS than with PBAT is clearly shown at the processing temperature of 150°C. This enables the migration of TPS towards MCC fillers. At room temperature, the affinity is quite similar to that at 150°C but the location of the TPS is definitely frozen by the cooling and crystallization of the PBAT matrix and TPS acts to improve adhesion as a compatibilizer.

**Table 2:** Literature or calculated values of surface tension and its components for PBAT, TPS and MCC at 25 and 150°C

Component	T (°C)	$\gamma$ (mN/m)	$\gamma_d$ (mN/m)	$\gamma_p$ (mN/m)	ref
PBAT	25	28	23	5	[41]
	200	38	32	6	[41]
Starch	25	36	32	4	[42]
Glycerol	25	63	37	26	[43]
	150	52	30	22	[43]
TPS	25	39	33	6	calculated
	150	38	32	6	calculated
MCC	25	39	35	4	[44]



**Figure IV.8:** Location of the composite ingredients according to their surface tension at 25°C and 150°C (processing temperature), presented in the polar and dispersive components space.

#### 4. Conclusion:

In this study, we have investigated composites based on MB, a commercial blend of biodegradable polyester which is PBAT and thermoplastic starch (TPS), filled with well-known cellulosic fillers, micro/nano-fibrillated cellulose (MFC). As we tested composites reinforced with 5 and 10%-wt of the cellulosic filler based on either MB or PBAT, a very interesting interaction was noticed between TPS and cellulose. SEM micrographs of composite materials before compression have showed white agglomerates composed of starch and cellulose. The amount of these agglomerates increases as the mixing time of the composites increases from 400s to 1200s. It seems that a kind of phase separation took place during the processing of the composite materials due to a greater affinity between starch and cellulose components. This interaction induces a pronounced deformation of starch in areas where MFC are present and make them take the shape of needles. The same phenomenon was observed in SEM micrographs of the surface of composites after a cryo-fracture which is responsible of a similar deformation of starch grains. Mechanical properties of MB based composites compared with PBAT based composites also confirmed the effect of starch. The increase of the Young's modulus compared to the corresponding neat polymer is always more important in MB based composites than in PBAT, for example, by 25% for composites with 10%-wt MFC which represents the effect of the interaction between starch and cellulose. Dynamic mechanical analysis results in solid and in the melt indicated the presence of a percolating network for composites made with 10%-wt of the filler. This was deduced by the

clear plateaus obtained at low frequencies in DMA tests in the melt or by the substantial modulus above the melting temperature for DMA test in solid. This effect was much more obvious for composites based on MB. All these results confirm the compatibilizing effect of starch in PBAT/cellulose composites and the interesting interaction between starch and cellulose, responsible for an increase of the mechanical properties in the elastic domain and lower damage of the ductility of the material in the plastic domain.

### **Acknowledgments**

This work is carried out in part under the Mobidoc Scheme, funded by the EU through the EMORI program and managed by the ANPR, in part by the action Eiffel scholarship of excellence. The authors thank Pierre Alcouffe for the SEM observations with ESEM-FEG XL30.

## References

1. R. Nasser and N. Mohammadi. Starch-based nanocomposites: A comparative performance study of cellulose whiskers and starch nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 2014; 106: 432–439.
2. F. Xie, E. Pollet, P. J. Halley, and L. Avérous. Starch-based nano-biocomposites. *Progress in Polymer Science* 2013; 38: 1590-1628.
3. M. Le Gars, B. Dhuiège, A. Delvart, M. N. Belgacem, K. Missoum, and J. Bras. High-Barrier and Antioxidant Poly(lactic acid)/Nanocellulose Multilayered Materials for Packaging. *ACS Omega* 2020; 5: 22816–22826.
4. T. Senthil Muthu Kumar, N. Rajini, K. Obi Reddy, A. Varada Rajulu, S. Siengchin, and N. Ayrilmis. All-cellulose composite films with cellulose matrix and Napier grass cellulose fibril fillers. *International Journal of Biological Macromolecules* 2018; 112: 1310–1315.
5. K. Missoum, P. Sadocco, J. Causio, M. N. Belgacem, and J. Bras. Antibacterial activity and biodegradability assessment of chemically grafted nanofibrillated cellulose. *Materials Science and Engineering* 2014; 45: 477–483.
6. A. Dufresne. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2017; 29: 1–8,
7. S. P. Bangar and W. S. Whiteside. Nano-cellulose reinforced starch bio composite films- A review on green composites. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021; 185: 849–860.
8. L. Yu, K. Dean, and L. Li. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science* 2006; 31: 576–602.
9. S. Eyley and W. Thielemans. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale* 2014; 6: 7764-7779.
10. L. Lendvai, J. Karger-Kocsis, Á. Kmetty, and S. X. Drakopoulos. Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2016; 133: 42397.
11. U. Schenker, J. Chardot, K. Missoum, A. Vishtal, and J. Bras. Short communication on the role of cellulosic fiber-based packaging in reduction of climate change impacts. *Carbohydrate Polymers* 2021; 254: 117248.

12. S. Saini, M. N. Belgacem, K. Missoum, and J. Bras. Natural active molecule chemical grafting on the surface of microfibrillated cellulose for fabrication of contact active antimicrobial surfaces. *Industrial Crops and Product* 2015; 78: 82–90.
13. M. L. Sanyang, R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, and R. Jumaidin. Sugar Palm Starch-Based Composites for Packaging Applications,” in *Bionanocomposites for Packaging Applications*, M. Jawaid and S. K. Swain, (Eds) Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 125–147.
14. H. Liu, L. Yu, F. Xie, and L. Chen. Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content. *Carbohydrate Polymers* 2006; 65: 357–363.
15. H.-J. Chung and Q. Liu. Impact of molecular structure of amylopectin and amylose on amylose chain association during cooling. *Carbohydrate Polymers* 2009; 77: 807–815.
16. F. L. Bates, D. French, and R. E. Rundle. Amylose and amylopectin content of starches determined by their iodine complex formation. *Journal of the American Chemical Society* 1943; 65: 142–151.
17. H. F. Zobel. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch - Stärke* 1988; 40: 44–50.
18. N. H. Zakaria, N. Muhammad, and M. M. A. B. Abdullah. Potential of Starch Nanocomposites for Biomedical Applications. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng* 2017; 209: 012087.
19. G. T. Oostergetel and E. F. J. van Bruggen. The crystalline domains in potato starch granules are arranged in a helical fashion. *Carbohydrate Polymers* 1993; 21: 7–12.
20. Y. Zhang, C. Rempel, and Q. Liu. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics—A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2014; 54: 1353–1370.
21. B. Khan, M. Bilal Khan Niazi, G. Samin, and Z. Jahan. Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review. *Journal of Food Process Engineering* 2017; 40: e12447.
22. B. F. Bergel, S. Dias Osorio, L. M. da Luz, and R. M. C. Santana. Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch. *Carbohydrate Polymers* 2018; 200: 106–114.
23. R. Y. Galimzyanova, D. R. Khisamieva, M. S. Lisanevich, and Y. N. Khakimullin. Study of the Properties of Compositions Based on Polylactic Acid and Thermoplastic Starch. *Key Engineering Materials* 2021; 899: 164–171.

24. L. F. Ferreira et al. Active coatings of thermoplastic starch and chitosan with alpha-tocopherol/bentonite for special green coffee beans. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021; 170: 810–819.
25. A. G. de Souza, G. F. de Lima, V. K. Rangari, and D. dos Santos Rosa. Investigation of surface-pegylated nanocellulose as reinforcing agent on PBAT biodegradable nanocomposites. *Polymer Composites* 2020; 41: 4340–4352.
26. H. Moustafa, C. Guizani, and A. Dufresne. Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2017; 134: 44498.
27. C. Yokesahachart, R. Yoksan, N. Khanoonkon, A. K. Mohanty, and M. Misra. Effect of jute fibers on morphological characteristics and properties of thermoplastic starch/biodegradable polyester blend. *Cellulose* 2021; 28: 5513–5530.
28. Y. Fourati, Q. Tarrés, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, and S. Boufi. Cellulose nanofibrils reinforced PBAT/TPS blends: Mechanical and rheological properties. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021; 183: 267–275.
29. J. P. López, P. Mutjé, A. J. F. Carvalho, A. A. S. Curvelo, and J. Gironès. Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: Evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties. *Industrial Crops and Products* 2013; 44: 300–305.
30. S. Sforzini, L. Oliveri, S. Chinaglia, and A. Viarengo. Application of Biotests for the Determination of Soil Ecotoxicity after Exposure to Biodegradable Plastics. *Frontiers in Environmental Science* 2016; 4: 68.
31. F. P. La Mantia, L. Ascione, M. C. Mistretta, M. Rapisarda, and P. Rizzarelli. Comparative Investigation on the Soil Burial Degradation Behaviour of Polymer Films for Agriculture before and after Photo-Oxidation. *Polymers* 2020; 12: 753.
32. A. F. Astner et al. Effects of soil particles and convective transport on dispersion and aggregation of nanoplastics via small-angle neutron scattering (SANS) and ultra SANS (USANS). *PloS one* 2020; 15: e0235893.
33. M. Tosin, M. Barbale, S. Chinaglia, and F. Degli-Innocenti. Disintegration and mineralization of mulch films and leaf litter in soil. *Polymer Degradation and Stability* 2020; 179: 109309.

34. W. Chen, H. Yu, Y. Liu, Y. Hai, M. Zhang, and P. Chen. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose* 2011; 18: 433–442.
35. C. R. di Franco, V. P. Cyras, J. P. Busalmen, R. A. Ruseckaite, and A. Vázquez. Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. *Polymer Degradation and Stability* 2004; 86: 95–103.
36. J. F. Mano, D. Koniarova, and R. L. Reis. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2003; 14: 127–135.
37. P. Cerruti et al. Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96: 839–846.
38. R. Al-Itry, K. Lamnawar, and A. Maazouz. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability* 2012; 97: 1898–1914.
39. R. Herrera, L. Franco, A. Rodríguez-Galán, and J. Puiggali. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2002; 40: 4141–4157.
40. K. Elfehri Borchani, C. Carrot, and M. Jaziri. Biocomposites of Alfa fibers dispersed in the Mater-Bi® type bioplastic: Morphology, mechanical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2015; 78: 371–379.
41. E. Jalali Dil and B. D. Favis, “Localization of micro- and nano-silica particles in heterophase poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Polymer* 2015; 76: 295–306.
42. J. W. Lawton. Surface Energy of Extruded and Jet Cooked Starch. *Starch - Stärke* 1995; 47: 62–67.
43. T. Hartus. Thermal studies of ink solvent and toner behaviour on coated paper: modelled in various printing methods using ink-coating component mixtures and laboratory scale print tests. Department of Bioproducts and Biosystems, Finland, 2020.
44. Q. Shen. Surface Properties of Cellulose and Cellulose Derivatives: A Review. *Model cellulosic surfaces* 2009; 1019:259–289.





**Chapitre 5 : L'effet du taux de cisaillement sur  
l'orientation des microfibrilles et des nanocristaux  
de cellulose dans les composites à base de PBAT  
(article N°4)**



Le chapitre précédent a montré comment la compatibilisation amène à une meilleure dispersion des charges nanocellulosiques. Pour des concentrations supérieures à la concentration critique de percolation (définie par le facteur de forme des charges fibrillaires), cela se concrétise par la percolation des charges et la formation d'un réseau qui augmente fortement la rigidité du composite de façon isotrope et réduit sa déformabilité. Toutefois, une orientation des charges peut donner des effets différents et en particulier permettre de créer des composites anisotropes. La disposition des charges dans une matrice polymère affecte donc fortement les propriétés et peut définir une isotropie ou une anisotropie des propriétés pour des applications spécifiques des matériaux composites. Contrôler l'orientation des charges celluloses à haut facteur de forme peut être utile pour adapter le matériau composite aux propriétés voulues.

Dans ce chapitre, le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) avec ou sans amidon thermoplastique (ATP) a été utilisé comme matrice dans des composites renforcés avec 5 et 10 %-m de deux différentes charges celluloses à haut facteur de forme, microfibrilles de cellulose (MFC) ou nanocristaux de cellulose (CNC). Les composites ont été préparés par mélange à l'état fondu à 150°C dans un mélangeur interne. Le matériau obtenu a été soit pressé soit mis en forme dans une micro-extrudeuse baxis (capacité 5 cm<sup>3</sup>) équipée d'une filière plate pour obtenir des joncs qui ont été par la suite découpés et testés.

Le matériau obtenu par compression après la mise en œuvre au mélangeur interne a été pris comme état de référence non-orienté, conduisant à des propriétés mécaniques isotropes. A l'opposé, les joncs extrudés sont testés pour révéler tout signe d'orientation des charges celluloses suite à leur passage dans la filière. Tout d'abord, en raison de la géométrie et des taux de cisaillements élevés dans les vis de l'extrudeuse, il apparaît que la dispersion a été améliorée par rapport à celle obtenue dans le mélangeur interne. Ceci se manifeste par l'amélioration des propriétés mécaniques dans le domaine plastique pour les composites obtenus par extrusion avec des taux de cisaillement dans la filière relativement faible. En revanche, l'extrusion à travers une filière à des taux de cisaillement élevés oriente les charges, MFC ou CNC. En effet, les résultats des essais de traction, des observations microscopiques, de l'AFM et de l'analyse mécanique dynamique ont montré que l'orientation des charges est possible pour des taux de cisaillement supérieurs à 10 à 15 s<sup>-1</sup> selon le type de charge. Les propriétés mécaniques dans le domaine élastique ont été améliorées dans la direction

d'extrusion pour presque tous les mélanges composites, indiquant l'orientation des charges. Par contre, lorsqu'un réseau de MFC était préalablement obtenu à l'état non orienté, notamment au-dessus de la composition de percolation, une diminution du module d'Young a été remarqué lors de la rupture du réseau percolant induite par l'orientation. En général, l'orientation des charges conduit à une rigidité uniaxiale à faible teneur en charge avec une meilleure ductilité qu'un matériau isotrope.

**TITLE: Effect of shear rate on orientation of cellulosic nano-fibers and nanocrystals in PBAT based composites**

Mariam Keskes<sup>(1,2)</sup>, Melinda Desse<sup>(1)</sup>, Mohamed Jaziri<sup>(2)</sup>, Christian Carrot<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Univ Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA Lyon, Université Jean Monnet, F-42023 SAINT-ETIENNE Cédex 2, France

<sup>(2)</sup> Laboratoire Electrochimie et Environnement, ENIS, Université de Sfax, Sfax 3038, Tunisie

***Abstract***

Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with or without thermoplastic starch (TPS) was used as matrix in composites reinforced with 5 and 10%-wt of microfibrillated cellulose (MFC) or cellulose nanocrystals (CNC). Composites were prepared by melt mixing at 150°C in an internal mixer. The obtained material was pressed or re-processed in a mini twin-screw extruder equipped with a flat die. Compression after mixing was taken as a reference state of low orientation, leading to isotropic mechanical properties. On the contrary, extrusion through a slit die was found to orient the fillers. Results of tensile tests, microscopic observations, AFM and dynamic mechanical analysis in the melt showed that orientation of fillers was possible for shear rates higher than 10 to 15 s<sup>-1</sup> depending on the filler type and preparation method. Actually, mechanical properties in the elastic domain were improved for almost all composites indicating orientation of the fillers. However, when a network of MFC was formed in the unoriented state especially above the percolation composition, a decrease in the Young's modulus indicates the break of the network induced by orientation. In general, orientation of fillers leads to uniaxial stiffness at lower filler content with much better ductility.

***Keywords:*** cellulose nanocrystals CNC, microfibrillated cellulose MFC, orientation, shear rate, extrusion

## **1. Introduction:**

The arrangement of fillers in the polymer matrix of composite materials strongly affects composite properties and applications. It dictates whether the composite material is isotropic or anisotropic which defines different behavior in each situation.

Microfibrillated cellulose (MFC), and cellulose nanocrystals (CNC) were abundantly used in polymer matrixes as fillers to produce bio-based composites with mechanical properties comparable to those of composites with conventional fibers like carbon or glass. MFCs are constituted of multiple fibrils with a high aspect ratio and contain amorphous and crystalline parts. The cross-sectional shape of MFC depends on the plant fiber from which they were extracted. For example, the section of the cellulose microfibrils of cotton is square [1]. Acid hydrolysis treatment can be carried out on cellulose fibrils to remove the amorphous parts and keep only the crystalline parts. This leads to cellulose nanocrystals (CNC) presenting a rod-like shape with high crystallinity (about 90% [2]) and a very high modulus, the value thereof depending on their origin and preparation method, but lying generally between 110 and 220 GPa in the long axis of the crystal and between 10 and 50 GPa in the transverse direction [3]. Cellulosic fillers with high aspect ratio generally also present strong anisotropy due to their chemical nature; the mechanical properties, especially the Young's modulus, are always more important in the fiber axis than in the transverse direction. Therefore, the incorporation of fillers with high aspect ratio, as MFC and CNC, in polymer matrixes can generate anisotropic properties of the resulting composite material. Managing the filler orientation enables the control of the properties of composite materials and the enlargement of their application areas. Attempts have been made to produce oriented cellulosic nanocomposites or neat nano-filler films in suspension. Three main methods are reported using various forces to move and orient the fillers in a preferential direction: mechanical or shear-based forces, magnetic forces and electrical forces [4-5]. Most of these studies have dealt with alignment of cellulosic fillers, mostly CNC, in suspension to produce neat cellulosic films or all cellulose nanocomposite or gels [6-23]. Few have studied orientation of these fillers in a thermoplastic polymer matrix for the reinforcement in composite materials [24-33]. Melt mixing at high temperatures was seldomly used and to our knowledge, did not show any clear results of orientation [34].

Reising et al. [7] have studied neat films of wood-based CNC made by casting method and proved the importance of shear rate in aligning CNC. In fact, they noticed that the degree of CNC alignment in films might be increased by increasing shear rates from 0 to 100  $\text{s}^{-1}$  during casting. The Young's modulus in the axial direction of CNC was increased from 14.9 GPa in the un-sheared samples to 21.6 GPa with 10  $\text{s}^{-1}$  shear rate and to 23 GPa with 100  $\text{s}^{-1}$  shear rate. Ten et al. [5] have demonstrated successful orientation of CNC using electrical field on PHBV/CNC composites produced by solvent casting but only for blends reinforced with 1.5 to 4%-wt CNC. Blends with a higher content remained isotropic. The dependence of the degree of the alignment of CNC fillers with filler content was attributed to high viscosity of the suspension and consecutive high restriction of CNC mobility. This caused the electric field to become ineffective in aligning the fillers especially in blends with well-structured 3 D network of the fillers. However, this is in disagreement with Chen et al. [25] who obtained alignment and orientation of CNC during dry spinning of cellulose acetate and a direct correlation with the elastic modulus which was improved more than 6 times its initial value despite a high CNC content (34%-wt) . They have demonstrated that CNC become more oriented along the fiber axis with increasing concentration. They also show that above a maximum level of orientation, for 34%-wt CNC, there is no further increase of the mechanical properties.

Iwamoto et al. [35] have prepared cellulose nanofibers (MFC) by TEMPO-mediated oxidation of wood pulp and tunicate cellulose. The suspension in water was then spun into an acetone coagulation bath and the authors observed a direct relationship between the spinning rate and shear rate with MFC alignment and mechanical strength. Similar observations were reported by Yao et al. [36]. These studies suggest that orientation is also possible with MFC fillers in polymer matrixes provided that applied shear rates are high enough to align fibrils. This was observed during processing by solvent casting while applying significant shear rate but on the contrary, no sign of anisotropy could be observed in the case of PP/MFC composites prepared in two steps by extrusion and injection molding [37]. The authors invoked the flexibility of MFC, as a possible reason for weak alignment during injection molding. A Similar trend was reported by Lisman et al. [34] for composites of PLA with 10%-wt MFC made by injection molding and compression molding. But, in these studies, no data of shear rates was provided.



The present study aims at investigating the influence of aspect ratio and shear rate on the orientation in composites prepared in the melt and based on two polymer matrixes (PBAT: poly(butylene adipate-co-terephthalate) and PBAT-TPS reinforced with either CNC or MFC. Comparison of the properties of composites prepared by melt mixing in an internal mixer followed by compression with those of materials extruded through a slit die at low or high shear rates, using a laboratory twin-screw extruder was carried out.

## **2. Materials and methods**

### *2.1 Materials*

The PBAT polymer matrix used in this study contains 44 mol-% of butylene terephthalate, 56 mol-% butylene adipate (Ecoflex® BASF, Germany). Density is 1.25-1.27 g/cm<sup>3</sup> at room temperature and the melting temperature is 119 °C. A commercial blend of the same biodegradable polyester PBAT containing 20 %-wt of thermoplastic starch and 10 %-wt glycerol as starch plasticizer [38] (Mater-Bi® EF04P, Novamont, Italy), was also used and will be referred to as PBAT-TPS. The melting point is 119°C and the density is 1.27 g/cm<sup>3</sup>. These properties confirm that the biodegradable polymer is also PBAT with similar monomeric composition.

Microfibrillated cellulose (MFC) was purchased from INOFIB, France. Cellulose nanocrystals (CNC) were purchased from the University of Maine, USA. This nano-filler is obtained by an acid hydrolysis (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) of wood pulp.

### *2.2 Composite preparation*

All composites were first prepared using a PolyLab Haake™ OS Rheomix. Polymer and fillers were blended in the melt at 150°C with mixing time of 600 s and rotation speed of 120 rpm. The value of shear rate during mixing in the internal mixer was calculated by approximating the flow as a Couette flow around the rotors.

In a first series of experiments, after the mixing stage, the materials were compression molded at 150°C and 100 bars during 3 to 5 minutes to obtain plates. In a second series of experiments, the materials were re-processed in a conical laboratory twin-screw extruder (Thermo Scientific HAAKE MiniLab II) at the same temperature of 150°C and a rotation speed of 300 rpm and in conditions of low filling ratio of the extruder which leads to a low throughput. The shear rate in the screws of the extruder can be calculated from the design of

the conical screws (diameter  $D(x)$ , and flight depth  $H(x)$ , where  $x$  is a coordinate along the extruder barrel) and the rotation speed of the screws ( $N$ ) (equation 1).

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi D(x)N}{H(x)} \quad (1)$$

The conical extruder has a length of 109.5 mm and along the screw, the diameter varies from 13.5 to 5.3 mm while the channel depth varies from 1.5 to 0.6 mm. Because of the intermeshing of the screws, the shear rate is constant along the screw at a given rotation speed.

The value of the shear rate in the slit die was calculated using equation 2.  $W$  and  $h$  are respectively the width and gap of the die,  $Q$  is the volumetric flow rate.

$$\dot{\gamma} = \frac{6Q}{Wh^2} \quad (2)$$

Therefore, in this second series of experiments, the materials experienced low shear in the slit die. In a third series of experiments, blends were extruded with the same rotation speed but with a higher filling of the extruder which implies a higher output and consequently, higher shear rates in the die according to Equation 2. For this, the conical extruder was operated in the recirculation mode prior to extrusion through the die. In this mode, the material flows through a side channel and is reinjected in the feeding part of the screws until the operator lets it flow through the slit die using a by-pass.

In a fourth series of experiments, the mixed material containing 10%-wt of MFC or CNC was fed into the barrel of a capillary rheometer equipped with a slit die (width: 8mm, gap: 0.5 mm, length: 30 mm) to produce composite ribbons. In these experiments, the capillary rheometer was used to get a better control of the shear rate during the extrusion, by varying the mass flow rate according to Equation 2.

### 2.3. Scanning electron microscopy – SEM

The morphologies of the obtained composites were observed using either scanning electron microscopes HIROX SH-4000 M and Hitachi S-3000N in high vacuum operated at 20-30 kV. The specimens, obtained by compression molding or extrusion, were either frozen in liquid nitrogen, fractured and gold-coated by sputtering during 60-70s or surfaced at 0°C and then gold-coated by sputtering with the same duration.

#### *2.4. Tensile tests*

Tensile tests were performed using a Shimadzu tensile device at 23°C using a crosshead speed of 10 mm/min. Specimens obtained by compression molding were cut to dumbbell shape according to ISO 527-2 standards (58 x 5 x 2 mm<sup>3</sup>). Extruded ribbon samples were cut at 58 mm length and their section was carefully measured. All samples were dried under vacuum for 10 hours at 80°C to homogenize their crystallization history and to evacuate humidity.

#### *2.5. Dynamical mechanical analysis – DMA*

The measurement of the variation of the dynamic modulus with temperature at constant frequency was performed using a dynamical mechanical thermal analyser Q800 (TA instruments) on films (0.1 to 0.3 mm thickness). Experiments were performed with the film under tension; thus, a static pre-load force (0.1 N) was applied to the sample prior to the dynamic oscillation to prevent film buckling. During the measurements, the instrument was programmed to keep the static load at 140% of the force required to oscillate the sample. A wide range of temperatures (−50°C to +150°C) was investigated during temperature sweeps at a constant heating rate of 3 °C/min and oscillating frequency of 1 Hz. Prior to the temperature ramp, strain sweeps were made on each sample composition to determine the linear viscoelastic domain at 1 Hz, and to define the composition dependent constant strain to be applied for further experiments.

#### *2.6. Atomic Force Microscopy (AFM)*

The orientation of the fibers was investigated with AFM on a Dimension Ikon device (Brüker) in the tapping and peak force mode. The chosen probe was a RESTPA 300-125 cantilever. The peak force mode was used to rule out artefacts of measurement in tapping mode and ensure that any difference in topography was matched with an increase in module, thus the results shown are only qualitative. Samples were prepared by cryo- ultramicrotomy.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Effect of the processing method on the anisotropy of mechanical properties: extrusion through the die at low shear rates

The effect of the process, compression after melt mixing in an internal mixing or twin-screw extrusion through a slit die, on the properties of blends of PBAT-TPS or PBAT, reinforced with MFC or CNC was studied. The mixing in the internal mixer was carried out at a rotation speed of 120 rpm, corresponding to a shear rate of  $60 \text{ s}^{-1}$  as calculated by approximating the flow as a Couette flow around the rotors. In the extruder, the shear rate is constant along the conical screw and its value that defines the state of dispersion was calculated from equation 1 and found to be  $140 \text{ s}^{-1}$ . However, the value of the shear rate in the die, which might influence orientation, was calculated to be  $10 \text{ s}^{-1}$  (equation 2) in the second series of experiments at low output.

Table 1 presents results of tensile tests on composite materials obtained by both processing methods. Values marked by a star (\*) indicate a non-broken sample and in this case, only the maximum values reached during the test are indicated. Figure 1 shows the outstanding large plastic domain of the PBAT based blend with 10%-wt MFC after extrusion in comparison to the same blend obtained by compression after melt mixing in the internal mixer solely.

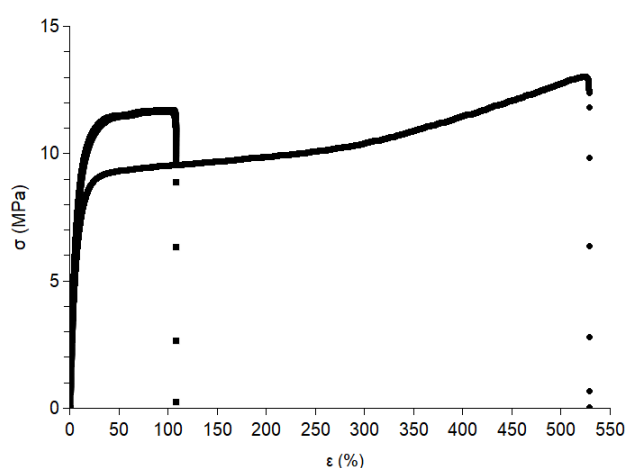


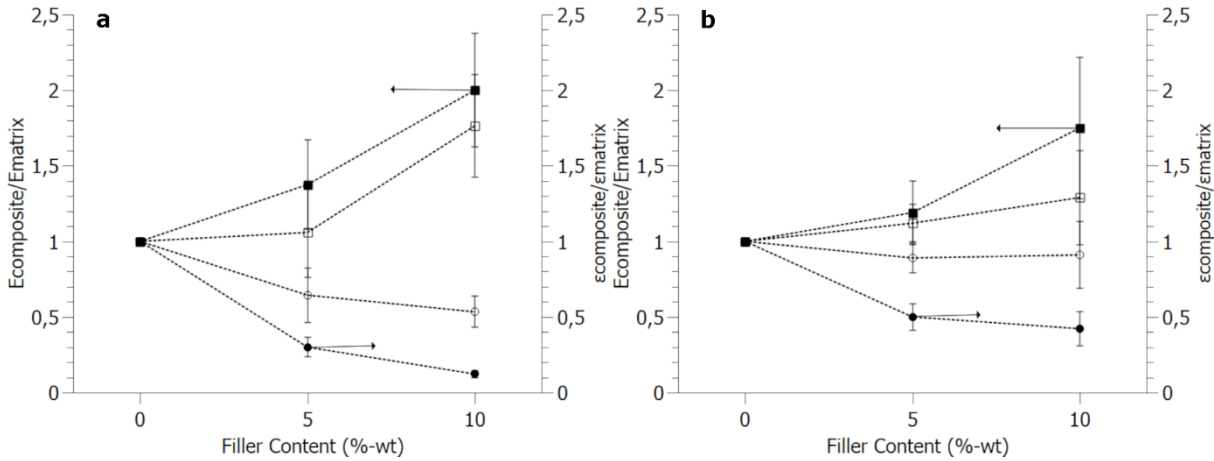
Figure V.1: Tensile curves of PBAT and 10% MFC blend obtained by: compression molding (■) extrusion (●)

Figure 2 shows the evolution of the relative Young's modulus and relative elongation at break at different filler contents for all PBAT based samples. Regarding the linear elastic domain at low strain, the process has no influence, the Young's modulus being almost the same within the uncertainty range indicated on Figure 1 and Table 1. On the other hand, in the plastic domain, elongation and stress at break of the extruded blends are significantly higher in comparison to compressed ones. Figure 2 drawn in the case of PBAT with CNC or MFC shows that values for neat polymers obtained by compression or by extrusion are close but those of composites diverge when the filler content increases. For example, elongation at break increases from  $110 \pm 30 \%$  to  $480 \pm 50 \%$  (by 340 %) for composites based on PBAT with 10%-wt MFC and from  $380 \pm 40 \%$  to  $820 \pm 60$  (by 120 %) for composites based on PBAT with 10%-wt CNC. Actually, the constancy of the Young's modulus indicates that no orientation of the fillers occurs by extrusion through the die in these processing conditions. Conversely, the extrusion improves the elongation at break for most of the compositions with PBAT blends whatever the filler nature because of the improved dispersing capability of the extruder partly from the screw design and partly from the higher shear rate. For PBAT-TPS, similar behavior was observed with CNC but not with MFC. Elongation at break increases only slightly by 50%, from  $50 \pm 10\%$  to  $75 \pm 8\%$  for composites based on PBAT-TPS with 5%-wt MFC and remains almost constant with 10%-wt MFC regarding error bars. In a previous study, we demonstrated preferential interaction of MFC with thermoplastic starch, both experimentally and from interfacial tension components. The better affinity of TPS with MFC than with PBAT, leads to a preferential location of the starch around MFC agglomerates and even may contribute to the formation and cohesiveness of MFC-starch agglomerates which can trap the fibrils. Though the affinity is also present in the case of CNC, these fillers having a smaller aspect ratio, their agglomerates show less resistance to break in PBAT-TPS.

**Table 1:** Mechanical properties of neat PBAT, PBAT-TPS and biocomposites obtained either by compression or by extrusion at 23°C and 10 mm/min crosshead speed

Matrix	Filler	% -wt	Compression			Extrusion at low output		
			E (MPa)	$\sigma_F$ (MPa)	$\epsilon_B$ (%)	E (MPa)	$\sigma_F$ (MPa)	$\epsilon_B$ (%)
PBAT	No filler	0	80 ± 10	> 30*	> 900*	85 ± 5	> 30*	> 900*
	MFC	5	110 ± 10	11 ± 2	140-400**	90 ± 20	> 14*	> 580*
		10	160 ± 10	11 ± 1	110 ± 30	150 ± 20	14 ± 1	480 ± 50
	CNC	5	95 ± 5	19 ± 1	450 ± 10	95 ± 5	> 22*	> 800*
		10	140 ± 20	13 ± 1	380 ± 40	110 ± 20	21 ± 1	820 ± 60
PBAT-TPS	No filler	0	120 ± 30	13 ± 1	200 ± 30	110 ± 20	14 ± 1	200 ± 60
	MFC	5	180 ± 10	10 ± 1	50 ± 10	187 ± 5	10 ± 1	75 ± 8
		10	270 ± 10	14 ± 2	25 ± 5	260 ± 20	11 ± 2	35 ± 10
	CNC	5	175 ± 5	14 ± 2	130 ± 20	170 ± 10	13 ± 1	210 ± 20
		10	220 ± 10	11 ± 1	85 ± 5	200 ± 40	12 ± 2	180 ± 40

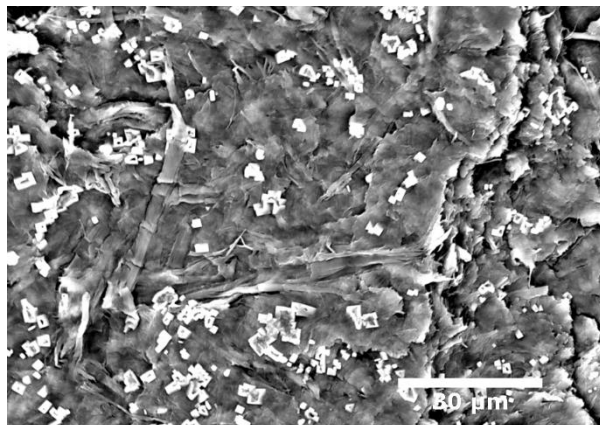
\* unbroken specimen, \*\*high dispersion of results



**Figure V.2:** Relative Young's modulus ( $\blacksquare$ ,  $\square$ ) and relative elongation at break  $\epsilon_B$  ( $\bullet$ ,  $\circ$ ) vs filler content for composites made with PBAT and MFC (a) and CNC (b) by compression (filled symbols) or by extrusion (open symbols)

Figure 3 shows a SEM picture of an extruded composite of PBAT containing 10%-wt of MFC. The samples were cut in the plane normal to the extrusion direction. In this highly concentrated area showing MFC agglomerates in the PBAT matrix. MFC fibrils can be seen either in the plane but also as white square sectioned fibrils in the direction of extrusion. These micrographs confirm little orientation during extrusion and are consistent with the results of tensile tests in the elastic domain. Isotropy is confirmed since fibrils are oriented quite similarly in the plane and normal directions. As already mentioned, in this series of

experiments, shear rate in the die was calculated (Equation 1) to be nearly  $10 \text{ s}^{-1}$  and the low shear rate in the die is responsible for the weak orientation.



*Figure V.3: Microscopic observations of PBAT based blend with 10% MFC obtained by extrusion*

### 3.2. Influence of output and shear rate in the extrusion die

In the third series of experiments, a higher output of the extruder was obtained by increasing the filling using the recirculation mode. In comparison to the second set of experiments, the output at the die exit was increased from  $0.03 \text{ g/s}$  to  $0.09 \text{ g/s}$  (3 times larger) because of a higher pressure in the extruder. The shear rate in the die was calculated to be  $50 \text{ s}^{-1}$  for blends reinforced with MFC and  $14 \text{ s}^{-1}$  for blends reinforced with CNC. In comparison to the normal extrusion process, the shear rate is 1.4 times larger in the case of CNC based composites and 5 times larger in the case of MFC based composites. This is due to a difference in material viscosity that influences the flow in the extruder.

Results of tensile tests carried out on blends prepared in both low and high output conditions are reported in Table 2. First of all, almost no differences can be noticed in the plastic domain at high strains. Secondly; tensile strength and elongation at break have increased in comparison to composites obtained by compression, because of better dispersion brought by the higher shear rate in the screw. However, deep changes appeared clearly in the elastic domain for the extrusion at high output (higher shear rate in the die). The Young's modulus increased for all composites reinforced with CNC fillers both in PBAT-TPS and in PBAT. For example, the increase is about 70 % in PBAT with 5%-wt MFC blend and 110 % in PBAT with 5%-wt CNC blend. This shows that orientation of the fillers has occurred during the flow in the die with condition of high shear rates induced by higher outputs

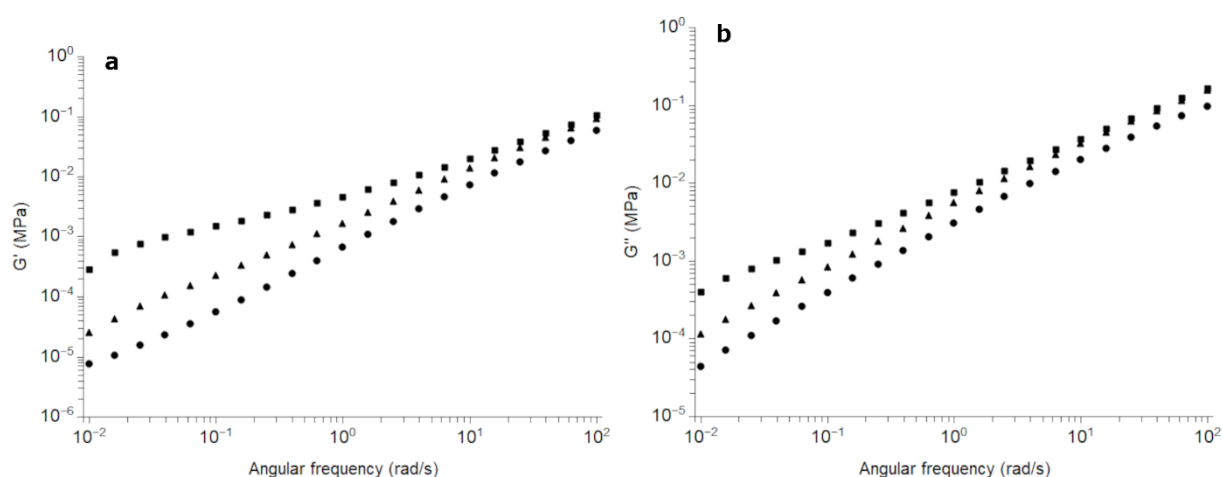
(Equation 2). This is consistent with the studies of Reising et al. [7] and Chen et al. [25] on the important role of shear rates in aligning cellulosic fillers.

**Table 2:** Mechanical properties of biocomposites obtained either by extrusion at low output or at high output. \* unbroken specimen

Matrix	Filler	% -wt	Extrusion low output			Extrusion high output		
			E (MPa)	$\sigma_F$ (MPa)	$\epsilon_B$ (%)	E (MPa)	$\sigma_F$ (MPa)	$\epsilon_B$ (%)
PBAT	No filler	0	85 ± 5	> 30*	> 900*			
	MFC	5	90 ± 20	> 14*	> 580*	150 ± 10	> 14*	> 830*
		10	150 ± 20	14 ± 1	480 ± 50	150 ± 20	15 ± 1	530 ± 20
	CNC	5	95 ± 5	> 22*	> 800*	200 ± 50	> 19*	> 800*
10		110±20	21 ± 1	820 ± 60	150 ± 10	20±3	630 ± 60	
PBAT -TPS	No filler	0	110 ± 20	14 ± 1	200 ± 60			
	MFC	5	190 ± 10	10 ± 1	75 ± 8	220 ± 30	13±2	100 ± 30
		10	260 ± 20	11 ± 2	35 ± 5	190 ± 10	11±1	40 ± 10
	CNC	5	170 ± 10	13 ± 1	210 ± 20	230 ± 30	13±1	210 ± 60
10		200 ±40	12 ± 2	180 ± 40	270 ± 20	16±1	140 ± 50	

For composites reinforced with MFC fillers, results of Table 2 show that the Young's modulus increases at 5%-wt MFC both in PBAT and PBAT-TPS in conditions of high shear rate in the die but surprisingly it remains constant or even decreases with further addition of 10%-wt MFC. This effect may be explained by the vicinity of the percolation threshold as shown in Figure 4, that presents results of dynamic mechanical analysis in the melt for composites of PBAT-TPS with 5 and 10%-wt MFC obtained by compression molding. The low frequency plateau in Figure 4a for the storage modulus versus frequency reflects a long-time relaxation even at 150°C. This is a trace of the network of MFC for composites with 10 %-wt MFC, on the contrary, it is not observed at 5%-wt MFC because the filler content is below the percolation threshold in the unoriented state. For the composition with 10 %-wt close to the percolation of MFC, the orientation is detrimental to the Young's modulus since it may break the network of filler or at least delay its building.



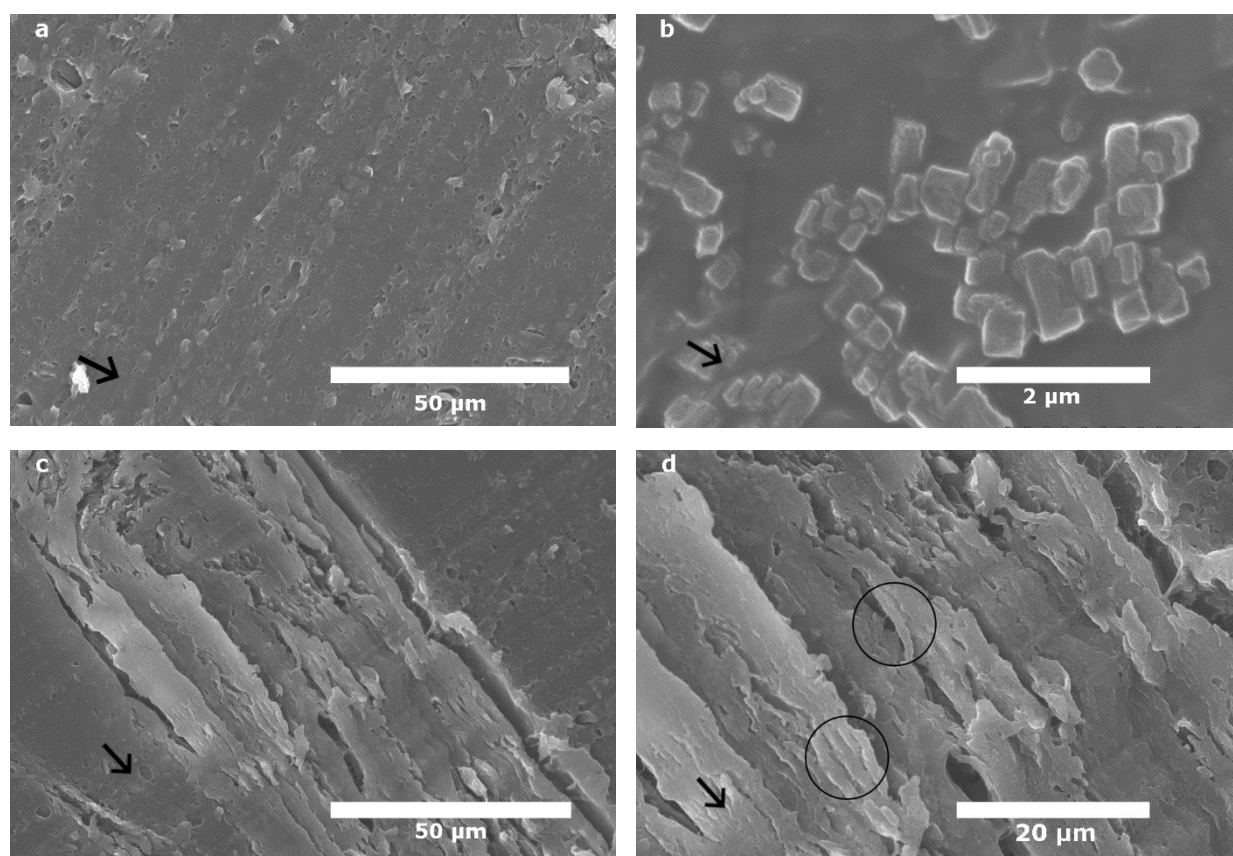


**Figure V.4:** Dynamic mechanical analysis in the melt at 150 °C of: (●) neat PBAT-TPS, (▲) PBAT-TPS+5%-wt MFC, (■) PBAT-TPS+10%-wt MFC

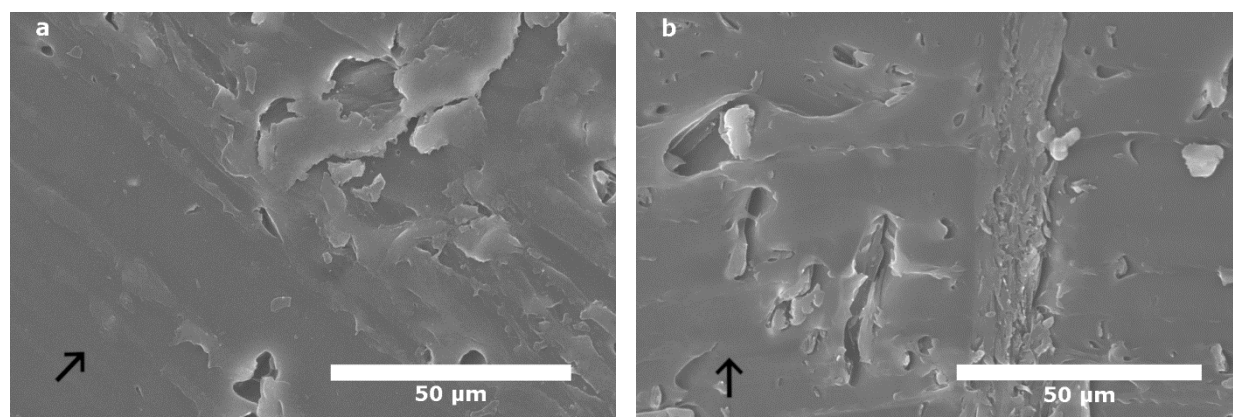
Figure 5 compares SEM observations on cuts of blends produced in low (Figure 5a, 5b) and high (Figure 5c, 5d) shear rate in the die. Streaks on the micrographs at low magnification are artefacts left by the knife during the preparation of the samples. The direction of extrusion is indicated on the micrographs. In Figure 5a of the extruded blends at low output, no sign of orientation of the fillers MFC was noticed. In the case of MFC filled composites presented in Figure 5b, some cellulosic fibrils are observed in the direction normal to the observation plane as white squares as already mentioned in Figure 3.

In blends extruded in conditions of high shear rate in the die, presented in Figure 5c and 5d, many agglomerates concentrated with MFC or CNC can be distinguished. These agglomerates are clearly oriented in the direction of extrusion. Also, oriented individualized fibrils in the direction of extrusion can be distinguished in one agglomerated zone in Figure 5d.

In the case of CNC fillers, individualized nanocrystals are not visible because of their small size. However, concentrated zones with agglomerates elongated in the direction of extrusion can be seen in Figure 6b presenting SEM observation of PBAT with 10%-wt CNC blend obtained at high output. This was not the case for the same blend obtained at low output (Figure 6a).



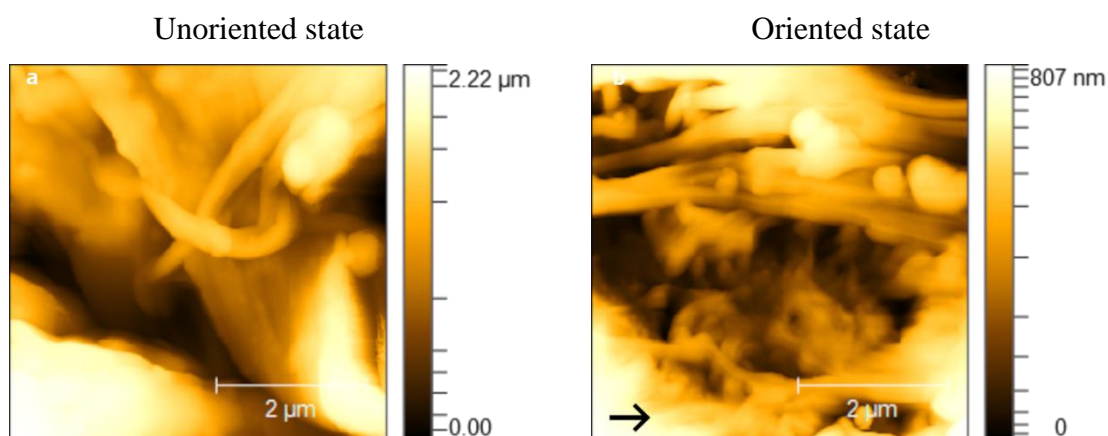
**Figure V.5:** Microscopic observations of extruded PBAT-TPS with 10%-wt MFC blend at low (a,b), and high (c,d) shear rate in the die. The arrows indicate the direction of extrusion, circles show oriented fibrils



**Figure V.6:** Microscopic observations of extruded PBAT with 10%-wt CNC blend at low (a), and high (b) shear rate in the die. The arrows indicate the direction of extrusion

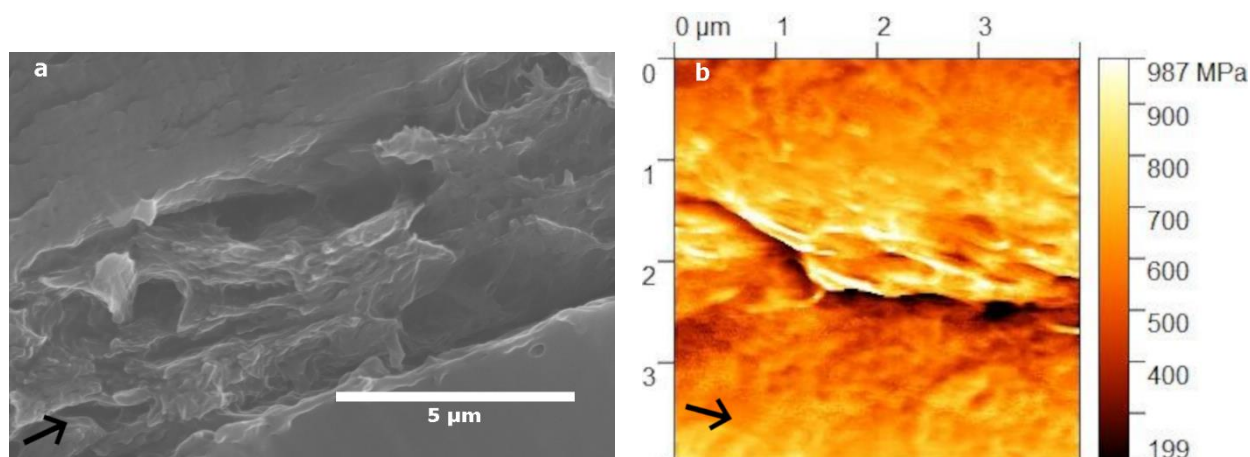
Imaging by AFM was also carried out on samples obtained in the various extrusion conditions. Figure 7a was obtained on a composite of PBAT-TPS with 10%-wt MFC made by extrusion at low shear rate in the die, it shows tangled fibrils in all directions, typical of an un-

oriented state. On the contrary, Figure 7b obtained on PBAT with 10%-wt MFC in conditions of high shear rate in the die shows numerous fibrils oriented following the direction of extrusion. These images confirm the orientation of MFC fillers in the polymer matrix in the direction of extrusion provided that the shear rate in the die is high enough.



**Figure V.7:** AFM images in tapping mode of PBAT-TPS + 10% wt MFC. a) low shear rate in the die-unorientated state. b) High shear rate in the die-orientated state. The arrow indicates the direction of extrusion

AFM was also carried out in peak force mode on PBAT + 10% wt MFC. Valuable information is expected since the Young's moduli of the matrix (80 MPa) and of the fibers (100 GPa) are very different [39]). In Figure 8a, roughness can be seen along the extrusion axis thanks in SEM, and was ascribed to the MCF, this is confirmed through AFM measurements (Figure 8b). In the direction of extrusion, this asperity is visible through a variation in moduli, confirming the presence of oriented fibers in the PBAT matrix.



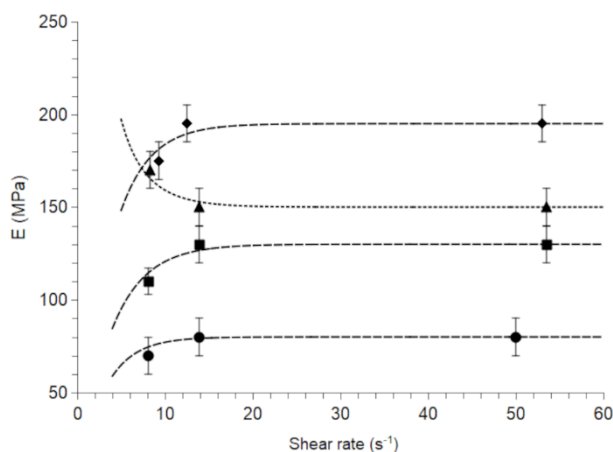
**Figure V.8:** a) SEM image of PBAT + 10% wt MFC. b) AFM image in QNM mode of PBAT+ 10% wt MFC. The arrows indicate the direction of extrusion

### 3.3. Mimicking the orientation during extrusion by means of a capillary rheometer

In the fourth series of experiments, a capillary rheometer was used to better control the shear rate (from 5 to 40 s<sup>-1</sup>) during the extrusion in order to study composites reinforced with 10%-wt either MFC or CNC. Results of tensile tests in the direction of extrusion are reported Figure 9 presenting the Young's modulus as a function of shear rate. Almost all blends showed the same behavior: The Young's modulus first increases and then levels off above a given value of the shear rate between 8 to 10 s<sup>-1</sup>. Only the blend based on PBAT-TPS with 10%-wt MFC showed the opposite trend, the Young's modulus decreasing and then stabilizing above a given value of shear rate. These experiments confirm the previous results on composite materials extruded in high output conditions. An increase of the modulus in composites of cellulosic fillers with a high aspect ratio can be obtained by orientation. However, this competes with the improvement of modulus brought by a percolating network of fillers. For example, above 10%-wt of MFC, this network is broken by orientation, leading to a decrease of the modulus.

It should also be noticed that the order of magnitude of the shear rate at which orientation takes place is similar in the two kinds of experiments, extrusion through the slit die or capillary rheometer. Orientation occurs above 13 s<sup>-1</sup>, for both methods, i.e. in the extrusion die of the conical extruder and in the capillary rheometer. Lower moduli were obtained by capillary rheometer compared to blends obtained by the mini-extruder mainly for blends made with MFC filler. This difference is due to the lower quality of the obtained

extruded composite profile induced by smaller die size in the case of extrusion with the capillary rheometer. Indeed, filler agglomerates are almost of the same size than that of the extruded profile.



**Figure V.9:** a) Young's modulus versus shear rate for composites, produced with capillary rheometer, made with: PBAT-TPS with 10%-wt MFC (▲), PBAT with 10%-wt CNC (■), PBAT-TPS with 10%-wt CNC (◆), PBAT with 10%-wt MFC (●).

#### 4. Conclusion:

In this work, composites based on either PBAT or on PBAT-TPS with reinforcing cellulosic fillers CNC or MFC, having a high aspect ratio, were prepared by compression after melt mixing in an internal mixer or by twin screw extrusion through a die in two different sets of output conditions. Due to intermeshing geometry and higher shear rates in the screw zone of the extruder, the dispersion was improved in comparison to that obtained in the internal mixer. Results of tensile tests, microscopic observations and AFM show that orientation of the fillers can be obtained in the die but strongly depends on shear rates. By comparison, compression leads to a state in which fillers are randomly oriented. Mechanical properties in the elastic domain carried out in the extrusion direction were improved at higher shear rates for almost all composites indicating orientation of fillers or at least, of agglomerates of MFC or CNC. Only the blend based on PBAT-TPS with 10%-wt MFC revealed the opposite trend. In this particular case, the network formed in the unoriented state above the percolation composition, was broken by orientation of fibrils or its formation was delayed due to orientation. Actually, building a percolating network of high aspect ratio filler can improve the rigidity of the composite material in an isotropic way but orientation of the fillers in extruded composite materials could also be efficient for making unidirectional stiff laminates.

Orientation of filler can provide unidirectional stiffness at lower filler content with much better ductility. For example, the Young's modulus of PBAT-TPS reinforced by 5%-wt of oriented CNC fillers ( $230 \pm 30$  MPa) equals that of a composite reinforced with 10%-wt CNC oriented randomly ( $220 \pm 10$ MPa) with much better ductility (200% instead of 100%).

In the unoriented state, the filler having the higher aspect ratio, such as MFC, presented the highest Young modulus, in comparison to CNC, but the elongation at break is lower. In the case of the oriented material, the CNC filler having better mechanical properties due to high crystalline content presented both higher modulus and better ductility. Reinforcement due to the percolation of filler is favored by a high aspect ratio filler but after orientation, this effect vanishes and the filler with the better intrinsic mechanical properties remains the more efficient for strengthening.

### **Acknowledgments**

This work is carried out in part under the Mobidoc Scheme, funded by the EU through the EMORI program and managed by the ANPR, in part by the action Eiffel scholarship of excellence.

## References

1. F. Cherhal, Emulsions stabilisées par des nanocristaux de cellulose : élaboration et propriétés fonctionnelles. Université de Nante, Faculté des sciences et techniques, France, 2014.
2. J. Gong, J. Li, J. Xu, Z. Xiang, and L. Mo. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Advances* 2017; 7: 33486–33493.
3. R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* 2011; 40: 3941-3994.
4. R. Prathapan, R. F. Tabor, G. Garnier, and J. Hu. Recent Progress in Cellulose Nanocrystal Alignment and Its Applications. *ACS Applied Bio Materials* 2020; 3: 1828–1844.
5. E. Ten, L. Jiang, and M. P. Wolcott. Preparation and properties of aligned poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. *Carbohydrate Polymers* 2013; 92: 206–213.
6. D. Bordel, J.-L. Putaux, and L. Heux. Orientation of Native Cellulose in an Electric Field. *Langmuir* 2006; 22: 4899–4901.
7. A. B. Reising, R. J. MOON, and J. p. youngblood. Effect of particle Alignment on mechanical properties of neat cellulose nanocrystal films. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes* 2012; 2: 32–41.
8. R. A. Chowdhury, S. X. Peng, and J. Youngblood. Improved order parameter (alignment) determination in cellulose nanocrystal (CNC) films by a simple optical birefringence method. *Cellulose* 2017; 24: 1957–1970.
9. E. D. Cranston and D. G. Gray. Formation of cellulose-based electrostatic layer-by-layer films in a magnetic field. *Science and Technologies of Advanced Materials* 2006;7: 319.
10. T. Ebeling et al. Shear-Induced Orientation Phenomena in Suspensions of Cellulose Microcrystals, Revealed by Small Angle X-ray Scattering. *Langmuir* 1999; 15: 6123–6126.
11. C. D. Edgar and D. G. Gray. Induced Circular Dichroism of Chiral Nematic Cellulose Films. *Cellulose* 2001; 8: 5–12.
12. W. Gindl and J. Keckes. All-cellulose nanocomposite. *Polymer* 2005; 46: 10221–10225.

13. K. M. O. Håkansson et al. Hydrodynamic alignment and assembly of nanofibrils resulting in strong cellulose filaments. *Nature Communications* 2014; 5: 1–10.
14. A. D. Haywood and V. A. Davis. Effects of liquid crystalline and shear alignment on the optical properties of cellulose nanocrystal films. *Cellulose* 2017; 24: 705–716.
15. I. Hoeger, O. J. Rojas, K. Efimenko, O. D. Velev, and S. S. Kelley. Ultrathin film coatings of aligned cellulose nanocrystals from a convective-shear assembly system and their surface mechanical properties. *Soft Matter* 2011; 7: 1957–1967.
16. J. Kim, Y. Chen, K.-S. Kang, Y.-B. Park, and M. Schwartz. Magnetic field effect for cellulose nanofiber alignment. *Journal of Applied Physics* 2008;104: 096104.
17. F. Kimura, T. Kimura, M. Tamura, A. Hirai, M. Ikuno, and F. Horii. Magnetic Alignment of the Chiral Nematic Phase of a Cellulose Microfibril Suspension. *Langmuir* 2005; 21: 2034–2037.
18. D. Li et al. Magnetic alignment of cellulose nanowhiskers in an all-cellulose composite. *Polymer Bulletin* 2010; 65: 635–642.
19. W. J. Orts, L. Godbout, R. H. Marchessault, and J.-F. Revol. Enhanced Ordering of Liquid Crystalline Suspensions of Cellulose Microfibrils: A Small Angle Neutron Scattering Study. *Macromolecules* 1998; 31: 5717–5725.
20. J. H. Park et al. Macroscopic Control of Helix Orientation in Films Dried from Cholesteric Liquid-Crystalline Cellulose Nanocrystal Suspensions. *ChemPhysChem* 2014; 15: 1477–1484.
21. J.-F. Revol, L. Godbout, X.-M. Dong, D. G. Gray, H. Chanzy, and G. Maret. Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation. *Liquid Crystals* 1994; 16: 127–134.
22. L. Sanchez-Botero, A. V. Dimov, R. Li, D.-M. Smilgies, and J. P. Hinestroza. In Situ and Real-Time Studies, via Synchrotron X-ray Scattering, of the Orientational Order of Cellulose Nanocrystals during Solution Shearing. *Langmuir* 2018; 34: 5263–5272.
23. J. Sugiyama, H. Chanzy, and G. Maret. Orientation of cellulose microcrystals by strong magnetic fields. *Macromolecules* 1992; 25: 4232–4234.
24. H. Chang, J. Luo, H. C. Liu, A. A. Bakhtiary Davijani, P.-H. Wang, and S. Kumar. Orientation and interfacial stress transfer of cellulose nanocrystal nanocomposite fibers. *Polymer* 2017; 110: 228–234.



25. S. Chen, G. Schueneman, R. B. Pipes, J. Youngblood, and R. J. Moon. Effects of Crystal Orientation on Cellulose Nanocrystals–Cellulose Acetate Nanocomposite Fibers Prepared by Dry Spinning. *Biomacromolecules* 2014; 15: 3827–3835.
26. P. Dhar, A. Kumar, and V. Katiyar. Magnetic Cellulose Nanocrystal Based Anisotropic Polylactic Acid Nanocomposite Films: Influence on Electrical, Magnetic, Thermal, and Mechanical Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016; 8: 18393–18409.
27. W. Gindl and J. Keckes. Tensile properties of cellulose acetate butyrate composites reinforced with bacterial cellulose. *Composites Science and Technology* 2004; 64: 2407–2413.
28. I. Kvien and K. Oksman. Orientation of cellulose nanowhiskers in polyvinyl alcohol. *Applied Physics A* 2007; 87: 641-643.
29. T. Nissilä, M. Hietala, and K. Oksman. A method for preparing epoxy-cellulose nanofiber composites with an oriented structure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2019; 125: 105515.
30. N. Pahimanolis et al. Nanofibrillated cellulose/carboxymethyl cellulose composite with improved wet strength. *Cellulose* 2013; 20: 1459–1468.
31. T. Pullawan, A. N. Wilkinson, and S. J. Eichhorn. Influence of Magnetic Field Alignment of Cellulose Whiskers on the Mechanics of All-Cellulose Nanocomposites. *Biomacromolecules* 2012; 13: 2528–2536.
32. S. Shrestha, F. Montes, G. T. Schueneman, J. F. Snyder, and J. P. Youngblood. Effects of aspect ratio and crystal orientation of cellulose nanocrystals on properties of poly(vinyl alcohol) composite fibers. *Composites Science and Technology* 2018; 167: 482–488.
33. M. Tatsumi, F. Kimura, T. Kimura, Y. Teramoto, and Y. Nishio. Anisotropic Polymer Composites Synthesized by Immobilizing Cellulose Nanocrystal Suspensions Specifically Oriented under Magnetic Fields. *Biomacromolecules* 2014; 15: 4579–4589.
34. S. Lisman, O. Hiroaki, N. Antonio Norio, and Y. Hiroyuki. The synergetic effect of phenylphosphonic acid zinc and microfibrillated cellulose on the injection molding cycle time of PLA composites. *Cellulose* 2011; 18: 689-698.
35. S. Iwamoto, A. Isogai, and T. Iwata. Structure and Mechanical Properties of Wet-Spun Fibers Made from Natural Cellulose Nanofibers. *Biomacromolecules* 2011; 12: 831–836.

36. J. Yao, S. Chen, Y. Chen, B. Wang, Q. Pei, and H. Wang. Macrofibers with High Mechanical Performance Based on Aligned Bacterial Cellulose Nanofibers. *ACS Applied. Material Interfaces* 2017; 9: 20330–20339.
37. K. Suzuki, A. Sato, H. Okumura, T. Hashimoto, A. N. Nakagaito, and H. Yano. Novel high-strength, micro fibrillated cellulose-reinforced polypropylene composites using a cationic polymer as compatibilizer. *Cellulose* 2014; 21, 507-518.
38. M. Tosin, M. Barbale, S. Chinaglia, and F. Degli-Innocenti. Disintegration and mineralization of mulch films and leaf litter in soil. *Polymer Degradation and Stability* 2020; 179: 109309.
39. A. Dufresne. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today* 2013; 16: 220-227.



## **Conclusion générale et perspectives**

### **I-Objectifs de ce travail de recherche**

Le projet de recherche présenté dans ce manuscrit s'intéresse au développement de nouveaux matériaux appartenant à la catégorie des composites partiellement biosourcés, entièrement biodégradables associant des polymères de synthèse et des charges lignocellulosiques ou purement cellulosiques pour des applications spécifiques, entre autres dans le secteur de l'emballage.

Une des particularités du projet concerne ses aspects environnementaux et en particulier l'utilisation in-fine de sous-produits agricoles lignocellulosiques présents en Tunisie. En effet, le secteur agricole en général et oléicole en particulier, joue un rôle prépondérant dans l'économie tunisienne. Cette activité entraîne des problèmes environnementaux graves car les processus d'extraction de l'huile d'olive engendrent de grandes quantités de sous-produits solides (grignons) et liquides (margines) dont les retombées sont importunes pour l'environnement (colmatage des sols, pollution des nappes superficielles et souterraines, dégagement d'odeurs nauséabondes). La prise de conscience de cet impact est à l'origine de la recherche sur les perspectives de valorisation de ces résidus, pour les convertir en substances utiles. Ce projet a pour objectif final la recherche d'une voie de valorisation des déchets solides provenant de sous-produits agricoles à caractère lignocellulosique, tels que les coques d'amandes, les noyaux de dattes et les grignons d'olives. Plus généralement, stimulés par une forte pression sociétale, économique et écologique, de nombreux travaux ont été effectués depuis plusieurs années dans le but d'élaborer des matériaux composites à matrice polymère, renforcée de particules de charges végétales. Toutefois l'association doit aussi avoir recours à des polymères au moins partiellement biosourcés pour mieux réduire l'impact de ces matériaux en fin de vie.

L'ajout de la charge lignocellulosiques aux polymères biodégradables contribue à la fois à la préservation de l'environnement des répercussions que peuvent engendrer les sous-produits agricoles, à la diminution du coût du produit composite résultant et à l'amélioration, même légère, de la rigidité du polymère pur.

Pour promouvoir encore plus les propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques des produits composites, nous avons recherché des combinaisons de charges plus intéressantes du point de vue propriétés mécaniques sans altérer le caractère biodégradable du

matériau. La résistance des charges lignocellulosiques provient essentiellement de la cellulose, un élément majeur de tout composé lignocellulosique. Il est alors intéressant d'utiliser des charges plutôt purement cellulosesiques tel que des microfibrilles cellulose sous la forme aérogel (MFC) ou en poudre (MFCp) et des nanocristaux de cellulose (CNC) dans le renforcement des polymères biodégradables. En effet, les CNC sont le résultat d'une hydrolyse acide de la cellulose au cours de laquelle les parties amorphes sont éliminées et les parties cristallines sont conservées. Ce traitement aboutit à une charge très intéressante avec une cristallinité d'environ 90% et un module de 200 GPa, objet de nombreuses études scientifiques. Les CNC et les MFC présentent aussi un facteur de forme élevé par rapport aux CLC et aux MFCp. Ces caractéristiques confèrent à toutes ces charges des propriétés très différentes les unes par rapport aux autres. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de cette thèse. L'étude présentée dans le document concerne l'incorporation par voie fondue de particules ou des fibres de charges à base de cellulose ou lignocellulosiques, sous ses différentes formes dans des polymères biodégradables : polyester avec ou sans amidon, en vue d'élaborer des matériaux biocomposites avec des propriétés mécaniques (rigidité ou allongement) supérieures à celles du polymère pur. Les mélanges ainsi obtenus ont ainsi été étudiés du point de vue de leurs propriétés et de leur morphologie selon le type et la quantité de la charge cellulosesique. Il s'agit de comprendre les lois qui régissent la percolation mécanique de la charge et l'influence de la dispersion de charge dans la matrice sur ces lois pour formuler au mieux ces matériaux. La recherche de formulations pertinentes a montré la possibilité d'améliorer la rigidité du polymère, qui constitue souvent le point faible des matériaux polymères biodégradables et biosourcés.

## II-Principaux résultats obtenus

Du fait de la diversité de toutes les charges étudiées de point de vue propriétés mécaniques, cristallinité, forme et facteur de forme, une étude de l'effet de ces caractéristiques propres aux charges sur les propriétés du matériau composite a été menée et est présentée dans une première partie de ce travail. Le but était de comprendre l'effet de différentes charges cellulosesiques avec différents facteurs de forme (CLC particulaire, MFC, MFCp et CNC) sur les propriétés mécaniques de composites à base de PBAT comme matrice polymère. La production de composites biodégradables isotropes et homogènes par mélange à l'état fondu pour différentes applications telles que l'emballage a été ciblée. Les charges ont été caractérisées en ce qui concerne leur cristallinité par une analyse DRX, ainsi que par

l'étude de leurs tailles et facteur de forme via l'analyse d'images TEM et MEB. Les seuils de percolation des charges avec des facteurs de forme relativement élevés ont été calculés. Les CNC ont évidemment la cristallinité la plus élevée (90 %), donc le plus haut module, et les MFC, le facteur de forme le plus élevé (30 - 100); par conséquent, ces derniers présentent le seuil de percolation en masse le plus bas (2 %-m).

La caractérisation des biocomposites a révélé l'effet visible de nucléation de toutes les charges. L'analyse mécanique dynamique en solide et à l'état fondu a confirmé la formation d'un réseau percolant pour les composites à base de MFC. Malgré la cristallinité plus élevée des CNC, les composites à base de MFC présentent le module de Young le plus élevé pour une teneur en masse de charge égale en raison de la formation du réseau de percolation qui assure une transmission optimale des contraintes mécaniques de la matrice vers la charge. Bien que la cristallinité de la charge soit un facteur important en raison du module plus élevé des fibres hautement cristallines, cette étude a confirmé que le facteur de forme est le facteur dominant pour augmenter la rigidité du matériau composite. Cependant, la ductilité est fortement diminuée par l'ajout d'une charge à haut facteur de forme, ce qui est le cas des MFC dans cette étude. En effet, les charges à faible facteur de forme permettent de conserver une certaine ductilité, caractéristique du polymère pur, tout en augmentant légèrement le module d'Young du composite résultant (de 25 % dans le cas de 10 %-m de charge lignocellulosique). La combinaison de la cristallinité élevée de la charge CNC avec un facteur de forme intermédiaire ou du faible facteur de forme des MFC en poudre (MFCp) avec une cristallinité intermédiaire fait de ces deux types de charges les meilleurs candidats pour améliorer la rigidité du composite tout en gardant une certaine ductilité caractéristique du polymère pur. La CLC a montré l'effet renforçant le plus faible à cause de, à la fois, son faible facteur de forme et sa faible cristallinité. Une dispersion non homogène de la charge et la formation d'agglomérats est à l'origine de la diminution de la ductilité. En effet, même si le seuil de percolation est atteint à 5%-m dans le cas des MFC, le réseau de percolation a été difficilement observé à cette teneur à cause d'une dispersion des charges non homogène.

Pour cela, l'étude suivante a pour objectif d'améliorer la dispersion et a comparé l'efficacité relative de divers traitements chimiques ou physico-chimiques de charges nano/micro celluloses pour améliorer leur dispersion dans la matrice PBAT. La modification chimique de la surface des charges celluloses par oxydation au périodate de sodium a d'abord été envisagée afin de réduire la quantité de groupements hydroxyles responsables des fortes interactions entre les fibrilles celluloses ou les nanocristaux

induisant la formation de liaisons hydrogène et d'agglomérats. Cette méthode n'a montré aucune amélioration significative ni sur les propriétés mécaniques ni sur la dispersion. En effet, le traitement chimique a fortement dégradé la charge cellulosique par la réduction de sa taille et de son facteur de forme, comme l'ont montré des observations au MET. L'utilisation de tert-butanol au lieu de l'eau comme milieu de lyophilisation de la charge cellulosique a été inspirée par des études de la littérature comme méthode appropriée pour empêcher l'agglomération des fibrilles cellulosiques ou des nanocristaux. Les observations microscopiques des charges MFC ont montré une réduction de la taille des agglomérats de charges cellulosiques avec l'utilisation du tert-butanol mais aucune amélioration significative des propriétés des composites. Comme déjà observé dans d'autres systèmes polymère-charge, la réduction de la taille des agglomérats les rend plus difficiles à se disperser et des contraintes de cisaillement beaucoup plus élevées sont nécessaires lors de la mise en œuvre. De plus, il est également très difficile d'éliminer la totalité du tert-butanol lors de la lyophilisation. Il a finalement été montré que la méthode la plus intéressante et la plus efficace pour améliorer l'interaction et la dispersion dans la matrice polymère est l'ajout d'amidon comme compatibilisant en raison de sa similarité chimique avec la cellulose. En effet, l'amidon interagit avec les deux composants PBAT et cellulose et de plus permet de réduire l'interaction et l'agglomération des charges cellulosiques. Cette méthode a prouvé son efficacité et la création d'un réseau percolant a été confirmée par la présence d'un plateau à basse fréquence en analyse mécanique dynamique à l'état fondu et par l'augmentation significative du module d'Young.

Ce résultat a inspiré la partie suivante de cette recherche dans laquelle nous avons étudié des composites à base d'un mélange commercial de PBAT et de l'amidon thermoplastique (MB), renforcés par des MFC (5 et 10%-m). La caractérisation des composites obtenus a confirmé une interaction très intéressante entre l'amidon thermoplastique et la cellulose. Des micrographies MEB des matériaux composites avant compression ont montré des agglomérats composés d'amidon et de cellulose localisés dans les porosités. La quantité de ces agglomérats est visiblement augmentée lorsque le temps de mélangeage des composites augmente (de 400 à 1200s). Il semble qu'une séparation de phases ait eu lieu lors du traitement des matériaux composites en raison d'une plus grande affinité entre les composants amidon et cellulose. Cette interaction induit une déformation prononcée de l'amidon dans les zones où les MFC sont présents et leur fait prendre la forme d'aiguilles lors de cryo-fracture précédant les observations microscopiques. La comparaison des

propriétés mécaniques des composites à base de MB par rapport aux composites à base de PBAT seul a également confirmé l'effet compatibilisant de l'amidon. L'augmentation du module d'Young par rapport au polymère pur correspondant est toujours plus importante dans les composites à base de MB que dans le PBAT, il est par exemple de 25% pour les composites à 10%-m de MFC du fait de l'interaction entre l'amidon et la cellulose. Les résultats d'analyses mécaniques dynamiques en solide et à l'état fondu ont indiqué la présence d'un réseau percolant pour les composites avec 10 %-m de MFC. Cela a été déduit par les plateaux obtenus aux basses fréquences dans les analyses mécaniques dynamiques à l'état fondu ou par le module substantiel maintenu au-dessus de la température de fusion. Cet effet était beaucoup plus évident pour les composites à base de MB que de PBAT. L'ensemble de ces résultats confirme l'effet compatibilisant de l'amidon dans les composites PBAT/cellulose et l'interaction entre l'amidon et la cellulose, responsable d'une augmentation des propriétés mécaniques dans le domaine élastique et d'une moindre dégradation de la ductilité du matériau dans le domaine plastique.

Dans une dernière partie des résultats de ce travail, l'orientation et les principaux paramètres qui peuvent agir sur la disposition des charges dans la matrice ont été aussi étudiés. Nous nous sommes alors intéressés à l'étude des systèmes composites à base soit de PBAT, soit de MB avec des charges cellulosiques ayant des facteurs de forme relativement élevés (CNC et MFC) susceptibles de subir une orientation lors du procédé de mise en œuvre. Les matériaux composites ont été préparés par compression après mélange à l'état fondu dans un mélangeur interne (état de référence peu orienté) ou par extrusion bivis à travers une filière dans deux jeux différents de conditions de cisaillement en filière. En raison de la géométrie des vis et des taux de cisaillement plus élevés dans les vis de l'extrudeuse, la dispersion a été améliorée par rapport à celle obtenue par le mélangeur interne ce qui induit une ductilité beaucoup plus importante dans le cas des mélanges extrudés. Les résultats des essais de traction, d'observations microscopiques et d'AFM montrent que l'orientation des charges peut être obtenue dans la filière et qu'elle dépend fortement des taux de cisaillement dans cette zone. Les propriétés mécaniques dans le domaine élastique dans l'axe d'extrusion ont été améliorées à des taux de cisaillement plus élevés pour presque tous les composites indiquant l'orientation des charges ou au moins, l'orientation des agglomérats de MFC ou de CNC. Seul le mélange à base de MB avec 10 %-m de MFC a révélé une tendance inverse. Dans ce cas particulier, le réseau formé à l'état non orienté au-dessus de la composition de percolation, a été rompu par orientation des fibrilles. En fait, ces résultats montrent que l'établissement d'un



réseau percolant de charges peut améliorer la rigidité du matériau composite de manière isotrope, mais l'orientation de ces charges dans les matériaux composites extrudés pourrait également être efficace pour la fabrication de stratifiés rigides unidirectionnels. L'orientation de la charge peut fournir une rigidité unidirectionnelle à une teneur en charge inférieure avec une bien meilleure ductilité. Par exemple, le module de Young du MB renforcé par 5%-m de CNC orientés ( $230 \pm 30$  MPa) est égal à celui d'un composite renforcé avec 10%-m de CNC non orientés ( $220 \pm 10$ MPa) avec une bien meilleure ductilité (200 % au lieu de 100 %). En plus, à l'état non orienté, la charge ayant le facteur de forme le plus élevé, comme les MFC, a présenté le module d'Young le plus élevé, par rapport aux CNC, bien que l'allongement à la rupture soit beaucoup plus faible. Dans le cas du matériau orienté, les CNC ayant de meilleures propriétés mécaniques en raison d'un contenu cristallin élevé, celui-ci présentait à la fois un module plus élevé et une meilleure ductilité. Le renforcement dû à la percolation de charge est favorisé par une charge de facteur de forme élevé mais après orientation, cet effet disparaît et la charge ayant les meilleures propriétés mécaniques intrinsèques reste la plus efficace pour le renforcement.

L'ensemble de ce travail a mis en évidence l'effet compatibilisant de l'amidon dans les composites chargés avec des charges cellulosiques pour obtenir un matériau plus homogène avec moins d'agglomérats et avec des propriétés bien meilleures surtout dans le cas où la teneur en charge est suffisamment importante pour la création d'un réseau percolant. Ce réseau a un impact majeur sur les propriétés mécaniques du composite à l'état solide, en augmentant fortement la rigidité de façon isotrope et en diminuant la ductilité. Cette étude nous a permis aussi de contrôler l'orientation des charges cellulosiques en mélange à l'état fondu dans la condition où des taux de cisaillement suffisants sont appliqués dans une direction privilégiée lors de la mise en œuvre. L'observation de cette orientation ont été effectuée par des mesures d'AFM et qui ont révélé des fibrilles de cellulose orientées dans le sens de l'extrusion au niveau des échantillons qui ont subi des cisaillements suffisamment importants dans la filière. Dans ce cas, le réseau est détruit, mais une rigidité unidirectionnelle est obtenue à une teneur en charge inférieure avec une bien meilleure ductilité et une rigidité égale au matériau isotrope.

### III-Perspectives et applications

Les résultats précédents ont montré la possibilité du contrôle de l'orientation des charges. A l'inverse, il serait aussi intéressant de contrôler une désorientation. Nous avons

ainsi pensé à l'utilisation de la combinaison de deux charges à facteur de forme différents tels que la CLC en combinaison avec les MFC ou les CNC pour essayer de limiter l'orientation nuisible à l'obtention du réseau percolant. En effet, l'orientation des charges dans les matériaux composites est favorable pour des composites uniaxiaux mais l'isotropie a aussi ses avantages et une forte orientation dans l'outillage détruit le réseau. Nous avons alors poursuivi nos travaux en préparant dans un premier temps des matériaux incorporant deux types de charges dans le composite. La première charge particulière à faible facteur de forme (10%-m) a pour fonction de limiter l'orientation de la deuxième charge à fort facteur de forme (5%-m de MFC ou de CNC). La CLC ne participant pas à la formation d'un réseau percolant, sa teneur est relativement faible, en tout état de cause inférieure à son seuil de percolation mécanique (contact entre particules).

Le tableau 3 présente les propriétés mécaniques des mélanges renforcés par la combinaison de deux types de charges de tailles différentes : la CLC y est associée avec les CNC ou avec les MFC. Les propriétés du polymère pur ou des composites chargés avec un seul type de charge, MFC ou CNC sont rappelées à titre comparatif. Le tableau 3 donne aussi la valeur du facteur d'amélioration du module ( $E/E_0$ ) et d'évolution (plus souvent de dégradation) de l'allongement à la rupture ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ ) par rapport au PBAT pur ou par rapport au mélange chargé de 10%-m de CLC. Les mélanges sont réalisés en mélangeur interne à 150°C et à une vitesse de rotors de 120 tours par minute.

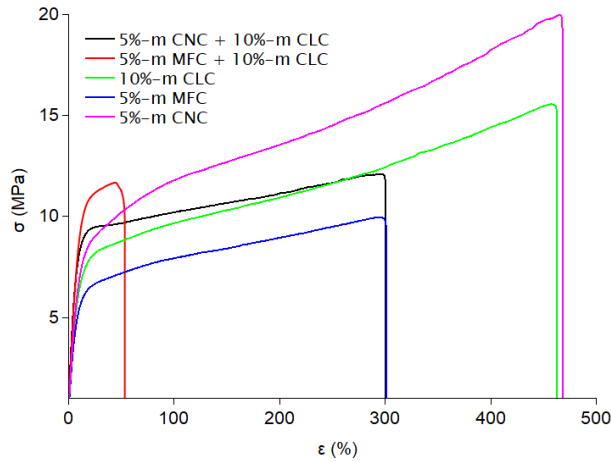
**Tableau 3 :** Propriétés mécaniques du polymère pur et des matériaux composites incorporant un seul type de charges ou la combinaison de deux types de charges

Teneur en charge (%-m)			E (MPa) $\sigma_F$ (MPa) $\varepsilon_B$ (%)			Facteur d'amélioration de E		Facteur d'évolution de $\varepsilon_B$
MFC	CNC	CLC				référence: PBAT pur	référence: PBAT+10% CLC	référence: PBAT pur
0	0	0	80±10	+ 30	+ 900	1.0	0.8	1.0
5	0	0	110±10	11±2	270±130	1.4	1.1	0.3
0	5	0	95±5	19±1	450±10	1.2	0.9	0.5
0	0	10	100±10	16±1	480±20	1.3	1.0	0.5
5	0	10	135±10	11±1	40±10	1.7	1.4	0.1
0	5	10	135±5	11±1	250±50	1.7	1.4	0.3

L'ajout de CNC ou de MFC en combinaison avec la CLC a le même effet (augmentation d'un facteur 1.7) du module d'Young. En ce qui concerne les MFC, cette amélioration est équivalente à la somme des effets induits par l'utilisation de 5%-m des MFC seules et de l'ajout de la CLC seule. Le même effet est donc obtenu par l'ajout de ces deux charges seules ou en combinaison dans un même mélange : il est purement additif. Par contre, ce n'est pas le cas pour les CNC. Dans ce cas, l'effet de l'utilisation simultanée des deux charges sur le module est plus grand que leurs ajouts séparés. Cette différence significative exprime une synergie entre les deux charges : l'ajout de la CLC avec les CNC force la percolation des nanocristaux en augmentant localement la concentration des CNC.

Cet effet de synergie est plus visible en comparant les modules des mélanges avec des CNC ou des MFC à celui des composites contenant 10% CLC seulement plutôt qu'au polymère pur. Dans cette comparaison, l'amélioration du module d'Young du mélange PBAT avec 10%-m de CLC par l'ajout de 5%-m de MFC est de 35%, ce gain est similaire à l'effet de l'ajout de 5%-m d'MFC au PBAT pur (37.5%) et donc pratiquement purement additif. Avec les CNC, l'effet de l'ajout des CNC en combinaison avec la CLC sur le module d'Young par rapport au mélange contenant 10%-m de la CLC est aussi de 35% mais il est très supérieur à celui observé avec le polymère pur (19%). L'effet renforçant d'une même teneur en charge CNC est alors bien meilleure en combinaison avec la CLC que seules dans le polymère pur ce qui confirme la synergie entre ces deux types de charge.

En ce qui concerne la ductilité, l'ajout des charges en combinaison ou isolément diminue systématiquement la ductilité, toutes les valeurs mesurant l'effet sur l'allongement à la rupture sont inférieures à 1 dans le tableau 3. La figure 1 présente les courbes de traction des matériaux composites à 5%MFC, 5%CLC, 10%CLC et des matériaux composites incorporant la combinaison des deux charges CLC avec MFC ou CNC. Le tableau 3 et la figure 1 montrent que la perte de ductilité est moins importante pour la combinaison CNC avec CLC comparé à la combinaison MFC avec CLC, pour laquelle le comportement du composite présente une rupture fragile.



**Figure VI.1 :** Courbes de traction des matériaux composites à 5%MFC, 5%CLC, 10%CLC et des matériaux composites incorporant la combinaison des deux charges CLC avec MFC ou CNC.

La Figure 2 présente la variation du module de conservation  $G'$  en fondu en fonction de la fréquence angulaire pour les matériaux composites contenant 5%-m MFC ou 5%-m de CNC seules ou en combinaison avec 10%-m de CLC. L'effet hydrodynamique des charges peut être observé à haute fréquence. Tandis que l'effet des interactions entre particules de charge est plutôt observable à basse fréquence. Au niveau des basses fréquences, en accord avec les observations des chapitres précédents, les composites contenant les MFC présentent le module le plus élevé. L'effet de la CLC n'est quasiment pas visible au niveau des basses fréquences : ces charges isométriques n'ont que peu d'effet renforçant : le matériau composite avec 10%-m CLC présente le module le plus faible à basse fréquence. A haute fréquence, les matériaux composites renforcés par les combinaisons de charges avec une teneur de 15%-m présentent les modules les plus élevés et ils sont quasi identiques. En comparaison, les modules à haute fréquence des composites renforcés par une charge seulement (10% de CLC ou 5%-m de MFC ou 5%-m de CNC) sont superposés et leur module est plus faible. Cet effet est essentiellement de nature hydrodynamique et peut-être mieux visualisé, par la fonction  $f(\Phi)$ , caractérisant les interactions hydrodynamiques, définie comme :

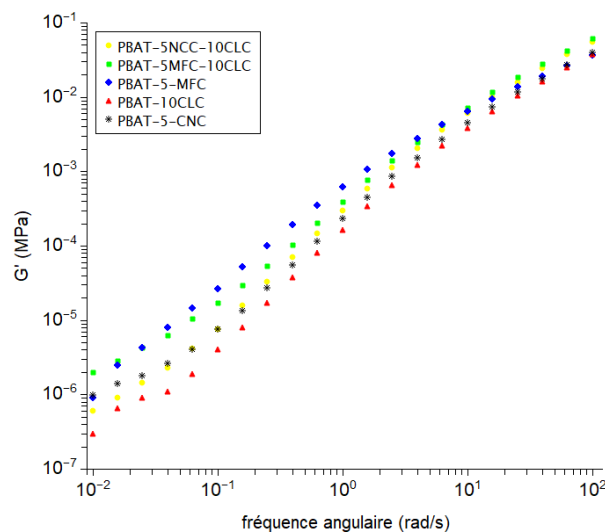
$$f(\Phi) = \frac{G'(\Phi)}{G'(0)} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_M}\right)^{-2}$$

Où  $\Phi$  est la fraction volumique de charges ou de fibres,  
 $\Phi_M = 0.7/p$  est le volume de compactage maximum,  

$p$  est le facteur de forme.

Il convient de noter que, compte tenu de la faible différence de densité entre les charges et la matrice polymère, on peut considérer que dans le domaine de composition exploré, les fractions massiques et volumiques sont similaires à 1% près. Les valeurs sont présentées dans le tableau 4 pour des charges sphériques ou ellipsoïdales de facteur de forme égal à 2 à des teneurs en charges de 5, 10 et 15%-m.

Ce tableau montre que la contribution au module d'une charge sphérique à 10%-m est similaire à celle d'une charge en forme d'ellipse avec un facteur de forme égal à 2 à 5%-m (1.36) en accord avec les résultats de l'analyse mécanique dynamique en fondu. A haute fréquence, les courbes de variation du module  $G'$  en fonction de la fréquence des mélanges renforcés par 10%-m de CLC et celui renforcé par 5%-m de MFC deviennent superposés. Les modules des mélanges renforcés par 15%-m de charges combinant les MFC ou CNC avec la CLC se superposent et sont plus élevés du fait de l'ajout d'une même teneur en charge totale et d'un facteur de forme intermédiaire entre sphère et ellipse, quel que soit le type des charges et leurs facteurs de forme.



**Figure VI.2:** Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire en fondu à 150°C des composites renforcés avec 5%-m MFC (◆), 5%-m CNC (□), 10 %-wt CLC (▲), et des composites renforcés par les deux charges 5%-m MFC et 10 %-m CLC (■) et les deux charges 5%-m CNC et 10 %-m CLC (●).

**Tableau 4 :** Calcul théorique de l'effet hydrodynamique des charges sphériques ou ellipsoïdales

		Fraction massique de charge			
		p	0.05	0.10	0.15
f( $\Phi$ )	1 (sphères)		1.16	1.36	1.62
	2 (ellipsoïdes)		1.36	1.96	3.06

Cette étude de l'ajout d'une combinaison de deux charges à facteurs de forme différents a seulement été initiée mais pourrait être approfondie avec des mélanges préparés par extrusion en appliquant des taux de cisaillement élevés dans la filière pour étudier l'effet sur l'orientation. Il serait intéressant de vérifier si l'ajout d'une charge particulière peut gêner l'orientation de la charge à haut facteur de forme et promouvoir la formation d'un réseau.

Cette étude a aussi démontré l'importance des taux de cisaillement appliqués pour aboutir à une éventuelle orientation des charges dans un sens privilégié. Il est aussi intéressant d'étudier l'effet du type de filière, ses dimensions. Une autre voie intéressante à explorer serait de travailler avec des matrices de même nature chimique mais avec des viscosités différentes afin de contrôler l'orientation et la désorientation des charges selon l'application visée.

Malgré les différentes tentatives effectuées dans ce travail de thèse, la dispersion reste un problème principal dans le cas des matériaux composites élaborés par la technique de mélange à l'état fondu. Cette étude a démontré que l'ajout de l'amidon en tant que compatibilisant est une piste intéressante pour empêcher la formation d'agglomérats de charges cellulosiques lors de la mise en œuvre. Ce travail peut être développé par l'ajout d'amidon hydrophobisé pour améliorer l'adhésion à la matrice polymère PBAT ou d'autres types de matrices polymères.



**Nom :** KESKES

**Prénom :** Mariam

**Nature :** Doctorat

**Date de soutenance :** 09/12/2022

**Titre :** Elaboration à l'état fondu de composites à base de polyester et de charges biosourcées: orientation et compatibilisation

**Résumé :**

Les travaux de cette thèse s'intéressent au développement de nouveaux matériaux appartenant à la catégorie des composites partiellement biosourcés, entièrement biodégradables associant, par la technique de mélange à l'état fondu, des polymères de synthèse (PBAT) et des charges lignocellulosiques ou purement cellulosiques, tel que des microfibrilles cellulose sous la forme aérogel (MFC) ou en poudre (MFCp) et des nanocristaux de cellulose (CNC). Du fait de la diversité de toutes les charges étudiées du point de vue propriétés mécaniques, cristallinité, forme et facteur de forme, une étude de l'effet de ces caractéristiques sur les propriétés du matériau composite a été menée.

Il a été montré que le facteur de forme est le facteur dominant qui améliore la rigidité mais qui réduit la ductilité du polymère. Pour l'amélioration de la dispersion, trois méthodes ont été testées. Il a été montré que la méthode la plus intéressante et la plus efficace pour améliorer l'interaction et la dispersion dans la matrice polymère est l'ajout d'amidon comme compatibilisant en raison de sa similarité chimique avec la cellulose. Cette méthode a prouvé son efficacité par la confirmation de la création d'un réseau percolant.

Des composites à base d'un mélange commercial de PBAT et d'amidon thermoplastique (MB), renforcés par des MFC (5 et 10%-m) ont été étudiés. La caractérisation des composites obtenus a confirmé une interaction très intéressante entre l'amidon thermoplastique et la cellulose. Une dernière partie de ce travail a montré l'importance des taux de cisaillement dans la filière pour l'orientation des charges à hauts facteur de forme.

**TITLE :** Elaboration in the molten state of composites based on polyester and biofillers: orientation and compatibilization

**Abstract :**

The work of this thesis focuses on the development of new materials belonging to the category of partially biobased composites, entirely biodegradable associating, by melt mixing, synthetic polymers (PBAT) and lignocellulosic or purely cellulosic fillers, such as microfibrillated cellulose in the airgel form (MFC) or powder form (MFCp) and cellulose nanocrystals (CNC). Due to the diversity of all the studied fillers from the point of view of mechanical properties, crystallinity and aspect ratio, a comparative study of the effect of these characteristics on the properties of the composite materials was conducted. It has been shown that the aspect ratio is the dominant factor that improves stiffness but reduces the ductility of the polymer.

Three methods were tested to improve dispersion. It has been shown that the most interesting and effective method for improving interaction and dispersion in the polymer matrix is the addition of starch as a compatibilizing agent due to its chemical similarity with cellulose. This method proved its efficiency and led to the creation of a percolating network.

Composites based on a commercially available mixture of PBAT and thermoplastic starch (MB), reinforced with MFC (5 and 10%-wt) were studied. The characterization of the composites obtained showed a very interesting interaction between thermoplastic starch and cellulose.

A final part of this work highlighted the importance of shear rates in the die for the orientation of high aspect ratio fillers.

**MOTS-CLÉS :** nanocomposites, compatibilisation, orientation, facteur de forme, percolation, cellulose, amidon, polyester