



Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de la personne autrice de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans [Depositum](#), site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'autrice ou l'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives [Depositum](#), which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

COMPOSITES HYBRIDES À BASE DE MATRICES POLYMÈRES
BIOSOURCÉES

Thèse
présentée
comme exigence partielle
du doctorat en sciences de l'environnement

par
Thomas Sango

Avril 2026

© Thomas Sango, 2026

PRÉSENTATION DU JURY

Cette thèse de doctorat a été évaluée par le jury composé des membres suivants :

- **Prof. Tikou Belem**, ing.f. Ph.D. Président de jury,
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
- **Sofiane Guessasma**, Ph.D, Évaluateur externe,
National Research Institute for Agriculture, Food, and Environment
- **Nicole R. Demarquette**, Ph.D, Évaluatrice externe,
École de Technologie Supérieure de Montréal
- **Mahfoud Tahlaiti**, Ph.D, Évaluateur externe,
Institut Catholique d'Arts et Métiers
- **Mohamed Haddar**, ing.f. Ph.D, Évaluateur interne
École Nationale d'Ingénieurs de Sfax
- **Prof. Ahmed Koubaa**, ing.f. Ph.D, Directeur de Thèse
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
- **Nathalie Leblanc**, Ph.D, Directrice de Thèse
Institut Polytechnique UniLaSalle - Université de Rouen Normandie
- **Martin Claude Yemele Ngueho**, Ph.D, Codirecteur de Thèse
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
- **Mohamed Ragoubi**, Ph.D, Codirecteur de Thèse
Institut Polytechnique UniLaSalle - Université de Rouen Normandie

et a fait l'objet d'une soutenance le 12 Juin 2025 à l'Institut Polytechnique UniLaSalle
– Campus de Rouen – de l'Université de Rouen Normandie.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Biomateriaux de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) avec la collaboration de l'Unité Transformations & Agro-ressources (équipe VAM²IN) de l'Institut Polytechnique UniLaSalle et l'Université de Rouen Normandie. Plusieurs personnes m'ont aidé dans la réalisation de ce projet car les études doctorales sont le fruit d'un très long effort collectif d'apprentissage. Cela semble toujours impossible jusqu'à ce que ce soit achevé. Par conséquent, je tiens à remercier ces valeureuses personnes qui m'ont soutenu pendant toutes ces années d'études.

Avant tout, je suis profondément reconnaissant envers M. Ahmed KOUBAA, Professeur, superviseur de ce travail et directeur de cette thèse à l'UQAT. Alors que vous ne m'aviez même pas encore vu physiquement Prof., vous avez cru en moi à travers ces mails. Merci pour votre accueil et mon intégration dans l'équipe du Laboratoire des Biomateriaux. Merci pour votre CONFIANCE, votre PATIENCE, votre présence, vos conseils, vos critiques et surtout la rigueur scientifique que vous avez bien voulu partager avec moi pendant mon parcours. MERCI INFINEMENT...

J'exprime aussi toute ma reconnaissance à Mme Nathalie LEBLANC, Professeure, et à M. Mohamed RAGOUBI, Maître de Conférences – directeurs de cette thèse à UniLaSalle Rouen – pour leurs précieux appuis administratifs, académiques et scientifiques, leurs disponibilités lors des réunions d'équipes, leurs multiples critiques constructives afin que je puisse améliorer mes capacités d'analyse.

Un Merci particulier à M. Martin Claude YEMELE N., Professeur associé à l'UQAT, pour le soutien scientifique qu'il m'a continuellement apporté pendant ce travail de thèse. Merci Prof de m'avoir motivé à comprendre les résultats de cette thèse au-delà de la paillasse et du laboratoire; et à saisir leurs portées économique et industrielle.

J'adresse également ma sincère gratitude à M. François GODART, Professeur, qui m'a mis en contact avec M. Sébastien MIGNEAULT et M. Ahmed KOUBAA en début d'année 2017. Merci Professeur pour vos appuis multiples surtout pendant les séances de mesures rhéologiques.

À cette occasion, j'adresse mes remerciements les plus sincères aux membres du jury de cette Thèse de Doctorat / Ph.D : M. Tikou BELEM, Professeur; Mme Nathalie LEBLANC, Professeure; M. Sofiane GUESSASMA, Directeur de Recherche; M. Mahfoud TAHLAITI, Maître de Conférences; M. Mohamed HADDAR, Professeur; M. Ahmed KOUBAA, Professeur; Mme Nicole R. DEMARQUETTE, Professeure; M. Martin Claude YEMELE N., Professeur associé; et M. Mohamed RAGOUBI, Maître de Conférences – HDR, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger le présent manuscrit de Thèse.

J'adresse mes remerciements à mon comité d'encadrement de l'UQAT : M. Ahmed KOUBAA, Professeur; M. Martin Claude YEMELE N., Professeur associé; Mme Nathalie LEBLANC, Professeure; M. Mohamed RAGOUBI, Maître de Conférences – HDR; M. François GODART, Professeur et Mme Caroline TERRIE, Maître de Conférences. Je dis aussi MERCI à mon comité de suivi individuel de l'Université de Rouen Normandie : M. Fouad LAOUTID, Ph.D ; M. César SEGOVIA; Ph.D; Mme Charlène RENOULT, Ph.D et Mme Marie Villedieu, Ph.D.

Je remercie grandement les institutions qui ont soutenus financièrement ce projet : la Canada Research Chairs Program, le Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), FPInnovations, le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), le Consortium de Recherche et d'Innovations en Bioprocédés Industriels au Québec (CRIBIQ), le Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies du Québec (FQRNT) et le Mathematics of Information Technology and Complex Systems (MITACS). MERCI...

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à M. Pierre BEDARD, Mme Frédérique BEDARD et Mme Danièle LAPORTE, personnels administratifs de de l'UQAT et/ou du département de l'Institut de Recherche sur les Forêts (IRF), qui m'ont toujours aidées dans les démarches techniques et administratives. Je pense aussi à Mme Lynda LETÊTU pour le soutien administratif à l'École Doctorale EDNBISE de l'Université de Rouen Normandie. MERCI BEAUCOUP Lynda!!!

Je tiens à dire un très très grand MERCI à M. William BELHADEF, agent technique, qui m'a assisté dans mes travaux en laboratoire. Alors que j'étais dans des moments très difficiles, William, tu m'as soutenu malgré tes multiples occupations et souvent même pendant les week-ends... INFINIMENT MERCI WILLIAM !!!

Merci à Mme Isabelle METIVIER et Mme Estelle RONDEAU qui ont été d'un grand appui technique et administratif au Laboratoire des Biomatériaux.

J'ai eu la grâce de faire partie d'un groupe de recherche exceptionnel. Mes remerciements vont aussi à l'endroit de tous les membres de l'équipe du Laboratoire des Biomatériaux que j'ai sollicités à plusieurs reprises et qui m'ont gentiment apportés leur soutien afin que je puisse bien réaliser mes travaux. Un GRAND MERCI à mes collègues Dr Sarra H., Dr Asma K., Dr Morgan L., Dr Jingfa Z., Dr Dan X., Dr Yin X., Marwen, Hamza, Gerardine, Zeineb, Khadim, Farshid, Yosri, Fatma, Sirine, Torki, Bilel, Khouloud, Nouredine, Hicham, Yassine, Faouz, Eya, Ange Marie, Marc-Frédéric, Mariano, Alexandre, Enrique, etc. Ils ont été d'une aide très considérable pendant toutes les campagnes de manipulation, lors des déplacements à Montréal pour les cours, sur le chemin (aller-retour) de Rouyn-Noranda à La Sarre... Merci mes chumies !!!

À tou-te-s celles/ceux que je n'ai mentionnés ici, mille fois MERCI pour vos encouragements.

Le succès,
c'est de se promener d'échecs en échecs
tout en restant motivé.

Sir CHURCHILL Winston

DÉDICACE

À Celui Qui vient d'en Haut...

À Pop et Mom...

Vous êtes les meilleurs...

AVANT-PROPOS

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse de doctorat ont été valorisés et publiés dans des revues scientifiques à comité de lecture, des chapitres de livres (Proceedings), et/ou présentés dans des colloques, des congrès et des conférences internationales où j'ai partagé des connaissances avec d'autres chercheurs. Ces livrables sont cités comme suit :

▪ **Articles publiés et/ou soumis dans un journal scientifique à comité de lecture**

Le premier article, intitulé "Activities of Cellulose Acetate and Microcrystalline Cellulose on the Thermal and Morpho-mechanical Performance of a Biobased Hybrid Composite Made Polybutylene Succinate", a été publié dans la revue "International Journal of Biological Macromolecules". **126918**, 2023,

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126918>.

Le deuxième article, intitulé "Insights into the functionalities of Cellulose Acetate and Microcrystalline Cellulose on Water Absorption, Crystallization, and Thermal Degradation Kinetics of a Hybrid Composite Based Polybutylene Succinate", a été publié dans la revue "Industrial Crops and Products". **119572**, 2024,

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119572>.

Le troisième article, intitulé "Morpho-Dielectric and Thermomechanical Performance of Hybrid Composites Based Polybutylene Adipate-co-Terephthalate: Influence of the Content of Microcrystalline Cellulose Self-enrobed with Cellulose Acetate", est déjà rédigé. Il est en cours de correction pour une soumission prochaine dans la revue "Advanced Composites and Hybrid Materials".

Le quatrième article, intitulé "Polysaccharide-based Hybrid Composites Made with Ductile Polyester Matrices", est déjà rédigé. Il est en cours de correction pour une soumission prochaine dans la revue "Composite Part C".

▪ **Chapitres de livres (Proceedings)**

Le premier chapitre de livre : "Thermal Degradation and Nucleation Ability of Cellulose-Based Polybutylene Succinate Composites" dans le livre **"Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions"** (5th Edition, Chapter 9).

The web link is not yet available.

Le second chapitre de livre: "Investigations on the Influence of the Microcrystalline Cellulose Content on the Structure-property Relationship of Cellulose Acetate/Polybutylene Adipate-co-Terephthalate Hybrid Composites" dans le livre **"Advances in Mechanical Engineering, Materials and Mechanics II"** pp 465 – 473.

https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-89733-7_47

Le troisième chapitre de livre: "Flexible Dielectric Hybrid Composites Based Polybutylene Adipate-co-Terephthalate: Influence of the Content of Microcrystalline Cellulose Enrobed with Cellulose Acetate" dans le livre **"Advances in Integrated Design and Production III"** pp 455 – 465.

https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-032-04742-7_46

▪ **Présentations dans des colloques, des congrès et conférences**

2^{ième} Edition du Colloque Annuel de la Chaire CRC-VACAT :

Composites à base de Matrices Polymères Biosourcées.

02 Juin 2019, La Sarre, Québec, Canada. (**On site**)

Journée des doctorants – JDD 2021

Composites à Base de Matrices Polymères Biosourcées.

16 Mars 2021, Rouen, France. (**On line**)

89^{ième} congrès de l'ACFAS :

Performances Thermique et Mécanique de l'acétate de Cellulose et de la Cellulose Microcristalline dans un Biocomposite Hybride à Base de Polybutylène Succinate.

09 – 13 Mai 2022, Laval, Québec, Canada. (**On line**)

3^{ième} Edition du Colloque Annuel de la Chaire CRC-VACAT :

Performances Thermique et Mécanique de l'acétate de Cellulose et de la Cellulose Microcristalline dans un Biocomposite Hybride à Base de Polybutylène Succinate.

02 Juin 2022, La Sarre, Québec, Canada. (**On site**)

The 5th Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration

Efficiencies of Cellulose Acetate and Microcrystalline Cellulose on the Thermal Degradation and the Nucleation Capacity of Polybutylene Succinate Based Blend and Composites.

02nd – 05th October 2023, Rende, Cosenza, Italy. (**On line**)

4^{ième} Edition du Colloque Annuel de la Chaire CRC-VACAT :

Influence of the Microcrystalline Cellulose Content on the Evolution of the Structure-Property Relationship of Hybrid Composites Made Cellulose Acetate/Poly(butylene adipate-co-terephthalate).

13th – 14th June 2024, La Sarre, Quebec, Canada. (**On site**)

The 8th International Conference on Advances in Mechanical Engineering and Mechanics (ICAMEM 2024) :

Investigations on the Influence of the Microcrystalline Cellulose Content on the Structure-Property Relationship of Cellulose Acetate/Polybutylene Adipate-co-Terephthalate Hybrid Composites.

28th – 30th June 2024, Sousse, Tunisia. (**On line**)

Advanced Biosourced Material for Sustainable Sensing (BioSENS2024)

International School

2nd – 6th December 2024, Sfax, Tunisia. **(On site)**

**The 13th International Conference on Integrated Design and Production
CPI'2024:**

Flexible Dielectric Hybrid Composites Based Polybutylene Adipate-co-Terephthalate: Influence of the Content of Microcrystalline Cellulose Enrobed with Cellulose Acetate.

14th – 16th December 2024, Monastir, Tunisia. **(On site)**

**5^{ième} Edition du Colloque Annuel de la Chaire CRC-VACAT : International
Workshop on Advanced Processing and Characterization of
Bionanocomposites**

Flexible Dielectric Hybrid Composites Based Polybutylene Adipate-co-Terephthalate: Influence of the Content of Microcrystalline Cellulose Enrobed with Cellulose Acetate.

7th – 9th May 2025, Monastir, Tunisia. **(On line)**

▪ **Formations transversales suivies:**

- Code criminel du Canada et lois en Santé et Sécurité au Travail (SST) : obligations et diligence raisonnable (formation Web) – Formation SIMDUT
- Secourisme en milieu de travail (Formation CNESST)

▪ **Publication interne**

Examen de Synthèse : Substitution des Matériaux Plastiques non Renouvelables par des Composites à Base de Fibres Naturelles: Contribution à la Réduction des Émissions de Gaz à Effet de Serre et Impacts sur les Changements Climatiques.

Avril 2020, Rouyn-Noranda, Québec, Canada

Communication interne de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. Un article est en préparation sur ce travail.

RÉSUMÉ

Le développement rapide des technologies avancées comme l'intelligence artificielle, le réseau 5G ou les objets connectés augmente la demande pour des composants électroniques moins dispendieux, légers et performants, majoritairement fabriqués à base de matières plastiques lentement compostables aujourd'hui. Malheureusement, ces derniers sont généralement mal recyclés en fin de vie. Ils sont abandonnés dans l'environnement où ils polluent. L'objectif de cette thèse est de fabriquer et remplacer ces substrats plastiques par des substrats en composites polymères biosourcés à matrices hybrides, fabriqués à partir de fortes teneurs de ressources renouvelables comme la cellulose microcristalline (MCC) - issue du bois - en mélange avec l'acétate de cellulose (CA) et certains biopolyesters ductiles tels que le polybutylène succinate (PBS) ou le polybutylène adipate-co-terephthalate (PBAT). La structure de la thèse s'articule sur trois campagnes de recherche consécutives et ces campagnes s'appuient sur des objectifs spécifiques et des hypothèses de recherche qui ont été vérifiées. L'innovation majeure de ce travail repose sur l'utilisation du CA (avec un degré d'acétylation de 2.45) comme agent biosourcé de couplage entre les fibres MCC et le PBS ou d'enrobage des particules (fibres et agglomérats) MCC dans les matériaux hybrides à base de PBAT. Le but est d'optimiser les interactions interfaciales entre les différents constituants des systèmes hybrides. Cette fonctionnalité du CA dépend de la nature chimique, c'est-à-dire, de la présence des fonctions hydroxyles sur les macromolécules des ingrédients avec lesquels il est mélangé. Les résultats des trois différentes campagnes de recherche mettent en lumière des propriétés mécaniques, calorimétriques, et thermiques augmentées, qui peuvent être ajustées selon les besoins grâce au moulage par injection des matériaux PBS par exemple; ce qui permettra à terme de développer des matériaux à la demande. De plus, il a été démontré que le CA est une entité chimique fonctionnelle qui se comporte comme un agent de couplage biosourcé actif entre le PBS et les fibres MCC. Il peut donc remplacer efficacement les réactifs maléates bien connus (PBS-co-MAH), souvent utilisés pour optimiser les interactions interfaciales entre ces deux composants. De plus, il faut souligner que l'effet d'agent de couplage du CA a montré un effet hybride positif en retardant la dégradation thermique du PBS et des fibres MCC, et même en limitant la diffusivité des molécules d'eau lors de la première phase d'immersion (8 premiers jours) de l'hybride PBS/CA/MCC. Cette condition extrême est incompatible avec les circonstances réelles où les matériaux à base de polymères sont en contact avec des molécules d'eau dans l'humidité ambiante, et non en contact direct avec l'eau liquide. On peut raisonnablement supposer que si l'hybride est utilisé dans des conditions modérées, l'effet de couplage retardera considérablement l'absorption d'eau par ce matériau. Par ailleurs, les matériaux PBAT montrent des propriétés diélectriques comparables à celles des polyoléfines utilisées actuellement dans la fabrication de supports polymériques rigides pour les emballages électroniques, ce qui ouvre la voie au développement futur de substrats plastiques alternatifs écologiques dans le marché de l'électronique moderne. :

Mots clés : Acétate de cellulose; Cellulose microcristalline; Composites hybrides; Dégradation thermique, Études cinétiques; Extrusion; Mesures diélectriques, Moulage par injection; Nucléation; Performances mécaniques (traction et flexion), Polybutylène adipate-co-terephthalate; Polybutylène succinate; Pourcentage d'absorption d'eau, Propriétés thermiques; Thermocompression.

Keywords: Cellulose acetate; Crystallization, Dielectric measurements, Hybrid composites; Kinetic studies; Extrusion; Injection moulding; Mechanical performance (tensile and bending), Microcrystalline cellulose; Nucleation; Polybutylene adipate-co-terephthalate; Polybutylene succinate; Thermal degradation, Thermal properties; Thermocompression, Water absorption percentage.

ABSTRACT

The sudden development of advanced technologies such as artificial intelligence, the 5G network or the internet of objects increases the demand for less expensive, lightweight and high-performance electronic components, mainly made with slowly compostable plastics nowadays. Unfortunately, these materials are generally poorly recycled at the end of their service life. They are abandoned in the environment where they pollute. The objective of this thesis is to fabricate and replace these plastics substrates by biobased polymer composites made with hybrid matrices, using high concentrations of renewable resources such as microcrystalline cellulose (MCC) - derived from wood - blended with cellulose acetate (CA), and ductile biopolyesters such as polybutylene succinate (PBS) or polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT). The structure of the thesis is articulated on three consecutive research campaigns and these campaigns are based on specific objectives and research hypotheses which have been verified. The major innovation of this work is based on the use of CA (with an acetylation degree of 2.45) as a biobased coupling agent between MCC fibers and PBS or as an enrobing agent for MCC particles (fibers and agglomerates) in PBAT-based hybrid materials. The aim is to optimize surface interactions between the different constituents of the hybrid systems. The functionality of CA depends on the chemical nature (presence of hydroxyl functions on the macromolecules) of the ingredients with which it is blended. The results of the various research campaigns highlight increased mechanical, calorimetric, and thermal properties, which can be adjusted as needed through injection moulding of PBS materials for example; which will ultimately allow the development of materials on demand. Moreover, CA is an effective chemical entity that was proven to behave like a functional biobased coupling agent between PBS and MCC fibers. It can successfully replace well-known malleated reagents (PBS-co-MAH) often used to optimize interfacial adhesion between those two components. It should be also highlighted that the coupling activity of CA has shown a positive hybrid effect in delaying the thermal degradation of PBS and MCC fibers and even in restraining the diffusivity of water molecules in its first immersion stage (8 first days) of the hybrid PBS/CA/MCC. This rude condition doesn't fit with real-life circumstances where polymer-based materials are often in contact with water molecules in the ambient humidity not in direct contact with liquid water. It can be reasonably assumed that if the hybrid is used under such moderate conditions, the coupling activity will significantly delay the water uptake by this hybrid material. Furthermore, PBAT materials show dielectric properties comparable to those of polyolefins currently used in the manufacture of rigid polymeric substrates for electronic packagings, which paves the way for the development of ecological plastic substrate alternatives in the modern electronics market.

Keywords: Cellulose acetate; Crystallization, Dielectric measurements, Hybrid composites; Kinetic studies; Extrusion; Injection moulding; Mechanical performance (tensile and bending), Microcrystalline cellulose; Nucleation; Polybutylene adipate-co-

terephthalate; Polybutylene succinate; Thermal degradation, Thermal properties; Thermocompression, Water absorption percentage.

TABLE DES MATIÈRES

PRÉSENTATION DU JURY	III
REMERCIEMENTS	V
DÉDICACE	XI
AVANT-PROPOS	XIII
RÉSUMÉ	XIX
ABSTRACT	XXI
TABLE DES MATIÈRES	XXIII
LISTE DES FIGURES.....	XXIX
LISTE DES TABLEAUX.....	XXXVII
LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS.....	XXXIX
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	XLI
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1. REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	9
1.1 Généralités : bioéconomie et biomatériaux	9
1.2 Émergence des bioplastiques.....	11
1.2.1 Définition	11
1.2.2 Production mondiale des bioplastiques	13
1.3 Biopolymères et biopolyesters ductiles	17
1.3.1 Définitions.....	17
1.3.2 Mécanisme pseudo-plastifiant des biopolyesters ductiles.....	18
1.3.3 Biopolyesters ductiles – cas du PBS	21
1.3.4 Biopolyesters ductiles – cas du PBAT	25
1.4 Cellulose microcristalline.....	29
1.4.1 Origine physiologique.....	29
1.4.2 Isolation de la MCC	31
1.4.3 Structure chimique de la MCC.....	32
1.5 Diacétate de cellulose	35

1.5.1	Origine, synthèse et applications du diacétate de cellulose.....	35
1.5.2	Propriétés physiques et thermomécaniques du diacétate de cellulose...	40
1.5.3	Potentiel du diacétate de cellulose comme agent de couplage	43
1.6	Matériaux composites hybrides biosourcées à base de matrices polymères	44
1.6.1	Définition.....	44
1.6.2	Composites à matrices hybrides	45
1.6.3	Composites à renforts hybrides	52
1.7	Propriétés morpho-diélectriques des matériaux polymères hybrides	57
1.8	Phénomènes de dispersion dans les composites hybrides à matrices polymères	59
1.8.1	Techniques de mélangeage : la méthode "casting"	59
1.8.2	Techniques de mélangeage : la méthode extrusion	60
1.8.3	Techniques de mise en forme : le moulage par thermocompression.....	62
1.8.4	Techniques de mise en forme : le moulage par injection	63
1.9	Applications électroniques des biocomposites polymères hybrides	65
1.10	Objectif de l'étude	67
1.11	Objectifs spécifiques et hypothèses de recherche.....	67
1.11.1	Campagne 1	67
1.11.2	Campagne 2	68
1.11.3	Campagne 3	70
1.12	Conclusions.....	71
1.13	Bilan de la revue de la littérature	72
2.	MATERIELS, MÉTHODES ET ÉTUDES PRÉLIMINAIRES	75
2.1	Introduction.....	75
2.2	Choix des matériaux	75
2.3	Choix des formulations étudiées.....	77
2.3.1	Mélanges à base du PBS.....	77
2.3.2	Mélanges à base du PBAT.....	80
2.4	Caractérisation des ingrédients	81

2.5	Schéma conceptuel du travail.....	83
2.6	Conclusions et bilan sur les matériels, les méthodes utilisées et les études préliminaires.....	87
3.	INFLUENCES DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE ET DE LA CELLULOSE MICROCRISTALLINE SUR LES PERFORMANCES THERMIQUES ET THERMOMÉCANIQUES D'UN COMPOSITE HYBRIDE BIOSOURCÉ À BASE DE POLYBUTYLÈNE SUCCINATE	89
3.1	Introduction	92
3.2	Experimental Section	96
3.2.1	Materials.....	96
3.2.2	Preparation of PBS-based materials.....	96
3.2.3	Surface interactions.....	99
3.2.4	Morphological observations.....	99
3.2.5	Rheological measurements	100
3.2.6	Non-isothermal DSC measurements	100
3.2.7	Isothermal DSC measurements	101
3.2.8	Thermogravimetric analysis.....	101
3.2.9	Mechanical Testings.....	101
3.3	Results and discussion.....	102
3.3.1	Surface interactions for n-PBS and PBS-based materials.....	102
3.3.2	Morphological observations.....	105
3.3.3	Rheological behaviour for n-PBS and PBS-based materials	108
3.3.4	Thermogravimetric characterization for PBS-based samples.....	111
3.3.5	Non-isothermal characterization for n-PBS and PBS-based samples.....	114
3.3.6	Isothermal characterization for n-PBS and PBS-based samples.....	117
3.3.7	Mechanical tests of n-PBS and PBS-based samples.....	119
3.4	Conclusions	126
3.5	Bilan du chapitre 3	127

4. REGARDS SUR LES FONCTIONNALITÉS DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE ET DE LA CELLULOSE MICROCRISTALLINE SUR LES CINÉTIQUES D'ABSORPTION D'EAU, DE CRISTALLISATION ET DE DEGRADATION THERMIQUE D'UN COMPOSITE HYBRIDE À BASE DE POLYBUTYLÈNE SUCCINATE.....	129
4.1 Introduction.....	132
4.2 Experimental Section and Theory.....	135
4.2.1 Materials	135
4.2.2 Preparation of PBS-based materials	135
4.2.3 Water absorption measurements.....	136
4.2.4 Non-isothermal DSC measurements	137
4.2.5 Isothermal DSC measurements and theory	138
4.2.6 Thermogravimetric analysis	139
4.2.7 Morphologic analysis	141
4.3 Results and discussions.....	141
4.3.1 Water absorption: measurements: kinetic and diffusion	141
4.3.2 Non-isothermal analysis for n-PBS and PBS-based blends	147
4.3.3 Isothermal crystallization kinetics for n-PBS and PBS-based blends	149
4.3.4 Thermal degradation for n-PBS and PBS-based blends.....	153
4.3.5 Kinetics of thermal degradation: the Kissinger model	155
4.3.6 Kinetics of thermal degradation: the Flynn–Wall–Ozawa model	157
4.4 Conclusions.....	165
4.5 Bilan du chapitre 4.....	166
5. DEVELOPPEMENT DE COMPOSITES HYBRIDES À BASE DE CELLULOSE ET DE POLYBUTYLÈNE ADIPATE-CO-TEREPHTHALATE : ACTIVITÉ ENROBANTE DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE, IMPACT DE LA TENEUR EN CELLULOSE MICROCRISTALLINE SUR LES INTÉRACTIONS DES COMPOSANTS ET LES RELATIONS STRUCTURE-PROPRIÉTÉS.....	167
5.1 Introduction.....	170

5.2	Materials and Methods	174
5.2.1	Materials.....	174
5.2.2	Preparation of n-PBAT and PBAT-based hybrid composites	175
5.2.3	Morphological observations.....	177
5.2.4	Rheological measurements	177
5.2.5	DSC analysis	178
5.2.6	Thermogravimetric analyses	179
5.3	Results and discussion.....	179
5.3.1	Morphological observations for PBAT-based materials.....	179
5.3.2	Melt-rheology behaviours for PBAT-based samples.....	184
5.3.3	CA enrobing impact on thermal stability of PBAT-based samples	190
5.3.4	Calorimetric measurements: melting and crystallization studies.....	194
5.4	Conclusions	198
5.5	Bilan du chapitre 5	199
6.	COMPOSITES DIÉLECTRIQUES HYBRIDES RIGIDES/ SOUPLES À BASE DE POLYBUTYLÈNE ADIPATE-CO-TEREPHTHALATE : INFLUENCE DE LA TENEUR EN FIBERS DE CELLULOSE MICROCRISTALLINE ENROBÉES À L'ACÉTATE DE CELLULOSE.....	201
6.1	Introduction	204
6.2	Materials and Methods	207
6.2.1	Materials.....	207
6.2.2	Preparation of n-PBAT and PBAT-based hybrid composites	207
6.2.3	Interface chemistry.....	207
6.2.4	Morphological observations.....	208
6.2.5	Broadband dielectric measurements	208
6.2.6	Thermogravimetric analyses	208
6.2.7	Porosity	209
6.2.8	Tensile testings.....	209
6.3	Results and discussion.....	209

6.3.1	Components' interactions	209
6.3.2	Microscopic observations: evidence of CA enrobing MCC fibers.....	215
6.3.3	Thermogravimetric analyses for PBAT/MCC ₃₀ and Hybrid 30	216
6.3.4	Dielectric measurements.....	219
6.3.5	Correlation between porosity and dielectric properties for PBAT-based materials	224
6.3.6	Uniaxial tensile properties for PBAT-based materials	226
6.4	Conclusions.....	234
6.5	Bilan du chapitre 6	235
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		236
ANNEXE A – PRODUCTION GLOBALE DES PLASTIQUES EN 2022 (PLASTICS EUROPE, 2023)		245
ANNEXE B – SIMILITUDES ET DIFFÉRENCES ENTRE LES COMPOSITES HYBRIDES PBS/CA ₂₀ /MCC ₃₀ HYBRIDES ET PBAT/CA ₂₀ /MCC ₃₀		247
ANNEXE C – FONCTIONNALISATION DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE ...		248
ANNEXE D – FICHE TECHNIQUE DU PBS.....		249
ANNEXE E – FICHE TECHNIQUE DU PBAT.....		250
ANNEXE F – FICHE TECHNIQUE DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE		253
ANNEXE G – FICHE TECHNIQUE DE LA MCC.....		254
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		255

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Différents types de plastique (péto-plastiques et bioplastiques) en fonction de l'origine du polymère de base Adapté à partir des travaux d'European Bioplastics (2023a) et de Thakur et al. (2018).....	12
Figure 2 Évolution de la production globale des bioplastiques entre 2023 et en 2029 IFBB, (2024).	14
Figure 3 Pourcentages d'utilisation des bioplastiques par segment de biopolymères dans les différents segments d'application pour les années 2024 et les projections de l'année 2029 IFBB, (2024).....	15
Figure 4 Thermogramme de l'analyse mécanique dynamique (DMA) d'un polymère thermoplastique amorphe montrant les différents états de comportement du polymère en fonction du domaine de température.	17
Figure 5 La fonction chimique "ester" et b. Interactions de type Pont H entre les atomes d'oxygène (O) de la fonction ester et les atomes d'H des groupements hydroxyles des entités chimiques adjacentes.	19
Figure 6 Représentation des différentes théories de la plastification Adapté à partir du travail de Bonifacio et al. (2023).	20
Figure 7 Équation chimique simplifiée de la synthèse du PBS Adapté à partir des travaux de Gigli et al. (2016).	23
Figure 8 Équation chimique simplifiée de la synthèse du PBAT Adapté à partir des travaux de Jian et al. (2020), de Kim et al., (2023) et Xu et al. (2020).....	26
Figure 9 Thermogrammes DSC du PBAT montrant la T_g et la T_m dans la courbe de chauffe (en dessous) et la T_C dans la courbe de refroidissement (au-dessus).	27
Figure 10 Représentation de la structure hiérarchique descendante de la cellulose Dal Fovo et al. (2022).	30
Figure 11 Étapes nécessaires pour produire les fibres MCC à partir de ressources lignocellulosiques Kian et al ., (2017) ; Merci et al., (2015) ; Traché et al., (2016)...	31

Figure 12 Structure macromoléculaire de la cellulose Adapté à partir des travaux de Traché et al, (2016).....	33
Figure 13 Structure de la cellulose montrant les ponts H entre deux macromolécules adjacentes Adapté à partir des travaux de Azman Mohammad Taib et al., (2022) ; Baghaei and Skrifvars, (2020).	34
Figure 14 Équation chimique simplifiée de la synthèse du diacétate de cellulose.	36
Figure 15 Équation chimique simplifiée de l'activation de la cellulose par l' H_2SO_4 en présence de l'acide acétique en excès.....	37
Figure 16 Équation chimique simplifiée de la préparation de l'intermédiaire CTA à partir de la réaction entre la cellulose activée et l'anhydride acétique.	37
Figure 17 Évolution du DS des C_2 (DS_2), C_3 (DS_3) et C_6 (DS_6) de l'unité AGU Kono et al. (2017).....	38
Figure 18 Équation chimique simplifiée de l'hydrolyse acide partielle du CTA et sa conversion en diacétate de cellulose.....	39
Figure 19 Dépendance de la T_g , de la T_m et de la T_d sur le DS moyen de l'acétate de cellulose Kamide and Saito (1985).....	41
Figure 20 Thermogramme DMA du diacétate de cellulose ($\text{DS}=2.45$) montrant l'évolution du module de stockage et du facteur de perte mécanique avec la température Bao et al. (2015).	42
Figure 21 Micrographes des mélanges composites PLA/CNCs avec des teneurs variables de CNCs : 0 wt.% (a et a ₁) ; 0.1 wt.% (b et b ₁) ; 0.3 wt.% (c et c ₁) ; 0.5 wt.% (d et d ₁) ; 0.7 wt.% (e et e ₁) montrant la formation progressive des agglomérats CNCs Adapté à partir des travaux de Wang et al. (2019a).....	45
Figure 22 Courbes contraintes-déformations (en mode traction uniaxiale) des composites PLA/CNCs avec des teneurs variables de CNCs Adapté à partir des travaux de Wang et al. (2019a).....	49
Figure 23 Évolution des propriétés mécaniques des composites ternaires PLLA/PBS/Lin avec la teneur en PLLA Adapté à partir des travaux de Bourmaud et al. (2015).	50

Figure 24 Figures montrant les évolutions du Module d'Young (a.), de la résistance à la traction (b.) et l'allongement à la rupture (c.) des composites ternaires PBAT/PHB/Babassu avec la teneur en fibres de Babassu Adapté à partir des travaux de Hoffmann et al. (2019).	51
Figure 25 Micrographes des composites PBS/MCC montrant le développement de défauts (indiqués par de flèches rouges) avec l'augmentation de la teneur en fibres MCC Adapté à partir des travaux de Zhang et al. (2023).	52
Figure 26 Micrographes des composites binaires PBS/fibres de miscanthus (50/50, wt.%) montrant des agglomérats et des interfaces Adapté à partir des travaux de Muthuraj et al. (2015).	54
Figure 27 a. Histogrammes montrant l'évolution du module d'Young (E) et b. Thermogrammes DSC du PBS vierge, les binaires (PBS/NFC ₄₀ , PBS/MCC ₄₀) et les hybrides ternaires (PBS/MCC/NFC) Adapté à partir des travaux de Platnieks et al. (2020b).	55
Figure 28 Processus de préparation des charges AO* et AO*@Ag Adapté à partir des travaux de Wang et al. (2019b).	57
Figure 29 a. et b. évolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence de composites à base d'époxy renforcés par différentes teneurs volumiques d'Ag et 22.9 vol% de AO*; c. et d. évolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence de composites à base d'époxy renforcés par différentes fractions volumiques de AO et AO* Adapté à partir des travaux de Wang et al. (2019b).	58
Figure 30 Nombre de publications en fonction de l'année : a. Electronic packagings, b. Dielectric hybrid polymer composites (<i>Scopus</i>).	66
Figure 31 Compositions des proportions représentatives des matériaux à base de PBS.	78
Figure 32 Compositions des formulations élaborées.	79
Figure 33 Compositions des formulations sélectionnées pour élaborer les matériaux à base de PBAT.	80

Figure 34 a. Thermogrammes TGA et b. DTG des fibers MCC, du CA, du PBS, et du PBAT.....	82
Figure 35 Thermogrammes DSC des fibers MCC, du CA, du PBS et du PBAT reçus.	83
Figure 36 Schéma conceptuel du travail : préparation des mélanges composites; caractérisation des ingrédients et des mélanges composites ; analyse des résultats obtenus, rédaction et publication des résultats.	84
Figure 37 La ligne d'extrusion montrant les différentes sections et les températures appliquées.	85
Figure 38 Schematic illustration of the preparation process (extrusion-compounding-additional extrusion-injection) of the PBS-based samples.	98
Figure 39 a. FT-IR absorption spectra of CA, MCC, n-PBS, and PBS-based blends, b. expanded view of the FT-IR spectra (a.) in the 1800–1650 cm^{-1} wave number range, c. magnified view of the FT-IR spectra (a.) in the 1550–750 cm^{-1} wave number range.	103
Figure 40 DRIFT absorption spectra for CA, MCC, n-PBS, and PBS-based blends.	104
Figure 41 Fracture cross-section morphologies of (a, b) n-PBS, (c, d) PBS/CA blend with 20 wt.% CA content, (e, f) PBS/MCC composite with 30 wt.% MCC content, and (g, h) PBS/CA/MCC hybrid composite with 20 wt.% and 30 wt.% of CA and MCC content respectively.	106
Figure 42 Rheological properties of a. complex viscosity (η^*), b. storage modulus (G'), c. loss modulus (G''), and d. Cole-Cole curves of n-PBS and PBS-based blends.	109
Figure 43 a. TGA and b. DTG thermograms for CA, MCC, n-PBS, and PBS-based blends.....	112
Figure 44 Non-isothermal first heating DSC thermograms for samples (n-PBS and PBS-based blends) injected at 22°C and 78°C.	115
Figure 45 Crystallization kinetics at 22 and 78°C of neat and PBS-based samples.	118

Figure 46 Tensile (a. 22°C, b. 78°C) and bending (c. 22°C, d. 78°C) stress–strain curves for n-PBS and PBS-based blends.....	120
Figure 47 a. Tensile and b. bending data of Young’s moduli E (MPa), yield stress R_m (MPa), and strain at break ϵ (%) for n-PBS and PBS-based mixtures.....	123
Figure 48 a. Plots of water absorption (W_a / %) versus time (hours) for n-PBS and PBS-based blends. b. Diffusion curve fittings for PBS-based materials. c. Relationship between the WA ratio (W_a/W_e) versus $t^{1/2}$ for PBS-based materials. SEM micrographs for tensile fractured surfaces showing cavities and voids in d. n-PBS, e. PBS/CA, f. PBS/MCC, and g. PBS/CA/MCC. h. Schematic representation of physical interactions between ingredients at the interface in the hybrid.	144
Figure 49 Non-isothermal cooling DSC thermograms for n-PBS and PBS-based blends.	148
Figure 50 Crystallization kinetics obtained from DSC thermograms for a. n-PBS, b. PBS/CA, c. PBS/MCC, and d. PBS/CA/MCC. Avrami plots of $\ln[-\ln(1-\chi_t)]$ against $\ln(t)$ at different isothermal crystallization temperatures: m. n-PBS, n. PBS/CA, p. PBS/MCC, and q. PBS/CA/MCC.	151
Figure 51 TGA-DTG thermograms for a. n-PBS, b. PBS/CA, c. PBS/MCC, d. PBS/CA/MCC, e. MCC, and f. CA.....	154
Figure 52 Linear plots of $\ln(\beta/(T_m^2))$ against $1/T_m$ from the Kissinger method for CA, MCC, n-PBS, and PBS-based blends: a. First maximal degradation step (pyrolysis of the MCC fibers), b. Second maximal degradation step (pyrolysis of the PBS polymer).	156
Figure 53 Isoconversional lines for predefined conversion rate α increasing from right to left, obtained by the F–W–O model for the calculation of the activation energies of a. n-PBS, b. PBS/CA, c. PBS/MCC, d. PBS/CA/MCC, e. MCC, and f. CA.....	159
Figure 54 Dependence of the activation energy E_a on the conversion rate α for the thermal degradation of MCC fibers, CA, n-PBS, PBS/CA, PBS/MCC, and PBS/CA/MCC.....	162

Figure 55 Schematic illustration of the preparation route (melt-extrusion, melt-compounding, additional melt-extrusion and thermocompression) for PBAT-based materials.	176
Figure 56 Strain amplitude (%) dependence of complex viscosities (η^*) for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites.	178
Figure 57 SEM micrographs of freeze-fractured cross-sections for (a, b, c) n-PBAT, (d, e, f) Hybrid 0, (g, h, i) Hybrid 10, (j, k, l) Hybrid 30, and (m, n, p) PBAT/MCC showing voids and cavities (in yellow), MCC fibers and MCC agglomerates (in aqua-cyan).	181
Figure 58 Rheological measurements: a. complex viscosity (η^*), b. storage modulus (G'), c. loss modulus (G''), and d. Cole–Cole plots of n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrids.	184
Figure 59 Schematic illustrations of the rheological percolation upon increasing MCC content for n-PBAT, Hybrid 0, and MCC-filled PBAT-based hybrids showing the complex viscosity values at a. 628 rad.s^{-1} and at b. 0.1 rad.s^{-1}	186
Figure 60 Schematic illustrations of materials' rheological evolutions upon increasing MCC content for a. n-PBAT, b. Hybrid 0, c. low-filled MCC hybrids, and d. high-filled MCC hybrids.	188
Figure 61 a. TGA and b. DTG thermograms for MCC, CA, n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites.	190
Figure 62 Proposed microstructural organization between MCC fibers, CA macromolecules, and PBAT chains.	192
Figure 63 DSC thermograms for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites: a. first heating curves; b. first cooling curves.	195
Figure 64 a. FT-IR absorption spectra of of CA, MCC, n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites, b. expanded view of FT-IR spectra (a.) in the $3900\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ frequency range, c. expanded view of FT-IR spectra (a.) in the $1800\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ frequency range, d. expanded view of FT-IR spectra (a.) in the $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$	

frequency range, and e. expanded view of FT-IR spectra (a.) in the 16800–400 cm^{-1} frequency range.....	211
Figure 65 SEM micrographs for PBAT/MCC (a-b) and for Hybrid 30 (c-d) cross-sections showing the interactions at the interfaces between PBAT, CA, and MCC fibers.....	215
Figure 66 a. TGA and b. DTG thermograms for MCC, CA, PBAT/MCC ₃₀ , and Hybrid 30.....	217
Figure 67 Dielectric constant (ϵ') as function of frequency (Hz) and fiber content for n-PBAT, PBAT/MCC, and PBAT-based hybrids' biocomposites.	220
Figure 68 Conductivity (σ) as function of frequency (Hz) and fiber content for n-PBAT, PBAT/MCC, and PBAT-based Hybrids biocomposites.	223
Figure 69 State of porosity dispersion in PBAT/MCC and Hybrid 10 (a.) and in Hybrid 30 (b.).	226
Figure 70 a. Stress-strain curves for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites. b. Stress-strain curves for Hybrid 0 and MCC-filled PBAT-based hybrid composites.....	227
Figure 71 a. Stress-strain curves comparing the mechanical behavior of PBAT/MCC, Hybrid 10 and Hybrid 30. Tensile data: b. Young modulus E_y (MPa), c. yield strength R_m (MPa), and d. strain at break ϵ (%) for n-PBAT, PBAT/MCC, Hybrid 0, and MCC-filled PBAT-based composites.....	232

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Relation entre le DS de l'acétate de cellulose et les teneurs des groupes acétyles et de l'acide acétique Kono et al., (2017).....	39
Tableau 2 Quelques exemples de composites à matrices hybrides constituées de PBAT et/ou de PBS.....	47
Tableau 3 Quelques exemples de composites à charges hybrides constituées de fibres de cellulose.....	53
Tableau 4 Techniques de mélangeage et de mise en forme des matériaux polymères Manral et al. (2021).....	59
Tableau 5 Matériaux correspondants aux formulations de la Figure 31.	79
Tableau 6 Matériaux correspondants aux formulations de la Figure 32.	80
Tableau 7 Formulations and ingredients of the PBS-based samples prepared.	97
Tableau 8 Data on the influence of the ingredients on the thermal stability of PBS-based blends.	113
Tableau 9 DSC melting data of n-PBS and PBS-based blends.....	116
Tableau 10 Data for the WA mechanism from the linear fitting.....	146
Tableau 11 DSC calorimetric data for n-PBS and PBS-based blends.	148
Tableau 12 DSC kinetics parameters (n, k, and $t_{0.5}$) for n-PBS and PBS-based blends.	151
Tableau 13 Activation energy ($E_{a,1}$, $E_{a,2}$) values calculated using the Kissinger method for MCC, CA, n-PBS, and PBS-based blends.	155
Tableau 14 Data on the dependence of the conversion rate α with the temperature T(°C) at the different heating rates.....	160
Tableau 15 Codes and compositions of PBAT-based materials.	175
Tableau 16 G' and G'' data for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrids.	187
Tableau 17 Characteristic temperatures ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$, ΔT , $T_{\max, 1}$, $T_{\max, 2}$) of the thermal degradation for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrids.....	191

Tableau 18 Key DSC data (T_m , ΔH_m , χ_m , T_c , ΔH_c , χ_c) of the thermal degradation for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrids.....	196
Tableau 19 Characteristic DTG temperatures ($T_{max, 1}$, $T_{max, 2}$) of the thermal degradation for PBAT/MCC and Hybrid 30.	218
Tableau 20 Data of the ϵ' and σ of n-PBAT and MCC-filled PBAT-based materials at 100 and 501 MHz.	221
Tableau 21 Average porosities' values for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites.	225

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

AGU	Unité anhydro-glucosidique
ASi	Feuillets d'alumino-silicate
ATR	Attenuated total reflectance
ASTM	American Society for Testings and Materials
BDS	Broadband dielectric spectrometer
Bio-PA	Biosourced Polyamide
Bio-PE	Biosourced Polyethylene
Bio-PET	Biosourced Polyethylene Terephthalate
BA	Butadiene adipate
BT	Butadiene terephthalate
C	Carbone
¹³ C	Isotope 13 du carbone
CA	Cellulose acetate
CA-g-PCL	Cellulose acetate grafted polycaprolactone
CFs	Cellulose fibers
CHCl ₃	Chloroforme
CHs	Fibers de coques de café
CNC	Cellulose nanocrystals ou whiskers de cellulose
CRIBIQ	Consortium de Recherche et d'Innovations en Bioprocédés Industriels au Québec
CTA	Cellulose Triacetate
DEP	Diethyl phthalates
DMA	Dynamic mechanical Analysis
DS	Degree of Substitution
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DRIFT	Diffuse reflectance infrared Fourier transform
DTG	Differential Thermogravimetry
EDX	Electron Dispersion X ray
FBM	Forum Bioéconomique Mondial
FQRNT	Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies du Québec
FT-IR	Fourrier transform infrared
F-W-O	Flynn-Wall-Ozawa
GES	Gaz à Effet de Serre
H	Hydrogène
¹ H	Isotope 1 de l'hydrogène

IFBB	Institute for Bioplastics and Biocomposites
LCD	Liquid crystal display
MCC	Microcrystalline cellulose
MEB	Microscopie électronique à balayage
MITACS	Mathematics of Information Technology and Complex Systems
NCC	Nanocrystalline cellulose
NFC	Nano fibrillated cellulose
NMR	Nuclear magnetic resonance
NSERC	Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada
O	Oxygène
OCDE	Organisation pour la coopération économique et le développement
PBA	Poly butylene adipate
PBAT	Polybutylène adipate-co-terephthalate
PBS	Polybutylène succinate
PBSe	Polybutylene sebacate
PC	Polycarbonate
PCL	Polycaprolactone
PHB	Polyhydroxybutyrate
PHBV	Poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate
PLA	Acide polylactique
PLLA	Acide poly-L-lactique
PS	Polystyrene
PVA	Polyvinyle alcool
PVC	Polychlorure de vinyle
RNR	Ressources non renouvelables
SEM	Scanning electronic microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis
TA	Thermal Analysis
TPS	Thermoplastic starch
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure Appliquée
UNEP	United Nations Environment Program
VAM ² IN	Valorization of Agroressources in Molecules and Innovative Materials
XRD	X-ray diffraction

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

Symbole	Signification	Unité
A	Frequency factor	
<i>a</i>	Conversion coefficient	
β	heating rate	$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
σ	Conductivity	$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
ρ	Density	$\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
ΔH_m	Melting enthalpy	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
ΔH_m^0	Melting enthalpy of the perfect crystal	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
ΔH_c	Crystallization enthalpie	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
ΔT	the temperature difference between the half-life temperature ($T_{50\%}$) and the first maximum DTG peak temperatures ($T_{\max, 1}$)	$^{\circ}\text{C}$
D	Diffusion coefficient	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
E_a	Apparent activation energy	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
E	Young's modulus	Pa
ϵ'	Dielectric constant	
ϵ	Strain to break	%
e_0	Thickness	mm
ϑ	Frequency	
G'	storage modulus	Pa
G''	loss modulus	Pa
k	Crystallization constant	min^{-1}
L_0	Gauge length	mm
l_0	Width length	mm
M_n	Average molecular mass in number	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_w	Average molecular mass in weight	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
η^*	complex viscosity	Pa.s
n	Crystallization order or Avrami exponent	
n	Diffusion order	
R_m	Stress at break	Pa
R	Gas constant	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T_g	Glass transition temperature	$^{\circ}\text{C}$
T_{β}	Pre-glass transition temperature or beta transition	$^{\circ}\text{C}$
T_m	Melting temperature	$^{\circ}\text{C}$
T_c	Crystallization temperature	$^{\circ}\text{C}$

T_{hc}	Hot crystallization temperature	$^{\circ}\text{C}$
T_d	Degradation temperature	$^{\circ}\text{C}$
T_{max}	Maximum degradation temperature	$^{\circ}\text{C}$
T	Absolute temperature	$^{\circ}\text{K}$
$T_{5\%}$	Onset degradation temperature	$^{\circ}\text{C}$
$T_{50\%}$	Degradation temperature at 50%	$^{\circ}\text{C}$
$t_{0.5}$	half-life crystallization time	min
$\tan\delta$	Loss mechanical factor	
V	Apparent volume	cm^3
WAP	Water absorption percentage	%
W_a	Total mass of water absorbed at a given time t	g
W_e	Total mass of water absorbed at equilibrium	g
W_0	Initial mass of the dried sample	g
ω	Frequency	rad.s^{-1}
w_t	Mass at a given time t	g
w_0	Initial mass	g
w_f	Final mass	g
χ_t	Relative crystallization degree at a given time t	%
χ_c	Crystallization degree	%
χ_m	Cold crystallization degree	%

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Contexte et problématique de l'étude : Les politiques et les dynamiques économiques mondiales actuelles révèlent un regain d'intérêt des acteurs de production envers les ressources fossiles polluantes car génératrices de gaz à effet de serre (GES). Les événements catastrophiques récents du pipeline Européen "Nord Stream" et leurs effets dominos montrent bien que, à courts ou moyens termes, les ressources non-renouvelables (pétrole brut, gaz naturel, charbon) continueront à influencer l'évolution de l'économie globale et surtout celui de l'industrie florissante des emballages électroniques. Par exemple, on note le retour des états membres de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économique) aux énergies fossiles, l'abandon des engagements durables de l'Allemagne et son retour au combustible charbon (Chen et al., 2024a ; Medzhidova, 2022 ; Oestreich and Tsiakas, 2015). Dans ce sens, un article publié dans la revue *Bloomberg*, le 23 mars 2024, signalait l'enjeu actuel du charbon en Europe et en Asie (Blomberg News, 2024). Toutefois, les conclusions politiques du rapport de la réunion du conseil des ministres de l'OCDE, qui a eu lieu en France (Paris, juin 2023), indiquent des efforts considérables des acteurs du G20 en faveur d'une "croissance économique propre" (OCDE, 2017). La nécessité de promouvoir le développement économique tout en diminuant les émissions de GES demande une stratégie de résilience holistique et pluridisciplinaire, dont la recherche scientifique, ainsi que la mise en place de mesures concrètes de transformation contrôlée des ressources naturelles abondantes issues, entre autres, de la biomasse et l'élaboration, dans un contexte d'économie circulaire, de nouveaux matériaux peu riches en ressources dérivées du marché fossile (Bilgili et al., 2017 ; Thakur et al., 2018).

Les matières premières fossiles constituent un réservoir important d'énergie et de molécules chimiques utiles pour les industries manufacturières dont celles des matériaux polymères organiques (Geyer et al, 2017; Rosenboom et al., 2022). Ces polymères, particulièrement les polymères thermoplastiques, sont des produits

techniques caractérisés par leur stabilité chimique, leurs propriétés spécifiques relativement élevées et surtout leur accessibilité facilitée par les systèmes actuels de production qui sont bien maîtrisés, d'où leur intérêt pour l'industrie et l'académie. Cet intérêt est visible aujourd'hui dans la grande distribution par la multitude de produits électroniques recouverts, ensachés et/ou emballés dans des matières plastiques : on les retrouve dans les substrats plastiques des gadgets électroniques, les emballages électroniques rigides, les gaines de câbles électriques, etc. (Gear et al., 2018; Plastics Europe, 2023; Shamsuyeva and Endres, 2021). Cependant, cet intérêt industriel pour les polymères traditionnels organiques est sujet à beaucoup de controverses politiques et sociales aujourd'hui à cause de leur source de carbone (Chamas et al., 2020). D'ailleurs, les prédictions du forum économique mondial sur les déchets électroniques ou e-déchets (e-wastes) montrent une augmentation sans cesse croissante de la production globale de ces derniers dans un contexte où l'on note une émergence de systèmes connectés avancés (l'internet des objets, la connectivité 5G, l'intelligence artificielle, etc.) pas dispendieux fabriqués en grande partie à base de polymères non compostables (World Economic Forum, 2019). Bien que les voiries publiques et la plupart des entreprises qui commercialisent les produits plastiques essaient de les récupérer après service, une grande quantité de matières polymériques sont abandonnées dans la nature où leur lente dégradation provoque une pollution visuelle et chimique (Albertsson and Hakkarainen, 2017). Il en résulte une contamination progressive de l'eau et des sols cultivables ainsi qu'un impact relatif sur la santé humaine (Chidambarampadmavathy et al., 2017).

Plusieurs travaux (Gear et al., 2018; Geyer et al., 2017; IFBB, 2024; Zheng and Suh, 2019) ont démontré que malgré les multiples alertes concernant la pollution plastique, la production globale de cette matière augmente exponentiellement depuis le début de la révolution industrielle. Par exemple, selon un rapport publié en 2021 par l'organisation United Nations Environment Programme (UNEP), l'Homme a produit une quantité stupéfiante de 9,2 Gt de plastique et généré ~7 Gt de déchets plastiques,

dont seulement ~9% ont été recyclés (Zheng et al., 2024). De plus, une production plastique de 400.3 Mt (**Annexe A**) a été enregistrée en 2022 dans le monde (Plastics Europe, 2024). Pour l'année 2015, Geyer et al. (2017) rapportent que plus de 90% des plastiques fabriqués ont été produits à partir de RNR et ils auraient générés – à eux seuls – 1.7 Gt.CO₂-eq au cours de la même année. De plus, les projections futures révèlent que les émissions globales de GES pourraient atteindre 6.5 Gt.CO₂-eq en 2050 si des mesures de remédiations ne sont pas implémentées (Gear et al., 2018). Une étude récente de Zheng et Suh (2019) démontre que la substitution choisie et contrôlée de matières plastiques traditionnelles (polypropylène-PP, du polyamide-PA, du polycarbonate-PC, etc.) et/ou de biopolymères non compostables (Bio-PE, Bio-PET, Bio-PP, etc.) couteux par les bioplastiques semble l'approche de remédiation la plus crédible. De nos jours, l'émergence de concepts vedettes tels que "bio", "durable", "renouvelable", ou "écologique" dénote bien – dans la forme et dans le fond – l'intérêt grandissant des sociétés actuelles pour des matériaux et des services dont la ressource carbonée est d'origine biologique (Abdul Khalil et al., 2012). Il y a donc une nécessité urgente de renforcer les politiques de transition durable vers des alternatives "vertes" qui ont une empreinte carbone faible, voire nulle, d'où l'intérêt pour les bioplastiques et leurs produits hybrides dérivés (Gear et al., 2018 ; Netravali and Pastore, 2015).

Comme les plastiques classiques, les bioplastiques sont des matériaux organiques ayant des applications non-structurelles dans tous les secteurs d'application y compris celui de l'emballage rigide pour les gadgets électroniques (Plastics Europe, 2020; Zheng and Suh, 2019; Zhu et al., 2016). Toutefois, les bioplastiques n'existent pas naturellement. Il faut les fabriquer, soit à l'aide de molécules extraites de ressources biologiques (acide lactique, bio-éthylène) ou fossiles (ε-caprolactone), soit à partir de polymères naturels (amidon, cellulose, gluten, hemicelluloses, etc.) ou fonctionnalisés (esters d'amidon, de cellulose, etc.), soit en mélangeant différentes proportions des entités susmentionnées (Babu et al., 2013; Bledzki and Gassan, 1999; Crépy et al., 2011; Duchatel-Crépy et al., 2020; Faruk and Sain, 2013; John and Thomas, 2008; Krueger et al., 2015). Malgré

les bonnes caractéristiques physico-chimiques des bioplastiques, leurs propriétés thermomécaniques sont médiocres et les coûts des intrants (matières premières, énergie, technologies) utilisés dans leur fabrication est élevé (Babu et al., 2013; Zheng and Suh, 2019; Zhu et al, 2016). Ces inconvénients limitent leur utilisation dans des applications où le bioplastique est utilisé seul. Pour y remédier, l'une des approches d'actualité consiste à :

- mélanger une ou plusieurs matrices bioplastiques avec une ou plusieurs charges renforçantes : dans ce cas on parle de composites à matrices ou à renforts hybrides. C'est cette dernière classe de matériaux composites qui fera l'objet de ce travail de thèse.

Les matériaux composites hybrides proposés dans le cadre de cette thèse de doctorat sont susceptibles d'être utilisés comme substrats plastiques rigides des emballages électroniques. Les stratégies durables d'élaboration de nouveaux composites hybrides avec un compromis optimisé "performances/coût de production" intègre, entre autres, l'usage de hautes teneurs (> 20 wt.%) d'ingrédients natifs et/ou fonctionnalisés issus de la biomasse qui est très abondante et disponible en Abitibi-Témiscamingue. Les substrats plastiques rigides utilisés dans les emballages électroniques ou les circuits imprimés ont (par le passé) été fabriqués à partir de mélanges composites epoxy/alumine ou epoxy/silice (Wang et al., 2019b; Zha et al., 2021). Ces matériaux ont l'avantage d'augmenter les résistances mécaniques et thermiques sans dégrader leurs résistances diélectriques qui peuvent atteindre des valeurs de plusieurs kilovolts par millimètre. Malheureusement, les défis de gestion des forts tonnages de déchets électroniques plastiques après service augmentent l'urgente nécessité de développer de nouveaux matériaux diélectriques biosourcés voire biocompostables à terme. Par exemple, les produits et co-produits de l'industrie agro-forestière sont riches en molécules (glucose, lactose, xylose, etc.) et en polymères biosourcés tels que la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, etc. Ces bioressources sont renouvelables,

carbo-neutres et disposent de bonnes propriétés spécifiques (Trache et al., 2016). La nécessité de proposer des matériaux composites hybrides rigides biosourcés implique de remplacer une fraction de la masse de polymère utilisée actuellement dans les formulations des substrats plastiques rigides de gadgets électroniques par ces charges lignocellulosiques. Cependant, pour réaliser ce travail, plusieurs défis émergent :

- les matériaux composites polymères utilisés dans les applications électroniques doivent avoir des propriétés diélectriques équivalentes voire inférieures à celles du polymère vierge (le polybutylène téréphtalate - PBT, l'acide polylactique - PLA), déjà très utilisés dans cette industrie;
- les fibres de cellulose qui sont souvent employées comme renforts dans les matrices polymères ont des fonctions hydroxyles ($\text{HO}-$) à leur surface. Elles leur apportent un caractère fortement hydrophile et une différence de tension interfaciale qui rend difficile leur dispersion dans les biopolyesters hydrophobes ductiles tels que le poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate (PHBV), polycaprolactone (PCL), le PBS, le PBAT, le etc.; ce qui a un impact direct sur la morphologie des mélanges et diminue les propriétés thermiques et mécaniques. Dans ce cadre d'étude, des techniques de mélangeage et de mise en forme utilisées jouent des rôles très cruciaux sur les propriétés finales des bioproduits fabriqués (Mavai et al., 2024).
- l'on fait parfois recours à la modification chimique de la surface des fibres de cellulose afin de les hydrophober (Fernandes et al., 2015; Li et al., 2023; Lin et al., 2011; Sang et al., 2017; Zhang et al., 2020). Cependant, la revue bibliographique montre aussi qu'il est possible de s'affranchir de l'étape de modification chimique en utilisant des agents de couplage ou d'enrobage fonctionnels. L'utilisation de ces substances chimiques en mélange avec de hautes teneurs de fibres de cellulose et le biopolyester permettra de proposer des matériaux composites hybrides innovants dont les performances sont comparables voire meilleures que celles du PP, du polystyrène

(PS), du polycarbonate (PC), etc. qui sont très utilisés aujourd'hui dans l'élaboration des substrats plastiques rigides des composants électroniques.

Structure du manuscrit de Thèse : Dans ce manuscrit, les formulations retenues après les études préliminaires ont été fabriquées et caractérisées. Leurs comportements mécaniques, thermogravimétriques, diélectriques, rhéologiques, calorimétriques, morphologiques et physico-chimiques ont été mesurés, analysés et discutés afin de comprendre les relations structures–propriétés. Les résultats déterminés ont été illustrés, soit dans des tableaux, soit dans des figures. Le manuscrit de thèse est structuré en huit chapitres suivis des références bibliographiques et des annexes.

- **L'introduction générale** présente le cadre général de l'étude et la problématique, l'objectif général, les objectifs spécifiques et les hypothèses associées, et la structure du manuscrit de la thèse.
- **Le premier chapitre** concerne la **revue de la littérature** où sont présentées les généralités ciblées sur les composites hybrides à base de polymères et de renforts polysaccharidiques. Afin de situer notre étude, un état de l'art sur les fibres MCC, le CA, le PBS et le PBAT, les mélanges polymères et les composites sera présenté ;
- **Le deuxième chapitre** décrit les **matériaux et les méthodes expérimentales** utilisés. Les fiches techniques de tous les ingrédients sont données. Le schéma conceptuel ainsi que le protocole de sélection et de stockage des matériaux sont montrés. Les tests préliminaires et leurs résultats sont expliqués. Les choix des formulations à étudier sont détaillés en fonction des objectifs spécifiques à atteindre. Tous les ingrédients ont été caractérisés tel que reçus afin d'avoir une idée première des propriétés des matériaux qui ont été livrés.
- **Le troisième chapitre** présente le premier article intitulé "Activities of cellulose acetate and microcrystalline cellulose on the thermal and morpho-mechanical performances of a biobased hybrid composite made Polybutylene Succinate".

- **Le quatrième chapitre** de cette étude présente le second article intitulé "Insights into the functionalities of cellulose acetate and microcrystalline cellulose on water absorption, crystallization, and thermal degradation kinetics of a hybrid composite based polybutylene succinate".
- **Le cinquième chapitre** de ce travail de thèse constitue le troisième article qui est intitulé "Development of cellulose-based hybrid composites made polybutylene adipate-co-terephthalate: activity of cellulose acetate, influence of microcrystalline cellulose content on components' interactions and structure-property relationships".
- **Le sixième chapitre** de ce rapport est intitulé "Rigid/flexible dielectric hybrid composites based polybutylene adipate-co-terephthalate: influence of the content of microcrystalline cellulose enrobed with cellulose acetate".

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale, des perspectives, les annexes et les références bibliographiques.

1. REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Généralités : bioéconomie et biomatériaux

L'évolution technologique et les multiples activités humaines ont provoqué une émergence économique sans précédent depuis le début des années 1970 (OCDE, 2012; OCDE, 2017). Ces dynamiques ont favorisé une meilleure qualité de vie et le perfectionnement des produits (services, matériaux, énergie) en vue de répondre aux exigences des populations. Parmi les ressources vitales à produire, il y a les matières plastiques qui constituent la classe des matériaux la plus répandue aujourd'hui car ce sont des matériaux techniques très peu dispendieux à produire (Emadian et al., 2017 ; Rosenboom et al., 2022 ; Thakur et al., 2018). Malheureusement, des phénomènes pervers tels que la surproduction, la surconsommation, le gaspillage et la gestion d'énormes quantités de déchets électroniques plastiques après utilisation ont fait émerger d'autres problèmes comme la pollution des sols, de l'air, de l'eau et de menaces de la santé humaine (Negi et al., 2021 ; OCDE, 2012). Pour y remédier, la bioéconomie a progressivement émergé par la nécessité de développer des solutions innovantes, éco-performantes et économiquement rentables.

La bioéconomie est une forme particulière de la science économique qui s'articule autour de la gestion durable des produits de la nature et la substitution progressive des produits contenant du carbone fossile par ceux contenant du carbone biosourcé en vue de garantir une bonne santé humaine (Negi et al., 2021). L'impact financier global de cette forme d'économie écologique est estimé à environ 4-5 Trillions de dollars (\$) avec une projection de 30 T\$ à 2030; ce qui, d'après le Forum Bioéconomique Mondial (FBM), correspond au tiers de la valeur économique mondiale aujourd'hui (World Bioeconomic Forum, 2023). Bien que le contenu du concept de bioéconomie ne soit pas le même pour tous les membres du G20, les experts du récent FBM la présente comme étant l'ensemble des dynamiques liées à la sélection, l'extraction, la valorisation optimale et même la transformation de la biomasse d'origine forestière, agricole ou aquacole à des fins de production alimentaire, de médicaments, de bioénergies et de

matériaux biosourcés (Negi et al., 2021; World Bioeconomic Forum, 2023). Cette biomasse est abondante au Canada ; cependant, elle est encore sous utilisée ou abandonnée. La bioéconomie permet donc de s'appuyer sur ces bioressources primaires afin d'alimenter en continu des secteurs de production diversifiées dans une stratégie garantissant leur renouvelabilité (Charreteur, 2024 ; Tambay, 2023). Ceci permet d'offrir des nouvelles débouchées à ces matières premières en créant de la valeur ajoutée et des emplois.

La croissance économique du Canada est tributaire de l'utilisation des ressources naturelles renouvelables et non renouvelables. Le pays est l'un des plus grands producteurs, consommateurs et exportateurs des combustibles fossiles (issus par exemple des sables bitumineux) ainsi que des produits miniers et forestiers, entre autres. Ceci fait du Canada l'un des plus grands producteurs de déchets plastiques et le quatrième plus gros émetteur de GES des pays membres du G20, émissions qui n'indiquent pas des perspectives de diminution à courts termes (OCDE, 2017). Depuis mars 2018, la Chine a cessé d'importer les déchets plastiques du Canada sous le prétexte que ceux-ci posaient des risques pour la santé et l'environnement. Ceci a généré des problèmes d'accumulation de déchets plastiques entraînant le Canada à adopté des dynamiques et une législation forte en vertu d'une politique "zéro déchet plastique" (Charreteur, 2024 ; Tambay, 2023). Par exemple, à l'horizon 2030, le Canada s'est donné pour objectif de réduire de 30% – par rapport aux niveaux de l'année 2005 – ses émissions de GES (OCDE, 2016; OCDE, 2017). À cela s'ajoutent les mesures stratégiques de la politique "zéro déchet" qui comprend trois volets : la réduction de la taille ou l'élimination de certains articles et emballages plastiques, l'augmentation de la quantité de matières plastiques collectés, triés, recyclés et/ou compostés et l'augmentation de la vulgarisation et de l'utilisation des contenants réutilisables et compostables dans une démarche d'économie circulaire. (Charreteur, 2024 ; Tambay, 2023).

De manière plus concrète, suite à la ratification des accords de Paris en 2015 et la chute des prix du pétrole brut en 2018, le Gouvernement Fédéral a mis en place des mesures législatives pancanadiennes pour la responsabilité environnementale, la généralisation de la tarification du carbone (éco-taxe), la priorisation des investissements ambitieux dans la recherche scientifique et les technologies éco-novatrices, réutilisation des déchets plastiques comme les contenants alimentaires, l'utilisation des ressources propres et l'ajustement des facteurs de production vers des modèles durables (OCDE, 2016). Aujourd'hui, l'emballage en papier carton (rigide ou flexible) a commencé à substituer le plastique dans les épiceries au Canada. L'objectif est d'éliminer complètement ces derniers dès l'année 2028 (OCDE, 2016; OCDE, 2017). Sur le plan de l'académie, l'incorporation d'intrants issus de la biomasse agro-forestière dans le développement de bioproduits innovants est l'une des approches bioéconomiques qui, en plus d'autres activités, permettra au Canada d'atteindre ses objectifs susmentionnés.

1.2 Émergence des bioplastiques

1.2.1 Définition

Comme indiqué sur la **Figure 1**, le terme "bioplastique" est un générique qui intègre, entre autres, les matières plastiques fabriquées à partir d'ingrédients qui sont soit (entièrement ou partiellement) biosourcés, soit compostables, soit les deux à la fois. Ils sont souvent mélangés avec des additifs dont les rôles sont, entre autres, d'améliorer les performances thermomécaniques, de diminuer les coûts de production et/ou d'apporter une valeur esthétique au produit (European Bioplastics, 2023a ; Lambert and Wagner, 2017 ; Mavai et al., 2024). Cette classe de biomatériaux constitue un élément essentiel de la bioéconomie et une réponse aux contraintes législatives concernant la réduction de l'empreinte du carbone fossile et donc de l'utilisation des plastiques pétro-sourcés (Rosenboom et al., 2022). Tel qu'illustré sur la **Figure 1**, on distingue trois voire quatre groupes de bioplastiques :

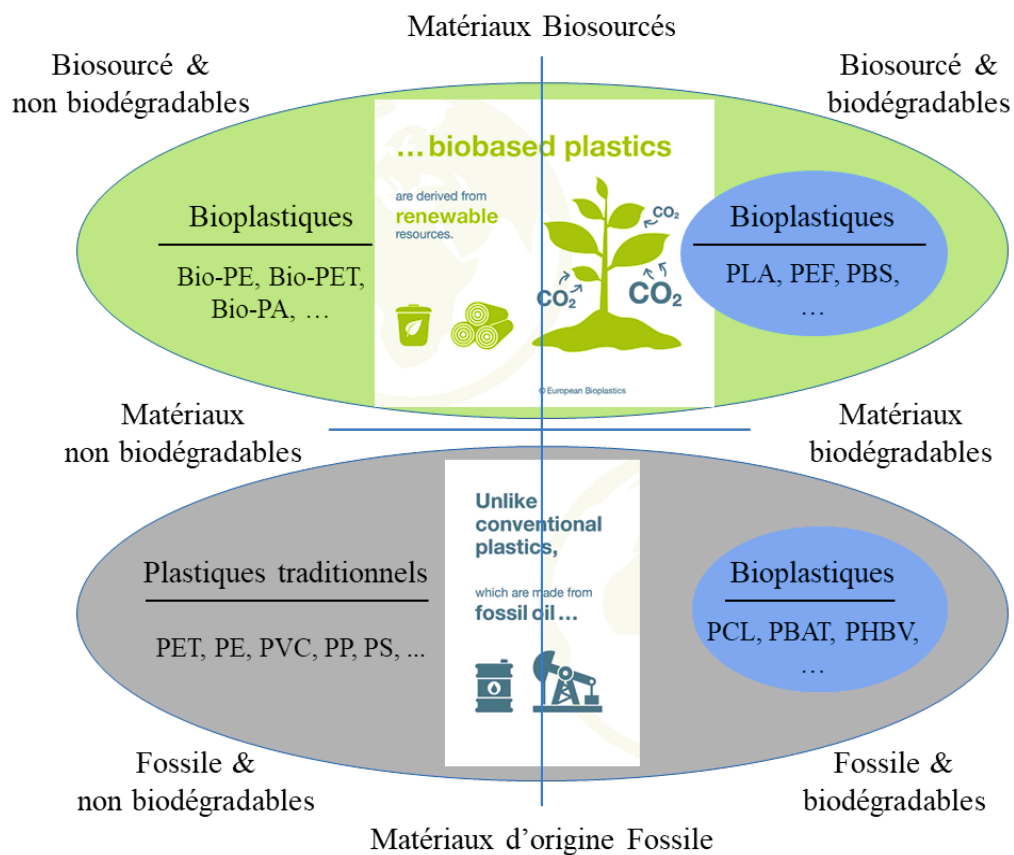


Figure 1
Différents types de plastique (péto-plastiques et bioplastiques) en fonction de l'origine du polymère de base
 Adapté à partir des travaux d'European Bioplastics (2023a) et de Thakur et al. (2018).

- les **bioplastiques fossiles et biodégradables** (PCL, PBAT, PHBV) fabriqués à partir de monomères fossiles, mais ils peuvent être décomposés en fin de vie par les microorganismes tels que les microbes, les bactéries, les champignons et les algues (Reddy et al., 2013);
- des **bioplastiques biosourcés mais non biodégradables** (Bio-PE, Bio-PET, Bio-PA, etc.) : leurs principaux ingrédients sont issus en grande partie du raffinage des bioressources (Rosenboom et al., 2022 ; Zhu et al., 2016);

- **des bioplastiques biosourcés et complètement biodégradables** tels que les acétates de polysaccharides, le PLA, amidon thermoplastique (TPS): ces produits dérivent de substances dont la fréquence de reproduction naturelle est relativement faible. Celles-ci sont des co-produits du sciage du bois (copeaux et sciures) et des déchets de plantes annuelles où l'on peut extraire les sucres (glucose, xylose, galactose, lactose, etc.), les polysaccharides (l'amidon, les pectines, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine), des triglycérides, des protéines et des extraits végétaux comme les terpènes, les gommés, les acides gras, etc. (Avérous and Pollet, 2012; Babu et al., 2013; Bilgili et al., 2017; Chidambarampadmavathy et al., 2017; Zhu et al., 2016);
- **les matériaux biocomposites binaires et les systèmes biocomposites hybrides** qui proviennent, totalement ou en partie, de ressources renouvelables : ces matériaux seront détaillés dans la suite du présent manuscrit.

1.2.2 Production mondiale des bioplastiques

Les bioplastiques constituent une famille diversifiée de matériaux aux propriétés différentes. Comme présenté sur la **Figure 2**, l'organisation de recherche "Institute for Bioplastics and Biocomposites" (IFBB) rapporte que 2,163 Mt de bioplastiques ont été produits dans le monde en 2023 (IFBB, 2024). Les prévisions indiquent une croissance exponentielle de la production mondiale des bioplastiques entre 2023 et 2029 (IFBB, 2024). Cette évolution est portée par l'émergence d'applications avancées et une demande de plus en plus grandissante en biomatériaux sophistiqués (**Figure 2**). D'ailleurs, les prédictions de la revue European Bioplastics (2023b) annoncent une production bioplastique de 7.432 Mt en 2028; soit une augmentation de 241% par rapport à l'année 2023. Les facteurs qui déterminent ce développement du marché sont à la fois internes et externes. Les facteurs externes font des bioplastiques un choix attrayant qui se reflète dans le taux élevé d'acceptation par les consommateurs.

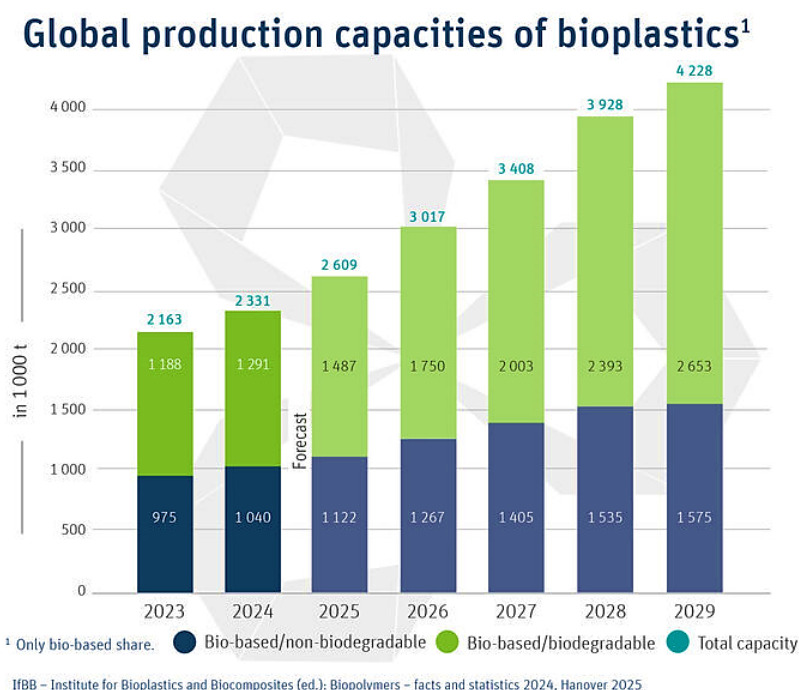


Figure 2
Évolution de la production globale des bioplastiques entre 2023 et en 2029
IFBB, (2024).

En outre, les effets largement médiatisés de la présence des microfragments de plastiques dans les corps d’humains/d’animaux et la pollution des matières dérivés des produits fossiles contribuent également à ce que les bioplastiques soient perçus favorablement dans la société. D’un point de vue interne, les analyses du cycle de vie des bioplastiques démontrent que, par rapport aux plastiques classiques, ils peuvent aider à réduire significativement les émissions de GES. Mavai et al. (2024) rapportent que l’utilisation du PLA permettrait d’économiser environ 66% de l’énergie nécessaire à la production de plastique conventionnelle ; et l’adoption de bioplastiques PLA dérivés du maïs au lieu des plastiques classiques entraîne une réduction de 25% en émissions de GES, démontrant ainsi le potentiel de fabrication de bioplastiques innovants grâce à l’utilisation d’énergies renouvelables. Ceci indique que l’industrie naissante des bioplastiques aura un immense impact économique dans les prochaines décennies.

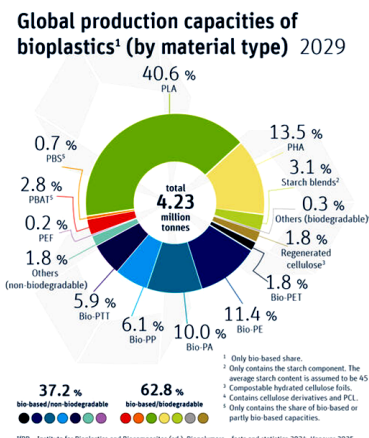
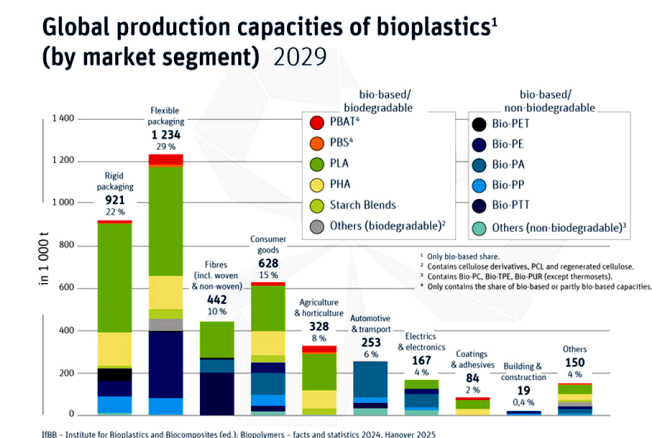
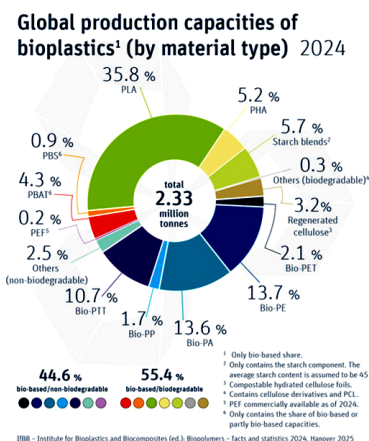
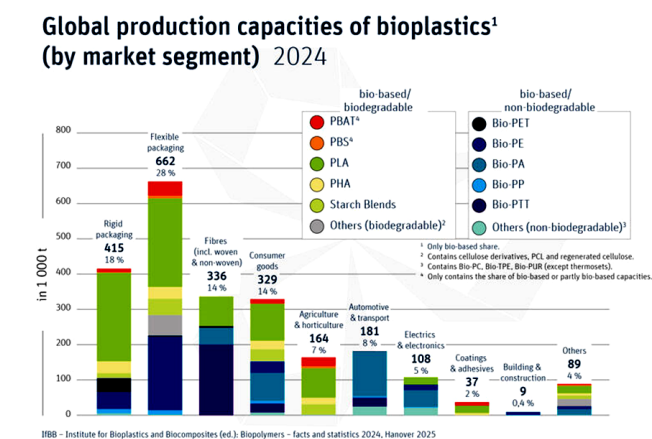


Figure 3
Pourcentages d'utilisation des bioplastiques par segment de biopolymères dans les différents segments d'application pour les années 2024 et les projections de l'année 2029
IFBB, (2024).

Une analyse approfondie de la **Figure 2** et de la **Figure 3** indique deux ou trois faits importants:

- De nos jours, il existe une application bioplastique alternative pour la quasi-totalité des matériaux plastiques conventionnels. Des biopolymères comme le PLLA (Acide poly-L-lactique) offrent des propriétés thermomécaniques identiques à celles des polymères classiques comme le PP et le PET (Stoclet et al., 2010 ; Zia et al., 2016 ;

Zhang et al., 2021). Le marché actuel des bioplastiques se caractérise par un taux de croissance dynamique et une forte diversification. Ces matières sont utilisées dans plusieurs secteurs allant des consommables de cuisine à l'électronique technique et grand public (gadgets pour enfants) et aux fibres textiles. L'emballage (rigide et flexible) reste le plus grand segment d'application avec 43% (934 kt) du marché total des bioplastiques pour l'année 2023 (European Bioplastics, 2023b). Le nombre toujours croissant de multinationales qui se tournent vers des solutions bioplastiques montre que la pénétration du marché plastique est en bonne voie. Des marques et propriétaires de marques tels que Tetra Pak, Danone, Procter & Gamble, Puma, Lego, Ikea, Heinz, Mercedes, Toyota, etc. ont déjà introduit leurs premiers produits en matières bioplastiques à grande échelle dans les marchés du G20 (Ashori, 2008; European Bioplastics, 2023b).

- la production mondiale des bioplastiques reste très négligeable devant celle de leurs homologues conventionnels ; car elles ne représentent même pas les 1% du marché global des matières plastiques aujourd'hui (European Bioplastics, 2023b; Götze et al., 2019; Plastics Europe, 2023; IFBB, 2024). Comme mentionné précédemment, ceci est attribué en grande partie à leurs propriétés thermomécaniques spécifiques médiocres et au coût élevé des intrants utilisés dans leur fabrication. Or, en incorporant les substances issues de la biomasse dans la formulation des nouveaux bioplastiques, il est possible de développer de nouvelles générations de produits peu coûteux aux performances comparables voire supérieures à celles du PLA ou du PP.
- les biopolymères ductiles tels que le PBS et le PBAT sont très peu utilisés dans toutes les applications mentionnées dans la **Figure 3**. Proposer de nouveaux matériaux qui utilisent ces biopolyesters ductiles en mélange avec de hautes quantités de substances issues de la biomasse est une stratégie qui permettra de promouvoir leur utilisation dans la fabrication de supports rigides pour l'industrie de l'emballage électronique.

1.3 Biopolymères et biopolyesters ductiles

1.3.1 Définitions

L'Union Internationale de Chimie Pure Appliquée (UICPA ou *IUPAC* en *Anglais*) définit le biopolymère comme une substance organique naturelle ou synthétique constituée d'un assemblage cohérent de macromolécules.

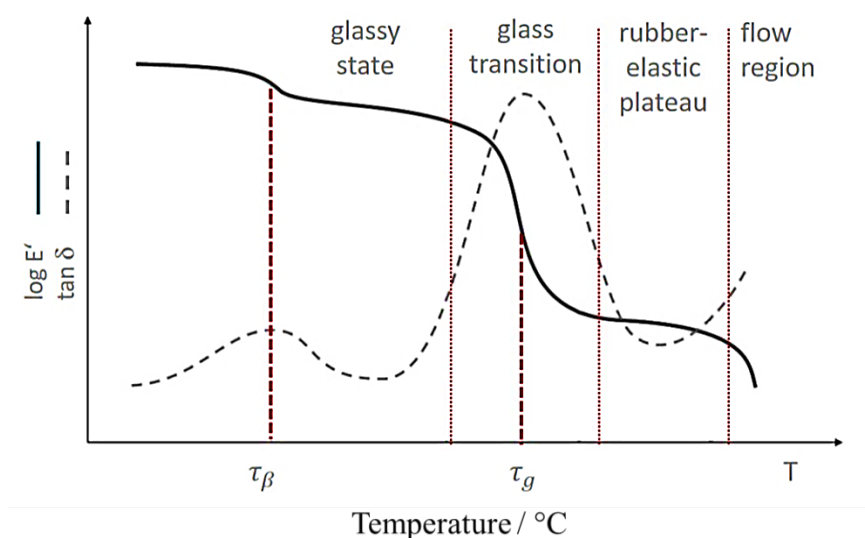


Figure 4

Thermogramme de l'analyse mécanique dynamique (DMA) d'un polymère thermoplastique amorphe montrant les différents états de comportement du polymère en fonction du domaine de température.

Ces macromolécules sont de grandes entités chimiques formées d'unités répétitives connectées entre elles par des liaisons covalentes, l'unité répétitive pouvant être un monomère ou un bloc de monomères (George et al., 2020 ; Pretula et al., 2016 ; Zia et al., 2016). Les biopolymères sont généralement classés en cinq grands groupes qui sont : les compleximères, les vitrimères, les thermoplastiques, les thermodurcissables, et les élastomères (Brutman et al., 2014; Faruk et al., 2012; Röttger et al., 2017; Zia et al., 2016). Les thermoplastiques sont des polymères thermoréversibles ; i.e. quand ils sont chauffés, ils ramollissent progressivement et fondent au-delà de leur température de fusion. La **Figure 4** illustre le thermogramme DMA typique d'un polymère

thermoplastique amorphe. Dépendamment du domaine de température indiqué, on distingue l'état vitreux qui pourrait contenir des transitions béta (β , $T_\beta < T_g$) ou pas, la transition vitreuse caractérisée par la température de transition vitreuse (T_g), l'état caoutchoutique et le fluide macromoléculaire. Les biopolymères ductiles ont la particularité d'être dans leur état caoutchoutique à la température ambiante (20°C) : c'est le cas des biopolyesters tels que le PBS et le PBAT qui seront présentés dans la suite.

1.3.2 Mécanisme pseudo-plastifiant des biopolyesters ductiles

Les polyesters sont une variété de matériaux polymères dont les unités répétitives de leurs macromolécules contiennent une ou plusieurs fonctions esters (Zhang et al., 2021). Ce sont des composés chimiques organiques dont la configuration des atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H) est présentée dans la **Figure 5a**. Les polyesters contiennent des macromolécules polaires. La polarité est issue de la divergence entre les densités électroniques (électronégativités) des différents atomes qui constituent ces macromolécules. L'électronégativité est une propriété chimique qui décrit la tendance d'un atome à attirer des électrons vers cet atome (Lenntech, 2024). Généralement, l'échelle de Pauling est la plus utilisée pour mesurer l'électronégativité. L'électronégativité de l'atome d'O est de 3,44, celle de l'atome de C est de 2,55 et celle de l'atome d'H est de 2,2 (Lenntech, 2024). De plus, les atomes d'O ont deux doublets d'électrons libres et les atomes d'H contiennent une case quantile vide. De ce fait, l'examen de l'image de la **Figure 5b** montre que les deux atomes d'O de la fonction ester sont des centres hautement électronégatifs (à cause de la relative différence d'électronégativité avec l'atome de C voisin) et des donneurs d'électrons et donc des accepteurs potentiels d'atomes H via des ponts hydrogène (**Figure 5b**).

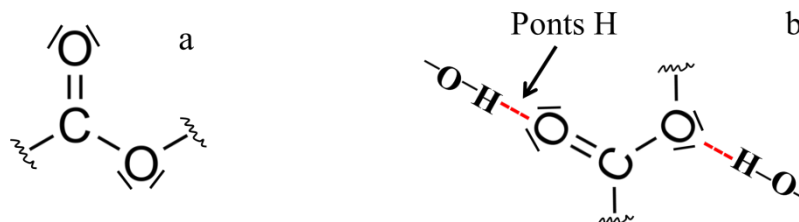


Figure 5

La fonction chimique "ester" et b. Interactions de type Pont H entre les atomes d'oxygène (O) de la fonction ester et les atomes d'H des groupements hydroxyles des entités chimiques adjacentes.

La présence d'une forte densité de ponts H génère d'intenses interactions secondaires (ponts H, forces de van der Waals, forces de dispersion de London, interactions dipoles-dipoles, etc.) inter-chaines entre les macromolécules du polyester (Seddiqi et al., 2021). Ceci explique la bonne cohésion, la forte fragilité (à température ambiante) et la cristallinité élevée des polymères isotactiques comme le PLLA (Saeidlou et al., 2012). Ce n'est pas le cas des biopolyesters ductiles comme le PBS et le PBAT où il y a moins d'interactions secondaires – surtout celles de type ponts H – entre les chaines.

La particularité pseudo-plastifiante des biopolyesters ductiles résulte du fait que leurs T_g sont généralement très basses (en-dessous de 0°C): ils sont donc dans leur état caoutchoutique à température ambiante ($20 - 25^\circ\text{C}$). De ce fait, l'intense mobilité coopérative de leurs chaines macromoléculaires dans cette plage de températures donne au biopolyester un comportement ressemblant à celui d'un plastifiant externe (encore appelé plastifiant de type non-réactif) sans qu'il en soit véritablement un (Bonifacio et al., 2023 ; Phuong and Lazzeri, 2012). Toutefois, lorsqu'ils sont extrudés en mélange avec des biopolymères fragiles tels que le PLA, le PHB, le TPS, le diacétate ou le triacétate de cellulose, la liberté de mouvement des chaines du biopolyester ductile permet leur diffusion et leur insertion dans la structure du biopolymère fragile via des enchevêtrements, réduisant par-là les frictions intermoléculaires dans ce dernier et facilitant une interpénétration des deux réseaux suivant un mécanisme de lubrification tel que représenté sur la **Figure 6** (Bocqué et al., 2016 ; George et al., 2020 ; Zhao et al. 2019).

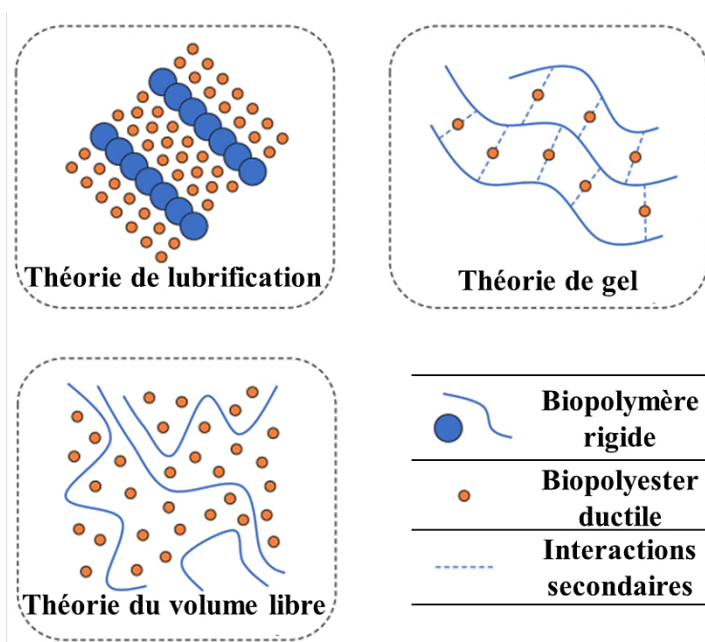


Figure 6
Représentation des différentes théories de la plastification
 Adapté à partir du travail de Bonifacio et al. (2023).

Suivant la structure chimique des macromolécules impliquées dans le mélange fondu ou dissout, plusieurs interactions secondaires pourraient se développer entre les atomes des chaînes adjacentes après la phase d'insertion susmentionnée, rompant les interactions inter-macromoléculaires à l'intérieur du biopolymère fragile suivant un mécanisme de gel (Alhanish, and Abu Ghalia, 2021 ; Bocqué et al., 2016). Comme indiqué par Lambert and Wagner (2017), ce mélange modifie l'organisation tridimensionnelle du biopolymère fragile hôte en réduisant sa résistance interne via la diminution des forces interatomiques secondaires qui sont nombreuses dans ce dernier sans générer forcément un volume libre dans la microstructure et donc une diminution de la T_g (Bonifacio et al., 2023 ; Quintana et al., 2013). En fonction des quantités mélangées, il en résulte un "blend" relativement déformable au niveau macroscopique ; ce qui permet d'éviter l'utilisation des plastifiants externes qui sont réputés très peu stables à longs termes (Eslami et al., 2023 ; Lambert and Wagner, 2017 ; Quintana et al., 2013 ; Vieira et al., 2011).

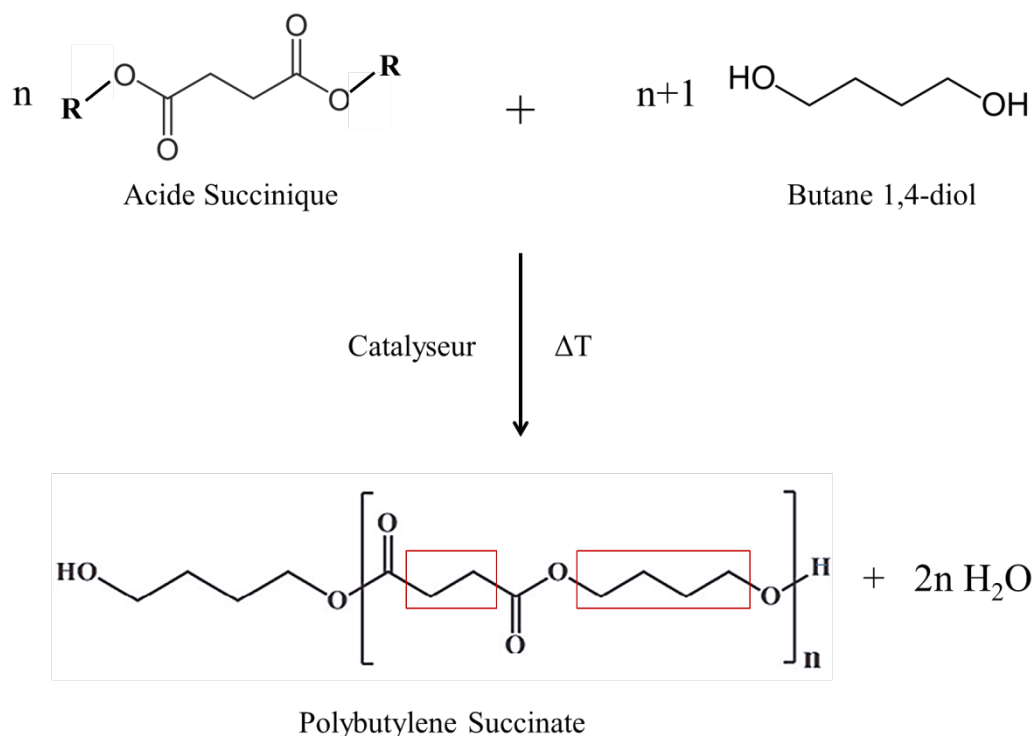
La littérature rapporte des cas où les polymères ont déjà été employés comme des plastifiants externes (Bourmaud et al., 2015). Plusieurs travaux ont exploré le potentiel des biopolyesters à plastifier le PLA (Frone et al., 2022; Wang et al., 2023). Leurs résultats montrent que l'addition de 20 wt.% du poly(butylène sebacate) (PBSe) ou du poly(butylène succinate-co-butylène-2,5-thiophenedicarboxylate) (PBSTF25) avec le PLA augmente 37 ou 20 fois, respectivement, l'allongement à la rupture (ϵ) du mélange résultant. Cette augmentation de ϵ indique bien que les biopolyesters ont amélioré l'étirabilité des mélanges obtenus sans générer un plus grand volume libre car la T_g du PLA n'a pas diminué dans les deux cas. Rahman et Brazel (2004) ont rapporté que des biopolyesters ductiles tels que le poly 1,3-butylène adipate (PBA, $M_n=1\ 200\ \text{g.mol}^{-1}$) ou le mélange polycaprolactone-polycarbonate (PCL-PC, $M_n=32\ 700\ \text{g.mol}^{-1}$) ont été utilisés comme plastifiants externes en mélange avec le PVC. Leurs résultats montrent que ces derniers ont un pouvoir plastifiant nettement inférieur à celui de la plupart des plastifiants externes classiques. De plus, les coûts d'acquisition et d'utilisation de ces plastifiants oligomériques/polymériques sont relativement plus élevés comparément à ceux des plastifiants traditionnels de faibles masses moléculaires. Toutefois, ils présentent un grand avantage en raison de leur stabilité à haute température, leur très faible volatilité, leur stabilité à la lixiviation hors du polymère hôte et donc la garantie d'avoir des matériaux aux propriétés relativement stables dans le temps (Bonifacio et al., 2023 ; Rahman and Brazel, 2004). Aujourd'hui, ils sont considérablement étudiés pour remplacer les plastifiants externes traditionnels afin de pallier les challenges mentionnés précédemment (Frone et al., 2022; Popa et al., 2022; Wang et al., 2023).

1.3.3 Biopolyesters ductiles – cas du PBS

La production à grande échelle du polybutylène succinate (PBS) a débuté en 1993 (Gigli et al., 2016). On le retrouve dans le commerce sous les marques "Bionolle" (Showa Denko, Japon), "GS Pla" (Mitsubishi Chemical Corporation, Japon), ou encore "BioPBS" – PBS biosourcé – (PTT Public Company Limited, Thaïlande) (Platnieks et al., 2021a). Le PBS est un copolyester aliphatique binaire de la classe des polymères

thermoplastiques. Comme le PLA, le PBS est un matériau 100% biodégradable dans des conditions indiquées de compostabilité standardisée ; ce qui lui confère une large gamme d'applications potentielles dans plusieurs secteurs (Barletta et al., 2022 ; Gowman et al., 2018). Ce matériau peut être synthétisé chimiquement, soit à partir d'intrants provenant du raffinage de ressources fossiles, soit à partir de molécules issues du bioraffinage de ressources naturelles telles que le maïs, le blé ou la betterave sucrière (Mochane et al., 2021). La production globale de PBS en 2020 est en moyenne 100 kt dans le monde. Le prix du PBS dans le marché dépend de la matière première utilisé : il est en moyenne de 4,00 à 4,50 USD/kg pour le PBS fossile et de 5,50 à 6,00 USD/kg pour le PBS biosourcé (Platnieks et al., 2021a).

La réaction de synthèse du PBS est faite à partir de deux monomères : le diméthyl succinate (si $R = -CH_3$) ou l'acide succinique (butane-1,4-dioïque, si $R = H$) et le butane-1,4-diol suivant le principe de la polycondensation en présence de la chaleur ($T > 120^\circ C$) et d'un catalyseur (Barleta et al., 2022 ; Gigli et al., 2016). En fonction des conditions et des objectifs (les rendements, les masses molaires moyennes en nombre – M_n – ou en poids – M_w , le temps, etc.) de la réaction polyestérification, différentes techniques de synthèse peuvent être envisagées. On distingue, entre autres :



R = H ou $-\text{CH}_3$

* H_2O ou CH_3OH si le diméthyle succinate.

Figure 7

Équation chimique simplifiée de la synthèse du PBS

Adapté à partir des travaux de Gigli et al. (2016).

La polycondensation directe : cette approche est réalisée en plusieurs étapes (généralement deux étapes) par la voie fondue ou la voie solvant. La réaction permet de former des intermédiaires oligomériques et donc d'aboutir des PBS avec des hautes masses molaires (Barleta et al., 2022). Les catalyseurs utilisés sont le $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, le $\text{Zr}(\text{OBu})_4$, le $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, le SnCl_2 , le $\text{Sb}(\text{OBu})_3$, le $\text{Hf}(\text{OBu})_4$ et le $\text{Bi}(\text{ODec})_3$ (Platnieks et al., 2021a).

La polycondensation indirecte et allongement de chaines : ici, la synthèse du PBS est suivie d'une extension de chaines dans le but d'obtenir un polymère de haute masse molaire ; ce qui n'est pas possible dans une polycondensation directe en masse où de

nombreux paramètres doivent être optimisés pour atteindre des objectifs similaires. Les allongeurs de chaînes utilisés dans la synthèse des polyesters sont les diépoxy et les bisoxazolines qui réagissent préférentiellement avec les fonctions acides carboxyliques ; tandis que les biscalprolactames, les diisocyanates, et les dianhydrides réagissent avec les fonctions alcools (Barleta et al., 2022 ; Platnieks et al., 2021a).

La polycondensation par transestérification : cette technique de synthèse en masse du PBS a aussi lieu en deux étapes à partir du diméthyl succinate et du butane-1,4-diol en quantités stœchiométriques ou avec un léger excès de butane-1,4-diol n'excédant pas 10% (Platnieks et al., 2021a).

La synthèse par catalyse enzymatique : cette approche permet de synthétiser le PBS à basse température ($T < 100^{\circ}\text{C}$) en présence d'une Lipase. Même si la technique permet d'obtenir le polyester avec des faibles masses molaires, la technique permet d'éviter les catalyseurs pétro-sourcés et d'obtenir un PBS "propre" (Barleta et al., 2022 ; Gigli et al., 2016 ; Mochane et al., 2021).

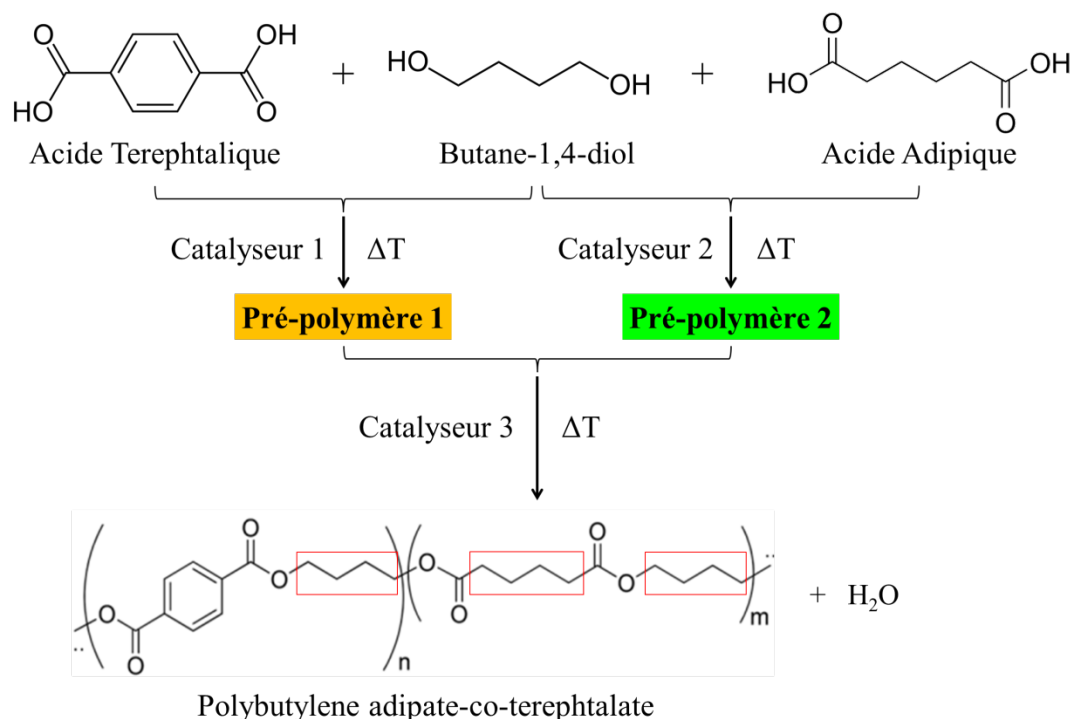
L'analyse de la structure aliphatique d'une macromolécule PBS montre que la chaîne contient deux à quatre segments méthylène ($-\text{CH}_2-$) consécutifs indiqués dans les rectangles rouges de la **Figure 7**. Grace à ces segments $-\text{CH}_2-$, la macromolécule peut roter librement autour des liaisons $\text{C}-\text{C}$; ce qui confère à la chaîne une flexibilité significative. Cette flexibilité augmente avec le nombre de segments $-\text{CH}_2-$ présents dans le squelette des chaînes, i.e. avec la longueur moyenne des macromolécules dans le polyester (Platnieks et al., 2021a). D'une part, cette conformation chimique donne au PBS un comportement caoutchoutique, i.e. une ductilité induite à 20°C car sa T_g est comprise entre -40°C et -10°C (Rudnik, 2012). De ce fait, le PBS a des propriétés pseudo-lubrifiantes permettant de fabriquer de matériaux composites tenaces innovants à fortes teneurs en charges lignocellulosiques (Bourmaud et al., 2015). D'autre part, elle a un impact sur la structure cristalline du PBS et donc de ses propriétés morphologiques, et thermomécaniques (Platnieks et al., 2021a). La microstructure et

les propriétés thermomécaniques des matériaux à base de PBS peuvent être ajustées en jouant non seulement sur la teneur des charges renforçantes mais également sur la T_C du PBS. La T_C influence directement le taux ou le degré de cristallinité dans le matériau PBS. Cet aspect sera développé dans la suite. Toutefois, l'épaisseur du cœur des lamelles cristallines du PBS augmente avec la T_C (Gan et al., 2001).

1.3.4 Biopolyesters ductiles – cas du PBAT

Le polybutylène adipate-co-terephthalate ou PBAT est un copolyester aliphatique-aromatique entièrement biocompostables comme le PBS (Chen et al., 2024). Cette biodégradation est due à la sensibilité à l'hydrolyse des fonctions esters qui sont dans les macromolécules PBAT (Sangroniz et al., 2018). La synthèse du PBAT implique la polycondensation du butane-1,4-diol (BDO), de l'acide adipique (AA) et de l'acide téréphtalique (PTA) tel que schématisé sur la **Figure 8** (Jian et al., 2020). Les monomères du PBAT sont généralement pétro-sourcés. Cependant, comme pour le BioPBS, le BDO et l'AA utilisés dans la synthèse du PBAT pourraient aussi être biosourcés. Les récents rapports de l'institut de recherche IFBB indiquent qu'il est possible de fabriquer du PBAT biosourcé (BioPBAT) à 70% (IFBB, 2024).

Cette réaction d'estérification passe par des intermédiaires de réaction permettant de former des précurseurs oligomères (les prépolymères 1 et 2) (Chen and Yang, 2015 ; Mahata et al., 2021; Xu et al., 2020). En chimie générale, il est connu que la réaction d'estérification d'un acide carboxylique et d'un alcool est très lente, athermique, limitée et réversible. De ce fait, les réactions chimiques de la **Figure 8** exigent des températures supérieures à 190°C, un vide poussé et la présence de catalyseurs organométalliques à base de zinc (Zn), d'étain (Sn) et de titane (Ti) afin d'activer les groupes alcools du butane-1,4-diol et les fonctions carboxyles des deux monomères acides ; ce qui permet de réduire les temps de réaction, de former des macromolécules de hauts poids moléculaires et d'éliminer les molécules d'eau (H₂O) coproduites avec le copolyester (Jian et al., 2020 ; Kim et al., 2023).

**Figure 8****Équation chimique simplifiée de la synthèse du PBAT**

Adapté à partir des travaux de Jian et al. (2020), de Kim et al., (2023) et Xu et al. (2020).

Comme dans le cas du PBS, l'analyse d'un motif de répétition du PBAT (**Figure 8**) montre la présence de segments $-\text{CH}_2-$ consécutifs (indiqués dans les rectangles rouges) et d'un cycle aromatique rigide entre lesquels se trouvent des fonctions esters. Cette stéreo-organisation des atomes dans une macromolécule pourrait expliquer la particularité des propriétés structurales, thermiques et mécaniques du PBAT :

- la T_g du PBAT est très basse car comprise entre -35 et -25°C (Chen et al., 2024b). Il dispose de propriétés pseudo-lubrifiantes permettant d'optimiser la ténacité de mélanges obtenus avec des polymères rigides comme le PLA, et le diacétate de cellulose (Jian et al., 2020; Wu, 2012; Yu and Li, 2014).

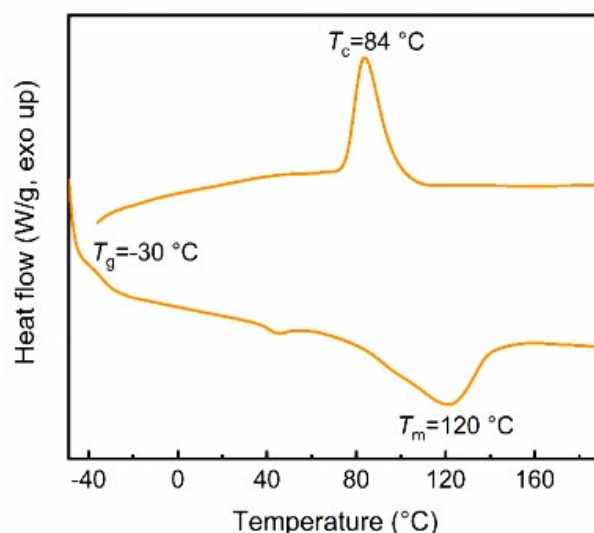


Figure 9

Thermogrammes DSC du PBAT montrant la T_g et la T_m dans la courbe de chauffe (en dessous) et la T_c dans la courbe de refroidissement (au-dessus).

- Le motif de répétition du PBAT contient une unité Butadiène Téréphtalate (BT) et une unité Butadiène Adipate (BA) (Mahata et al., 2021). Ces deux comonomères sont disposées par blocs et de manière aléatoire le long d'une macromolécule PBAT ; ce qui exerce une influence sur la régularité de l'ordre tridimensionnel du réseau cristallin (Gan et al., 2001). De plus, la présence de cycles aromatiques dans la structure chimique du PBAT génère un stéréo-encombrement qui limite les interactions inter-chaines dans le copolyester (Jian et al., 2020). Ceci pourrait expliquer pourquoi la fusion des cristaux du PBAT s'étale sur une large fenêtre de températures (entre -80 et 130°C) comme présenté sur la **Figure 9**. Les travaux de Gan et ses collaborateurs (2001) ont montré que les analyses quantitatives des unités comonomères BT et BA influencent la ductilité et le taux de cristallinité (χ_c) du PBAT. De ce fait, plus il y a des fractions de séquences BT, plus le PBAT est rigide, thermostable, ductile et son χ_c est relativement élevé. Par contre, plus il y a des blocs BA flexibles moins le PBAT est tenace et sa T_g est basse (Huang et al., 2020 ; Mahata et al., 2021). Les travaux de Herrera et al. (2002) ont montré que les propriétés

mécaniques du PBAT dépendent fortement de la teneur en fraction BT: ils ont observé que le module d'Young augmente avec la teneur en unités BT, tandis que l'allongement à la rupture diminue.

- Le PBAT cristallise difficilement - depuis l'état fondu ou dissout - sur une large bande de températures (entre 110 et 70°C). Ceci a une influence sur ses propriétés thermomécaniques (Huang et al., 2020 ; Zhang et al., 2016). Par exemple, le PBAT a un module d'Young de 20 à 90 MPa, une résistance à la traction de 30 à 36 MPa et un ϵ (~900 %). Même en présence d'agents organiques et inorganiques fortement nucléants tels que les whiskers (la cellulose nanocristalline) ou les aluminosilicates (montmorillonite, halloysite, talk, kaolin), les χ_c du PBAT restent relativement faibles (de l'ordre de 15 à 25%) (Herrera et al., 2002 ; Huang et al., 2020 ; Hung et al., 2022 ; Mahata et al., 2021; Ray, and Bousmina, 2005; Zhang et al., 2016). Ceci explique pourquoi, comparé au PLA ou au PBS, les propriétés mécaniques du PBAT restent médiocres. C'est aussi la raison pour laquelle, lors de la synthèse du PBAT, des agents nucléants inorganiques sont souvent utilisés en mélange avec le catalyseur 3 (**Figure 8**) pour optimiser la capacité du PBAT à cristalliser (Huang et al., 2020; Jian et al., 2020; Kanwal et al., 2020; Mahata et al., 2021). Cependant, des publications relativement récentes montrent que le PBAT est beaucoup plus utilisé en mélange (à l'état fondu ou dissout) avec d'autres biopolymères fragiles tels que le TPS, le PLA, le PHB, l'acétate de cellulose ($DS \geq 2.45$), ... (Jian et al., 2020 ; Pan et al., 2018).

Le PBAT est commercialisé par des compagnies majeures telles que l'Allemand BASF sous la marque Ecoflex, l'Italien NOVAMONT, les Chinois KINGFA, TUNHE, XINFU et JINHUI (Jian et al., 2020; Kanwal et al., 2020; Mahata et al., 2021). Le PBAT est déjà utilisé pour développer des contenants pour les médicaments, des emballages alimentaires, des films agricoles et des dispositifs électroniques biodégradables tels que les capteurs, les transistors, les actuateurs, etc. (Kim et al., 2022 ; Mai et al., 2019). Le développement de vitrimères à base de PBAT pourrait aussi

aider à fabriquer des produits tenaces ; i.e. résistants aux chocs (Zheng et al., 2024). Zheng et al. (2024) ont rapporté qu'en 2021, le PBAT représentait 30 wt.% de la capacité mondiale de plastiques biodégradables produits.

1.4 Cellulose microcristalline

1.4.1 Origine physiologique

La cellulose est le polymère organique naturel le plus abondant dans la biosphère. Elle est régulièrement régénérée par des organismes vivants dans des intervalles de temps relativement courts. Ces organismes vivants sont des animaux marins, des bactéries, mais surtout des plantes inférieures (ou plantes annuelles) et des plantes supérieures (le bois) suivant le principe bien connu de la photosynthèse (Azman Mohammad Taib et al., 2022). La cellulose est le constituant structural principal des parois de la cellule végétale. Sa découverte, en 1839, est attribuée au chimiste Français Payen Anselme (Trache et al., 2016). La production mondiale annuelle de la cellulose est estimée à $1,5 \times 10^3$ Gt environ (Baghaei and Skrifvars, 2020).

En général, le bois est la principale source de toutes formes de cellulose produite à l'échelle industrielle; car la cellulose n'existe pas naturellement (Asif et al., 2022). En effet, la cellule d'une fibre de bois est une architecture complexe constituée de biopolymères (hémicelluloses, lignine, pectines, cellulose), de composés extractibles et d'oligo-éléments (**Figure 10**).

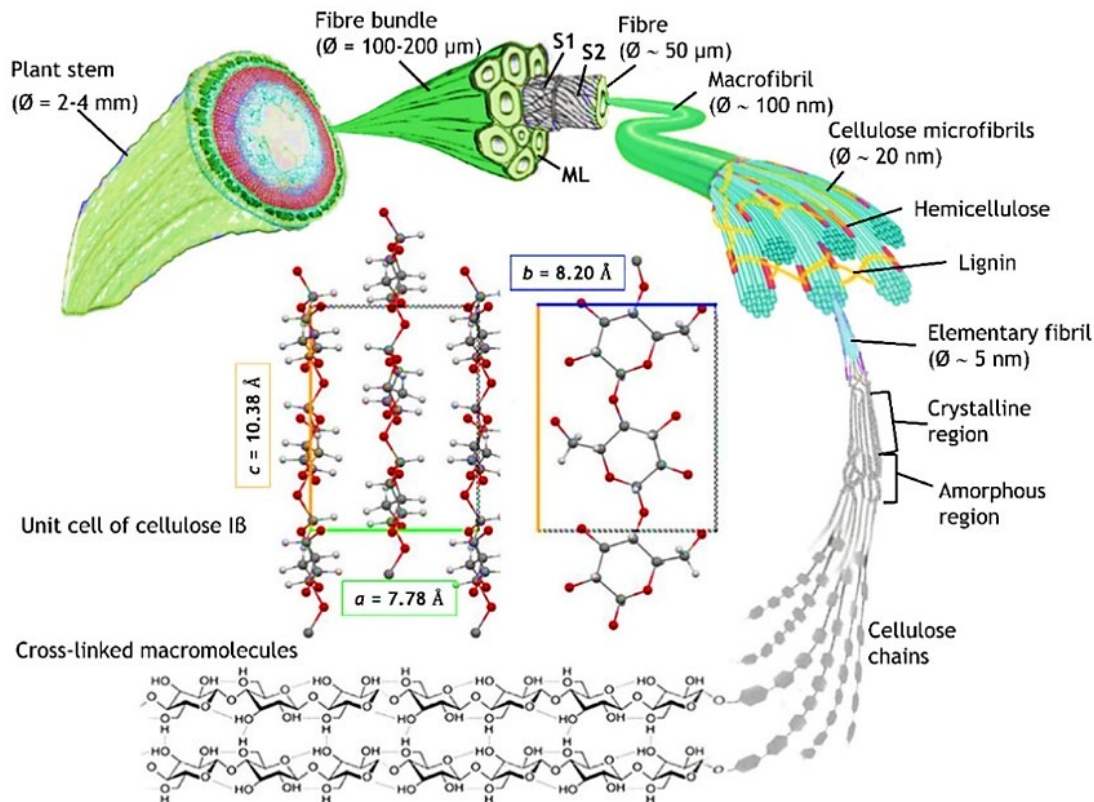


Figure 10
Représentation de la structure hiérarchique descendante de la cellulose
 Dal Fovo et al. (2022).

Ces composés sont interconnectés via des liaisons covalentes et des interactions physiques (ponts H, forces de dispersion de London, forces de van der Waals, etc.) qui stabilisent la structure ; ce qui complexifie les stratégies permettant de les isoler les uns des autres (Battista and Smith, 1962 ; Seddiqi et al., 2021). Toutefois, la cellulose peut être extraite des copeaux ou de la sciure de bois via une approche *top-down* afin d'isoler la fibre avec les dimensions désirées (Trache et al., 2016). En fait, les dimensions et les propriétés de la fibre cellulose dépendent du procédé d'isolation utilisé, de l'origine, de la durée de vie et même de la ressource naturelle utilisée (Kian et al., 2017 ; Merci et al., 2015 ; Seddiqi et al., 2021).

1.4.2 Isolation de la MCC

La MCC peut être isolée des ressources lignocellulosiques (les fibres de bois, le coton) via une approche d'hydrolyse acide, enzymatique, hydrothermique ou par la combinaison de deux voire des trois techniques (Merci et al., 2015 ; Traché et al., 2016). La **Figure 11** montre les différentes étapes à suivre pour isoler les fibres MCC.

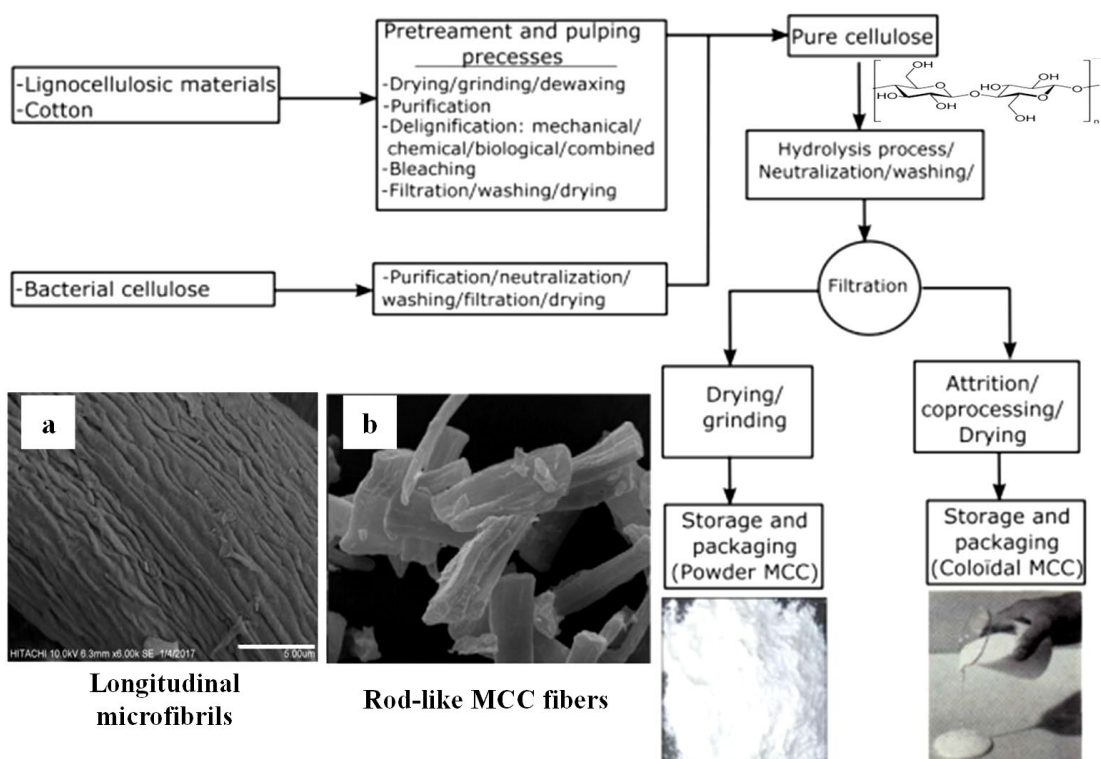


Figure 11

Étapes nécessaires pour produire les fibres MCC à partir de ressources lignocellulosiques

Kian et al., (2017) ; Merci et al., (2015) ; Traché et al., (2016).

L'hydrolyse acide est la méthode d'extraction la plus utilisée parce qu'elle permet de produire des fibres MCC avec un indice de cristallinité élevé (Asif et al., 2022 ; Traché et al., 2016). Le principe d'isolation acide consiste à éliminer successivement les extractibles lipo et hydro-solubles, la lignine (étape de blanchiment) et les hémicelluloses. Ensuite, la pâte de cellulose obtenue est traitée à l'acide chlorhydrique (HCL) ou sulfurique (H₂SO₄) afin de produire les fibres MCC (Merci et al., 2015).

Cette dernière étape permet d'éliminer partiellement les phases amorphes de la MCC (plus accessibles aux réactifs acides) et de générer un produit cristallisé dont les particules en forme de bâtonnets sont des conglomerats de microfibrilles alignées dans la direction longitudinale (**Figure 11**) (Battista and Smith, 1962). La qualité (pureté, dimensions et propriétés) de la MCC dépend des conditions (la concentration des acides, le temps de traitement, la température, la pression, etc.) du processus d'extraction (Asif et al., 2022 ; Trache et al., 2016).

La MCC existe sous la forme d'une farine blanche (**Figure 11**). Elle a été commercialisée pour la première fois en 1962 sous la marque de fabrique Avicel (PH101, PH102, PH103, ... – USA) (Traché et al., 2016). D'autres formes de fibres MCC existent aussi dans le marché. On les retrouve sous les marques déposées Microcel (Brésil), Emcocel (Finlande) et Unimac (MG-100, MG-200 – Japon) (Patel and Podczek, 1996). La MCC possède des propriétés épaississantes et dispersantes excellentes. C'est la raison pour laquelle elle est très utilisée dans la fabrication des peintures, des produits cosmétiques, pharmaceutiques et médicaux. On la retrouve aussi dans les industries papetière et textile et dans le développement de matières plastiques flexibles et rigides telles que les emballages alimentaires, les films minces, les membranes, etc. (Husgafvel, et al., 2016 ; Kian et al., 2017 ; Traché et al., 2016).

1.4.3 Structure chimique de la MCC

À l'échelle du polymère, la MCC est un agrégat de macromolécules présentant des lamelles amorphes et cristallines qui alternent entre elles (**Figure 10**). La taille et le pourcentage des différentes lamelles influent sur la nature cristalline (polymorphisme) de la MCC (Abdul Khalil et al., 2012 ; Traché et al., 2016). La présence de ces zones cristallines est due à un agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné, renforcé par le réseau complexe et dense de liaisons hydrogène responsables de la rigidité des fibres MCC. Elles possèdent aussi des zones amorphes qui seraient dues au fait qu'une macromolécule MCC contiendrait quelques unités de sucres autres que le glucose qui

sont principalement la xylose et l'arabinose à raison d'un motif pour 600 unités de glucose (Zugenmaier, 2008).

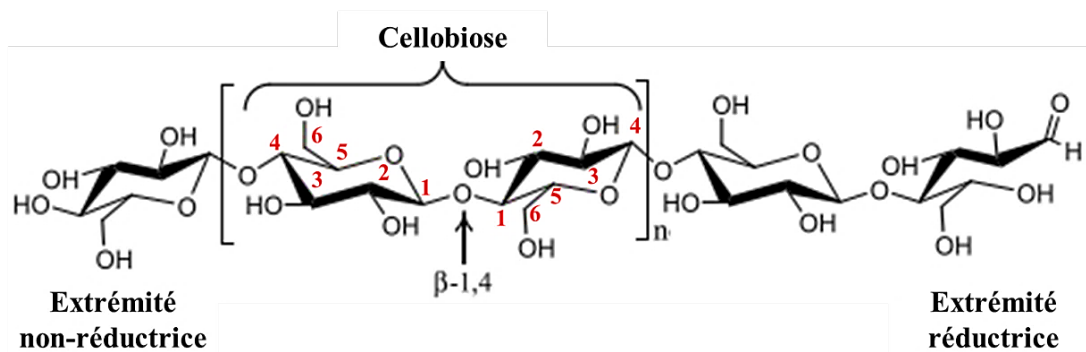


Figure 12
Structure macromoléculaire de la cellulose
 Adapté à partir des travaux de Traché et al, (2016).

À l'échelle de la macromolécule (**Figure 12**), la MCC est un polyacetal isotactique dont le motif de répétition est la cellobiose, lui-même étant constitué de deux unités anhydro-glucosidiques (AGU) orientées en position *Trans* l'une de l'autre et liées par un pont β -1,4. La cellulose est stabilisée par des unités glucosidiques réductrices et non-réductrices en fin de chaîne. L'intérêt de ce matériau est lié à la présence de fonctions hydroxyles (HO —) en positions C₂, C₃ et C₆ dans l'unité AGU (**Figure 12**) (Azman Mohammad Taib et al., 2022). Elles confèrent aux fibres MCC des propriétés physiques (instabilité dimensionnelle) et chimique (réactivité) (Husgafvel, et al., 2016). L'utilisation de la MCC dans l'élaboration des composites polymères est limitée à cause de leur caractère fortement hydrophile et polaire. Les fonctions HO — sont responsables des liaisons H intra (en rouge) et intermoléculaires (en noir) qui se développent entre des chaînes adjacentes (**Figure 13**).

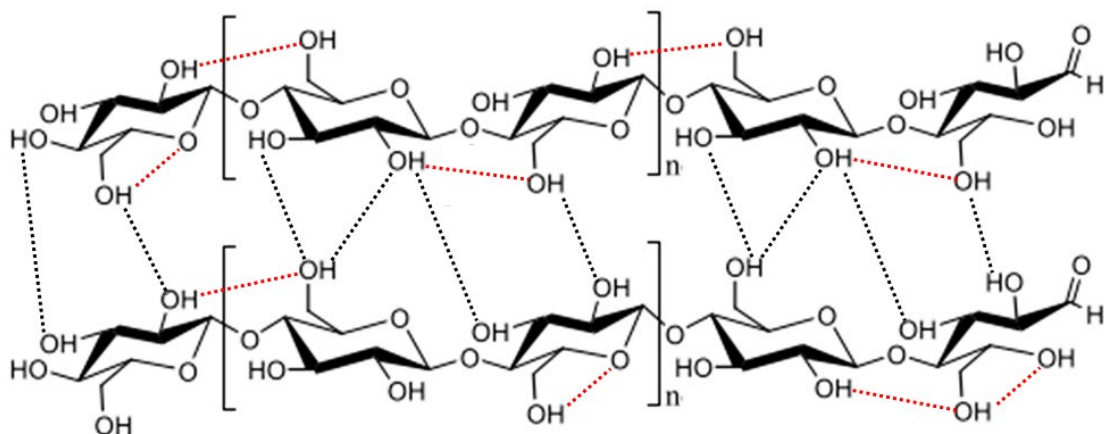


Figure 13

Structure de la cellulose montrant les ponts H entre deux macromolécules adjacentes

Adapté à partir des travaux de Azman Mohammad Taib et al., (2022) ; Baghaei and Skrifvars, (2020).

Cette supra-organisation de la cellulose native explique pourquoi la fusion de ses cristallites I (α et β) est impossible ; car la température nécessaire à la déstructuration du réseau monoclinique via la rupture des liaisons H est supérieure à la température de décomposition de la cellulose (Dal Fovo, et al., 2022 ; Pang et al., 2015). De plus, les fonctions HO — génèrent entre autres :

- une incompatibilité à l'interface avec des polyesters non ou peu polaires ;
- la formation d'agglomérats MCC, surtout dans les mélanges composites à fortes teneurs en fibres.

Pour remédier à ces problèmes de coalescence des fibres MCC et d'adhésion fibres-matrice, plusieurs stratégies ont été proposées :

- la fonctionnalisation chimique des fibres MCC est la méthode la plus souvent recommandée; car celle-ci permet d'immobiliser à leurs surfaces des fonctions chimiques nouvelles plus hydrophobes qui vont avoir l'effet de diminuer la polarité des fibres. Ceci permet d'éviter la formation d'agglomérats MCC, d'améliorer l'état de dispersion des fibres fonctionnalisées et d'optimiser la

compatibilité fibres-matrice. L'immobilisation chimique se fait par substitution totale ou partielle des groupes HO —. La silylation, l'acétylation ou le greffage chimique sont les techniques utilisées (Azman Mohammad Taib et al., 2022 ; Mochane et al., 2021). La technique de fonctionnalisation est choisie en fonction de la nature chimique du polyester à mélanger avec les fibres. Toutefois, cette technique de plastification interne est réputée coûteuse, relativement efficace et limitée à des applications de haute valeur ajoutée (Husgafvel et al., 2016; Patel and Podczek, 1996).

- L'utilisation d'agents de couplage : un agent de couplage est une entité chimique qui se comporte comme une substance (molécule ou ion) amphiphile. il contient à la fois une ou plusieurs terminaisons hydrophiles et au moins une extrémité hydrophobe dans sa structure. Grace à cette double fonctionnalité, l'agent de couplage peut interagir à la fois avec la fibre renforçante hydrophile et la matrice polyester hydrophobe. Ceci crée une continuité physique ou physico-chimique qui pourrait améliorer les interactions interfaciales entre les ingrédients mis ensembles et donc aider à obtenir de meilleures propriétés thermomécaniques dans les matériaux composites résultants (Abdul Khalil et al., 2014; Asyraf et al., 2015). Toutefois, même si l'adhésion interfaciale est souvent optimisée, l'utilisation d'agents de couplage n'aide pas toujours à augmenter les valeurs des grandeurs thermomécaniques. Pour générer un effet de couplage efficace, l'agent doit être choisi adéquatement et les conditions (température, technique de mise en forme, etc.) de mélangeage doivent être définies convenablement.

1.5 *Diacétate de cellulose*

1.5.1 Origine, synthèse et applications du diacétate de cellulose

L'acétate de cellulose a été découvert pour la première fois en 1865 par le physicien et chimiste français Paul Schützenberger sous la forme d'un polymère thermoplastique biodégradable (Seddiqi et al., 2021). Plusieurs stratégies peuvent être utilisées pour synthétiser l'acétate de cellulose. Celles-ci dépendent des catalyseurs et des réactifs

utilisés en mélange avec la cellulose d'une part et des leviers tels que le temps de réaction, la température, etc. d'autre part. Cette réaction est une forme particulière d'estérification appelée acétylation (**Figure 14**).

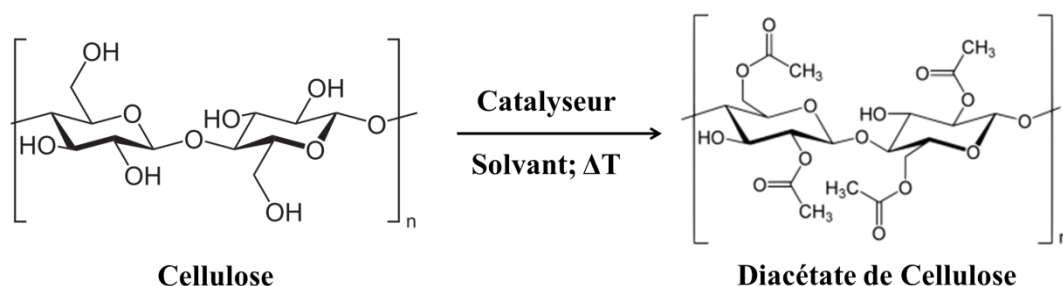
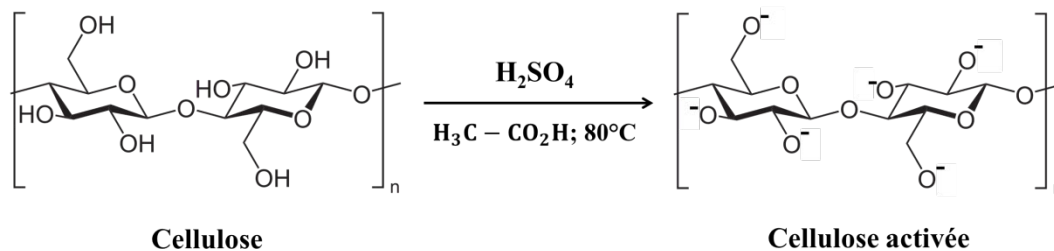


Figure 14

Équation chimique simplifiée de la synthèse du diacétate de cellulose.

Le principe de la réaction consiste à éliminer les fonctions HO — et à les substituer par des fonctions acétyles. Elle est caractérisée par un paramètre appelé Degré de Substitution (DS). En fonction des conditions de la réaction, le DS de l'acétate de cellulose peut varier entre 0 et 3: on parle alors de mono-, de di- ou de triacétate de cellulose (voir **Tableau 1**) (Ávila Ramírez et al., 2016; Cheng et al., 2010 ; Rich, 2005; Paunonen, 2013). Concernant le diacétate de cellulose, la synthèse industrielle est faite en mélange avec l'acide acétique (le solvant) et l'anhydride acétique (le réactif) sous catalyse acide (H_2SO_4). Une diacétylation réussie de la cellulose s'effectue suivant le mécanisme réactionnel simplifié suivant :

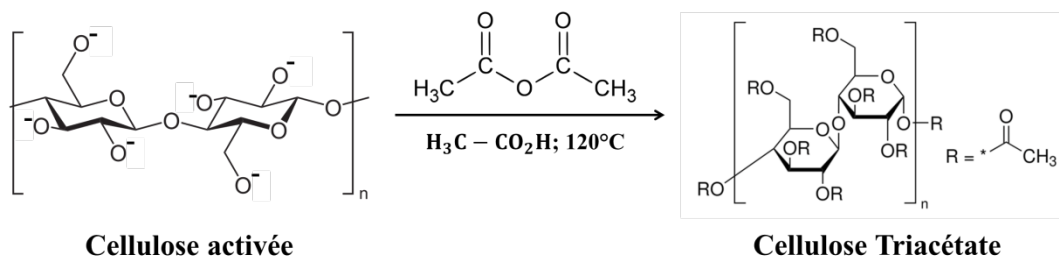
- activation acide des fonctions HO —: cette première étape permet d'arracher les atomes d'H labiles ; ce qui augmente la réactivité de la cellulose modifiée comme présenté dans l'équation chimique simplifiée de la **Figure 15**.

**Figure 15**

Équation chimique simplifiée de l'activation de la cellulose par l' H_2SO_4 en présence de l'acide acétique en excès.

Pendant cette phase d'activation, la cellulose est graduellement plastifiée par le solvant acide acétique ; ce qui permet au réactif anhydride acétique de pénétrer dans le réseau accessible du substrat.

- la réaction d'acétylation proprement dite entre la cellulose activée et l'anhydride acétique. La réaction passe par la formation de l'intermédiaire cellulose triacétate (CTA). Au cours de cette étape, la substitution complète des fonctions $\text{HO} -$ par des groupes acétyles va éliminer le réseau de liaisons H ; ce qui va progressivement libérer les chaînes de cellulose piégées dans le réseau cristallin. L'équation chimique simplifiée de cette étape est présentée sur la **Figure 16**.

**Figure 16**

Équation chimique simplifiée de la préparation de l'intermédiaire CTA à partir de la réaction entre la cellulose activée et l'anhydride acétique.

Les études de Kono et al. (2017) ont permis de suivre l'évolution individuelle du DS au niveau des C_2 , C_3 et C_6 d'une unité AGU. Les résultats rapportés sur la **Figure 17** montrent que les groupes $\text{HO} -$ secondaires (en position C_2 , et C_3) sont moins réactifs que les $\text{HO} -$ primaires situés en position C_6 sur l'unité AGU.

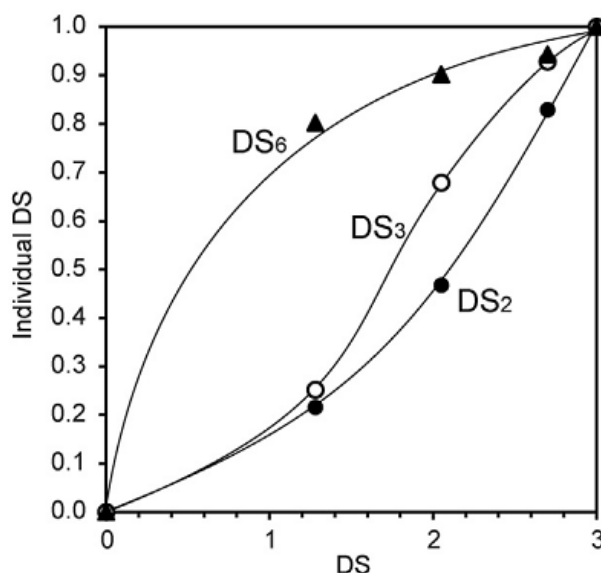


Figure 17
Évolution du DS des C₂ (DS₂), C₃ (DS₃) et C₆ (DS₆) de l'unité AGU
Kono et al. (2017).

Il est important de garder à l'esprit que la notion de "substitution complète" du CTA n'est pas absolue. Certaines unités AGU pourraient ne pas être acétylées (DS = 0) (Rich, 2005). Paunonen (2013) a indiqué que seulement 92% des groupes HO – de la cellulose sont acétylés, indiquant que la réaction d'estérification n'est pas complète.

- l'hydrolyse partielle du CTA produit précédemment : dans cette étape, l'eau distillée est ajoutée dans le système réactionnel sous catalyse acide ; ce qui permet de réguler le DS du dérivé acétylé. L'hydrolyse est arrêtée par une trempe qui neutralise le catalyseur (voir **Figure 18**) (Cheng et al., 2010).

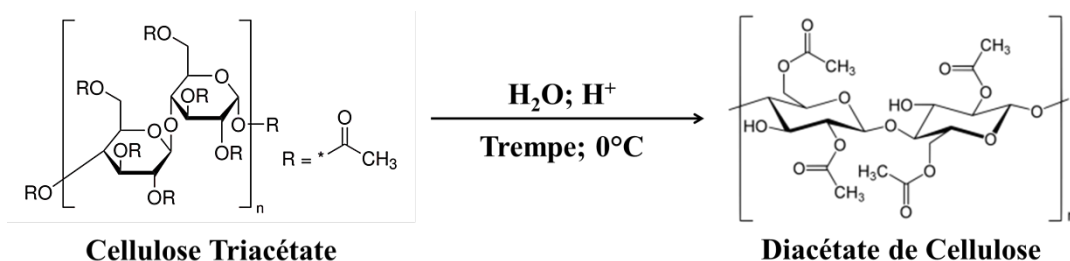


Figure 18

Équation chimique simplifiée de l'hydrolyse acide partielle du CTA et sa conversion en diacétate de cellulose.

Le **Tableau 1** donne la relation entre le DS de l'acétate de cellulose et les teneurs de l'acide acétique et des groupes acétyles à utiliser.

Le DS est calculé à partir de l'équation **Equation 1**.

$$DS = \frac{162 \times \%Acetyl}{4.3 \times 10^3 - 42 \times \%Acetyl} \quad (1)$$

où:

- 162 = masse molaire d'une unité AGU;
- 43 = masse molaire du groupe acétyle ;
- % Acetyl = pourcentage des groupes acétyles (wt.%).

Tableau 1

Relation entre le DS de l'acétate de cellulose et les teneurs des groupes acétyles et de l'acide acétique
Kono et al., (2017).

Type de cellulose	DS	Teneur des groupes acétyles (%)	Teneur d'acide acétique (%)
Cellulose vierge	0	0	0
Monoacétate de Cellulose	1	21.1	29.4
Diacétate de Cellulose	≥2	34.9	48.8
Triacétate de Cellulose	2.8 – 3	44.8	62.5

- Une fois que l'on a obtenu du diacétate de cellulose avec le DS désiré, il est précipité, lavé et séché. Une étape de purification doit être rajoutée afin d'éliminer toutes traces de solvant ou de réactif résiduels. Ces derniers peuvent être recyclés et réutilisés dans le but d'améliorer la rentabilité du procédé.

Le marché mondial de l'acétate de cellulose a atteint 2,0 Mt métrique en 2023. Les prévisions sont estimées à 2,7 Mt métrique pour l'an 2032 ; soit un taux de croissance

de 3,2% au cours de la période 2024-2032 (Cellulose Acetate Market Report, 2024). L'acétate de cellulose est utilisé dans un large éventail d'applications hautement techniques et même dans la grande consommation. Par exemple, il est utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour développer les membranes des gélules, les microparticules pour la libération contrôlée de principes actifs, les revêtements semi-perméables des comprimés de type pompe osmotique, etc. La croissance historique du CA vient du marché de la grande distribution, notamment la forte demande des industries de câbles filtrants pour les cigarettes, de films alimentaire et photographique (les films de protection polarisant pour LCD), des systèmes absorbants et filtrants, des montures de lunettes, des matières plastiques rigides et flexibles, des fibres textiles, etc. Dans le marché, le prix du CA est de \$1.80 US pour une lb (~454 g) (Cheng et al., 2010). Les principales entreprises opérant dans le marché de l'acétate de cellulose sont China National Tobacco Corporation, Mitsubishi Chemical Holdings Corporation, Sappi Limited, Daicel Corporation, Celanese Corporation, Merck Group, Rayonier Advanced Materials Inc., Nippon Acetate Co. Ltd., Cerdia International GmbH, Acetex Corporation, etc. (Bonifacio et al., 2023 ; Cellulose Acetate Market Report, 2024 ; Cheng et al., 2010 ; Konwarh et al., 2013).

1.5.2 Propriétés physiques et thermomécaniques du diacétate de cellulose

Le diacétate de cellulose se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques (dichlorométhane ou chloroforme (CH_3Cl)). Ce polymère a une haute résistance à la chaleur comparément à la MCC vierge.

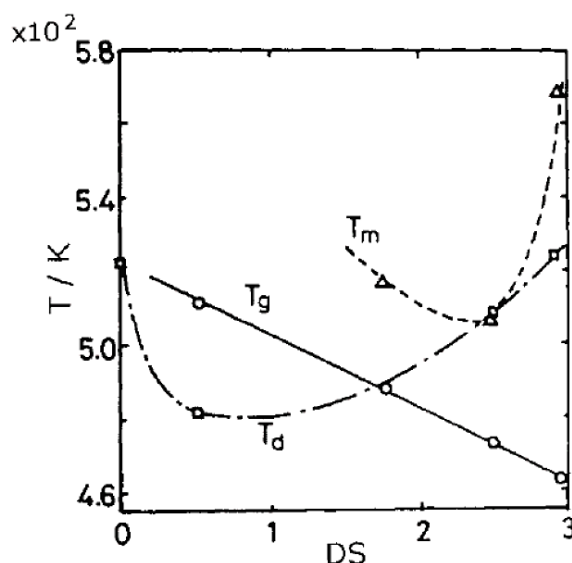


Figure 19
Dépendance de la T_g , de la T_m et de la T_d sur le DS moyen de l'acétate de cellulose
Kamide and Saito (1985).

Les travaux de Kamide et Saito (1985), qui sont rapportés sur la **Figure 19**, ont révélé que les acétates de cellulose avec un DS proche de 2.5 sont les seuls à avoir une T_m inférieure à leur T_d . C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les acétates de cellulose ayant un DS compris entre $\sim 2.45 - 2.5$ sont les plus utilisés ; car ils se dissolvent dans la plupart des solvants organiques polaires et ils fondent aux environs de 200°C sans se dégrader (Cheng et al., 2010 ; Konwarh et al., 2013). Cependant, la différence de températures entre la T_m et la T_d est relativement faible à cause de la présence d'une forte densité de liaisons H inter et intramoléculaires qui stabilisent thermiquement la macromolécule ; mais aussi parce que la structure du CA (DS=2.45) contient des cycles AGU rigides. Ce qui rend impossible leur utilisation à l'état fondu sans un traitement préalable (Konwarh et al., 2013).

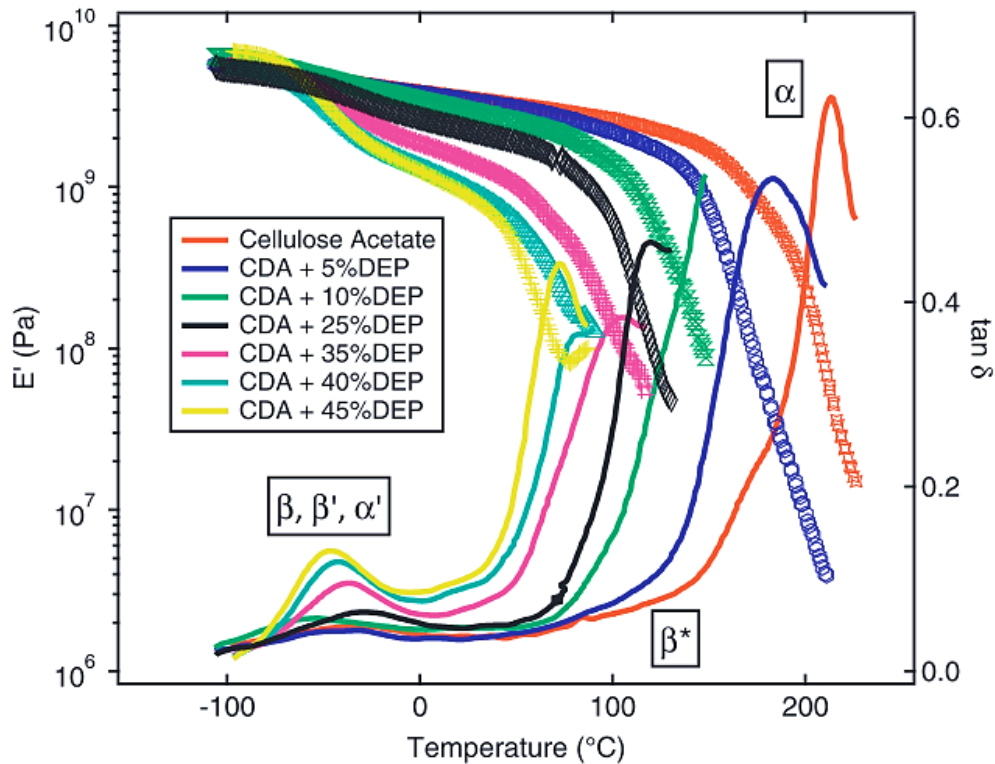


Figure 20

Thermogramme DMA du diacétate de cellulose (DS=2.45) montrant l'évolution du module de stockage et du facteur de perte mécanique avec la température
Bao et al. (2015).

La **Figure 20** montre l'évolution de l'angle de perte mécanique ($\tan \delta$) et le module de conservation (E') en fonction de la température pour un échantillon d' $CA_{DS=2.4}$ non plastifié. L'état vitreux du polymère s'étend sur une grande plage de températures (-100 – 190°C). Quant à l'état caoutchoutique, il ne peut pas être mesuré parce que la matière commence à se dégrader au-delà de 200°C (Pang et al., 2015). La relaxation α , qui se produit à 212°C, correspond au début des mouvements coopératifs des segments AGU du CA. Les épaulements β et β^* sont des relaxations secondaires qui correspondent aux mouvements locaux d'une unité AGU ou à un mouvement coopératif impliquant des groupes latéraux et une chaîne principale cellulosique.

Les travaux de Bao et al. (2015) ont démontré que l'utilisation du plastifiant diethyl phthalate (DEP) permet de déplacer le pic de relaxation α de 212°C pour le polymère vierge à ~70°C pour l'acétate de cellulose (DS = 2.45) avec une teneur en DEP de 45%. Ceci permet d'augmenter le volume libre dans l'acétate de cellulose afin de rajouter de hautes teneurs en fibres de cellulose. Toutefois, les phthalates ne sont plus recommandés à cause de leurs effets cancérigène, mutagène et reprotoxique (Bonifacio et al., 2023; Ray and Bousmina, 2005).

1.5.3 Potentiel du diacétate de cellulose comme agent de couplage

Les travaux de Bao et al. (2015), de Bonifacio et al. (2023), de Boulven et al. (2019), de Pang et al. (2015), de Ray et Bousmina (2005) et de Phuong et Lazzeri (2012) ont rapporté que l'acétate de cellulose à fort DS (2.4 – ~3) peut être utilisée comme la matrice polymère principale afin de développer des matériaux composites binaires biodégradables. Cependant, ces composites binaires sont astreints à des utilisations dans des environnements intérieurs relativement secs parce que ses ingrédients (CA et MCC) sont très sensibles aux molécules d'eau contenues dans l'humidité ambiante. Cependant, si ces deux matériaux sont convenablement ajoutés dans un biopolyester ductile hydrophobe, l'on pourrait développer de nouveaux matériaux aux propriétés thermomécaniques ajustables à cause de la nature thermoréversible du biopolyester agissant comme "plastifiant externe" (Popa et al., 2022).

L'analyse d'une unité AGU du CA (**Figure 14**) montre que le biopolymère contient des fonctions hydroxyles fortement hydrophiles, des extrémités semi-hydrophiles (les fonctions esters) et un squelette oxy-carboné hydrophobe : le CA plastifié peut donc interagir efficacement, via les ponts H, avec les fibres de cellulose ou de bois hydrophiles sans faire usage d'un agent de couplage supplémentaire. De plus, le CA peut aussi diffuser relativement, via son squelette oxy-carboné, dans le réseau d'un biopolyester hydrophobe en formant des enchevêtrements (Sangroniz et al., 2018 ; Song et al., 2018 ; Wu, 2012 ; Zhao et al. 2019).

L'intérêt d'utiliser l'acétate de cellulose comme agent de couplage dans la conception des matériaux composites polymères à renforts de fibres de cellulose est que :

- l'acétate de cellulose possède une structure chimique similaire à celle de la cellulose dans les fibres MCC ;
- on peut donc imaginer que l'acétate de cellulose ($DS = 2.45$) pourrait agir comme entité chimique amphiphile avec un effet de couplage entre les fibres de cellulose hydrophiles et les biopolyesters (PBS et PBAT) dans un mélange composite à renforts hybrides ;
- les deux biopolymères (CA et MCC) sont issus de ressources naturelles abondantes et disponibles au Québec et au Canada à des coûts relativement bas comparément aux petro-polymères ;
- les deux biopolymères sont entièrement biodégradables

1.6 *Matériaux composites hybrides biosourcées à base de matrices polymères*

1.6.1 Définition

Les matériaux composites classiques sont des substances (généralement) solides obtenus en mélangeant au moins deux ingrédients (une matrice et une charge renforçante) dont les natures physiques et/ou chimiques sont différentes mais complémentaires (Bledzki and Gassan, 1999; George et al., 2020). L'intérêt des composites réside dans leurs performances : le mélange des ingrédients permet de produire un matériau aux propriétés finales optimisées du fait de la particularité (mais surtout de la complémentarité) des caractéristiques des éléments mis ensemble. Toutefois, il arrive que le mélange des deux ingrédients ne permette pas d'obtenir les propriétés désirées. Pour pallier cette difficulté, l'une des approches consiste à mélanger plusieurs matrices avec une charge renforçante ou plusieurs charges renforçantes avec une matrice : on parle alors d'un matériau composite hybride. Il faut noter que dans la suite il sera question des matériaux composites hybrides à matrices polymères. La littérature rapporte deux types de matériaux composites hybrides à

matrices polymères : les composites polymères à matrices hybrides et les composites polymères à renforts hybrides.

1.6.2 Composites à matrices hybrides

Les composites à matrices hybrides sont des matériaux multiphasés constitués d'une phase renforçante et d'un mélange d'au moins deux polymères – généralement des thermoplastiques – appelé co-matrice. Les polymères qui entrent dans la composition de la co-matrice ont généralement des propriétés complémentaires. Ils sont choisis en fonction des performances que l'on souhaite obtenir dans la co-matrice voire dans le composite à matrices hybrides. Le **Tableau 2** montre des exemples de composites à matrices hybrides.

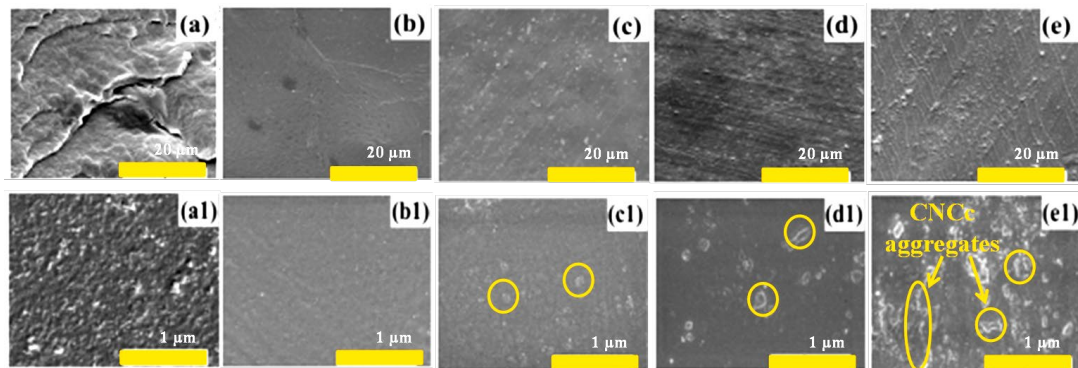


Figure 21

Micrographes des mélanges composites PLA/CNCs avec des teneurs variables de CNCs : 0 wt.% (a et a1) ; 0.1 wt.% (b et b1) ; 0.3 wt.% (c et c1) ; 0.5 wt.% (d et d1) ; 0.7 wt.% (e et e1) montrant la formation progressive des agglomérats CNCs Adapté à partir des travaux de Wang et al. (2019a).

La **Figure 21** montre les micrographes des faces latérales (**a, b, c, d**) et des faces transversales (**a1, b1, c1, d1**) des composites binaires PLA/CNCs. Il est évident que les faces latérales ne permettent pas de discriminer la dispersion des charges CNC dans le PLA. Cependant, les faciès transversaux montrent le développement progressif d'agglomérats CNCs dont la taille augmente avec la fraction massique de la charge. Il est bien connu que les cristaux de cellulose ont une surface spécifique élevée et donc

un grand nombre de fonctions hydroxyles accessibles. Grace à ces fonctions, les CNCs ont tendance à interagir entre eux via des ponts H pour former des agglomérats.

Tableau 2**Quelques exemples de composites à matrices hybrides constituées de PBAT et/ou de PBS.**

Co-matrices	Propriétés visées	Renforts	Procédés	Performances obtenues	Références
PLA/PBAT	Augmenter la résistance à la rupture, la ténacité voire l'allongement à la rupture des mélanges hybrides	Fibres de Ramie	Extrusion-fraisage à deux rouleaux-thermocompression	L'addition du PBAT aux mélanges PLA/ramie diminue l'adhésion fibre /matrice, diminue la cristallinité des mélanges mais augmente leur stabilité thermique.	Yu and Li, 2014
PBAT/PHB	Augmenter la stabilité thermique et la fenêtre de températures où le PHB peut être extrudé, diminuer la fragilité du PHB.	Fibres de Babassu	Double extrusion-thermocompression	L'addition des fibres de Babassu, ont facilité l'extrusion du PHB, ont réduit la cinétique de cristallisation du PHB, ont amélioré les propriétés mécaniques des mélanges hybrides.	Hoffmann et al., 2019
PLA/PBS	Augmenter la capacité du PLA à cristalliser et la cinétique de la croissance de ses sphérulites. Diminuer la fragilité du PLA.	Nanocristaux de cellulose (CNCs)	"Solution casting"	Les CNCs interagissent préférentiellement avec le PBS qu'avec le PLA. Les CNCs ont été enrobés par le PBS. La capacité du PLA à cristalliser a été perdue du fait de la phagocytose des CNCs par le PBS.	Zhang et al., 2018
PBAT/PBS	Augmenter la ténacité des composites à base de PBS. Diminuer sa fragilité et ignifuger (i.e. augmenter la résistance au feu) des mélanges hybrides PBAT/PBS/CHs.	Fibres de coques de café (CHs) modifiées	Extrusion-moulage par injection	L'addition des fibres CHs traitées à l'acide C4 dicarboxylique a amélioré la compatibilité et la miscibilité intermatrices et l'adhésion co-matrice/CHs. Les propriétés mécaniques et la résistance au feu ont été améliorées du fait du traitement des CHs au Phosphore et à l'acide dicarboxylique.	Lule et al., 2021
PBAT/TPS	Utiliser le PBAT pour augmenter la ténacité des hybrides PBAT/TPS/ASi. Étudier les propriétés thermomécaniques de ces hybrides.	Feuillets d'alumino-silicate (ASi)	Double extrusion-Moulage par compression	La ductilité des hybrides a augmenté avec l'ajout du PBAT au dépend du module d'Young et de la résistance à la traction.	Lendvai et al., 2017
PLA/PBS	Préparer et caractériser des tasses et des couvercles en mousse pour boissons chaudes à partir de composites biosourcés PLA/PBS/CFs avec une résistance thermomécanique améliorée.	Cellulose fibres (CFs)	Extrusion-moussage- moulage par injection	Le taux de cristallinité et les propriétés thermomécaniques des composites ternaires PLA/PBS/CFs ont été améliorés du fait de l'augmentation du taux de charges CFs.	Vorawongsagul et al., 2021

L'observation des composites à matrices hybrides présentés dans le **Tableau 2** indique que les biopolyesters PBS et PBAT sont utilisés en mélange avec d'autres biopolymères tels que le PLA, le PHB ou le TPS. Ces derniers sont bien connus comme étant des biopolymères rigides (Zhang et al., 2021 ; Zhu et al., 2016). Par conséquent, les biocomposites binaires préparés en mélangeant l'un de ces biopolymères rigides et des charges telles que les fibres de cellulose ou de bois, les particules d'aluminosilicates (bentonite, montmorillonite, talc, etc.), etc. sont généralement très fragiles (Bledzki and Gassan, 1999; John and Thomas, 2008; Pickering et al., 2016; Ray and Bousmina, 2005; Su et al., 2019; Youssef and El-Sayed, 2018). Ceci a un impact très négatif sur la qualité des mélanges puisque les charges ont tendance à former progressivement des agglomérats lorsque leur teneur augmente (**Figure 21**). De plus, les propriétés thermomécaniques de ces composites binaires biosourcés sont aussi négativement affectées (Ku et al., 2011). C'est d'ailleurs la raison principale pour laquelle des plastifiants externes sont majoritairement utilisés afin limiter la fragilité de ces biomatériaux (Quintana et al., 2013 ; Vieira et al., 2011). Comme indiqué sur la **Figure 22**, cette fragilité augmente généralement avec la teneur des charges (Wang et al., 2019a).

L'utilisation des biopolyesters ductiles (PBS et PBAT) a émergé comme l'une des solutions efficaces pour résoudre les défis apportés par l'instabilité à long termes des plastifiants externes et la fragilité des composites binaires. Dans leurs travaux, Bourmaud et ses collaborateurs (2015) ont fabriqué un composite à matrices hybrides en mélangeant une co-matrice PLLA/PBS avec des fibres naturelles de Lin (25.5 wt.%). Ces auteurs ont clairement indiqué que le PBS a été utilisé afin **de plastifier** leurs mélanges composites hybrides. En effet, les résultats mécaniques rapportés sur la **Figure 23** montrent bien que l'énergie d'impact diminue brusquement lorsque la teneur de la fraction PLLA augmente de 25 wt.%. Ensuite, elle reste quasi constante quand la fraction massique du PLLA passe de 25 à 75 wt.% et elle chute enfin jusqu'à 9.3 KJ.m⁻² pour le binaire PLLA/Lin. Cependant, on observe que l'allongement à la rupture chute

drastiquement de $\sim 4\%$ (PLLA, 0 wt.%) à 1.45 (PLLA, 100 wt.) ; ceci indique bien que le PBS n'a pas eu un effet plastifiant mais plutôt un effet de ténacité.

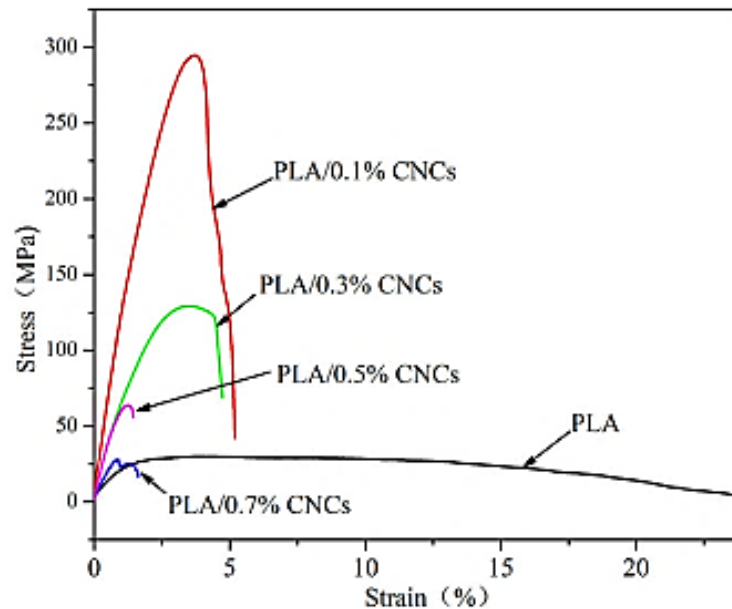


Figure 22
Courbes contraintes-déformations (en mode traction uniaxiale) des composites PLA/CNCs avec des teneurs variables de CNCs
 Adapté à partir des travaux de Wang et al. (2019a).

Des travaux similaires réalisés par Hoffmann et al. (2019) sur des biocomposites à matrices hybrides (PBAT/PHB/Babassu) ont démontré que la résistance à la traction et l'allongement maximale à la rupture gardent des valeurs maximales lorsque la teneur du PBAT est de 75 wt.% (voir **Figure 24**). Même si le module d'Young a les plus basses valeurs (environ 300 MPa pour PBAT : 75 wt.%), celles-ci restent tout de même intéressantes pour des applications dans l'emballage alimentaire ou dans l'électronique souple (Wang et al., 2019b). Les analyses calorimétriques ont démontré que les T_g des hybrides PBAT/PHB/Babassu n'ont pas varié avec l'addition du PBAT : ceci indique que le PBAT n'a pas eu un effet plastifiant. Cependant, il a eu une influence sensible sur l'étirabilité des hybrides.

Les mélanges composites à matrices hybrides présentent un défi majeur concernant l'état de dispersion des charges renforçantes. On observe que les charges ne sont pas toujours uniformément dispersées dans les deux matrices. Ceci est dû au fait que les polyesters ne sont pas miscibles, ni entre eux, ni avec d'autres matrices thermoplastiques. Les charges ont donc tendance à interagir préférentiellement avec l'une des co-matrices à cause de la nature des fonctions chimiques à leur surface.

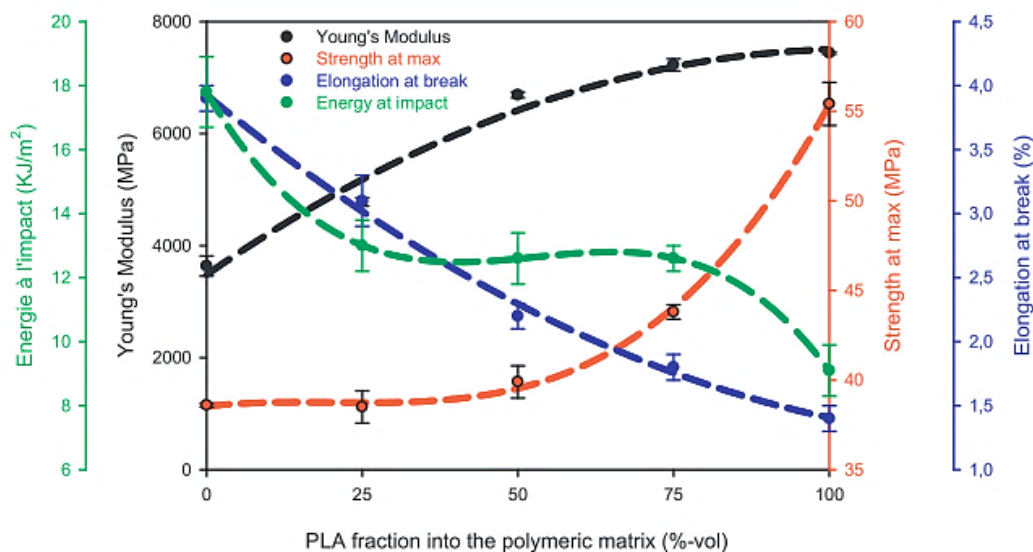


Figure 23
Évolution des propriétés mécaniques des composites ternaires PLLA/PBS/Lin avec la teneur en PLLA
 Adapté à partir des travaux de Bourmaud et al. (2015).

Par exemple, les travaux réalisés par Zhang et ses collègues (2018) ont permis de dire que les whiskers de cellulose étaient entièrement phagocytés par une couche de polymère PBS dans les composites PLA/PBS/CNCs. Malheureusement, ces auteurs n'ont pas clairement mis en évidence les charges enrobées. Toutefois, les études de cinétiques de cristallisation de ces hybrides ont pu démontrer que les charges CNCs interagissaient préférentiellement avec le PBS (et pas avec le PLA). Cette auto-organisation de la matière a eu un impact négatif sur la capacité du PLA à cristalliser parce que ses macromolécules n'étaient pas en contact direct avec les CNCs.

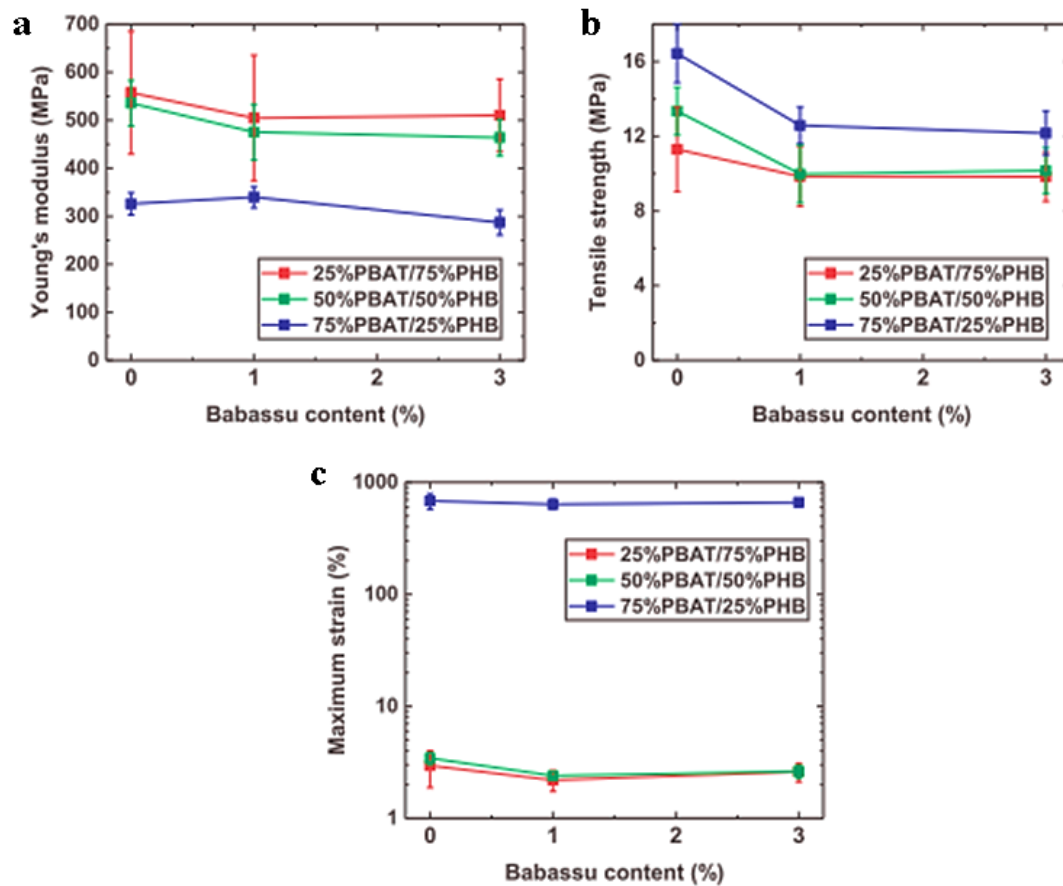


Figure 24

Figures montrant les évolutions du Module d'Young (a.), de la résistance à la traction (b.) et l'allongement à la rupture (c.) des composites ternaires PBAT/PHB/Babassu avec la teneur en fibres de Babassu Adapté à partir des travaux de Hoffmann et al. (2019).

Il faut mentionner que cet effet d'enrobage n'est pas toujours négatif : il peut être mis à profit dans le développement des matériaux diélectriques biosourcés innovants où la constante diélectrique et la conductivité pourraient diminuer avec la teneur en charges enrobées. De ce fait, la conception des matériaux composites à matrices hybrides contenant des charges lignocellulosiques et une ou plusieurs matrices polyesters doit toujours impliquer un choix judicieux de la charge, la nécessité de la fonctionnaliser ou non, la qualité des interactions inter-ingrédients recherchées, etc. Les **Figures 23** et **24** indiquent aussi un fait majeur : les composites à matrices hybrides contenant le PBS

ont des valeurs de modules d'Young et de résistance à la rupture supérieures à celles des composites à matrices hybrides contenant le PBAT. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle le PBS et le PBAT ont été choisis dans le cadre de ce travail de thèse.

1.6.3 Composites à renforts hybrides

Un composite à renforts hybrides est un matériau polyphasé constitué de deux ou plusieurs types de charges renforçantes noyées dans une seule matrice polymère (Swolfs et al., 2014). De manière générale, il est démontré que le mélange d'un polymère thermoplastique avec des charges renforçantes donne un composite binaire où apparaissent progressivement des phénomènes de cavitation et de porosité. Les travaux de Zhang et al. (2023) sur les mélanges entre le PBS et les fibres MCC ont montré que ces micro-défauts (cavités) se développent avec l'augmentation de la teneur de la charge MCC (voir **Figures 25**) (Manral et al., 2021).

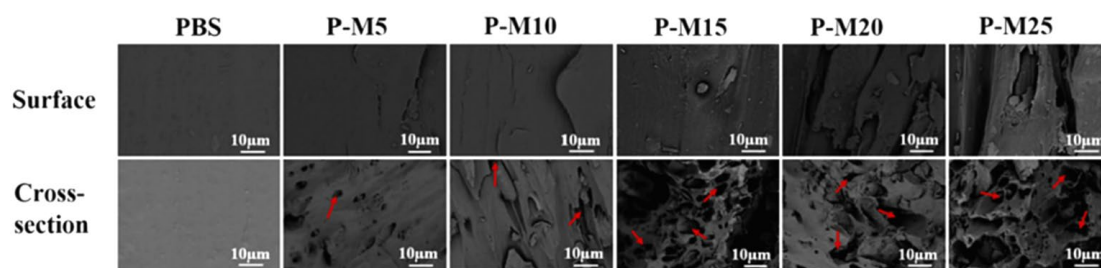


Figure 25

Micrographes des composites PBS/MCC montrant le développement de défauts (indiqués par de flèches rouges) avec l'augmentation de la teneur en fibres MCC Adapté à partir des travaux de Zhang et al. (2023).

Tableau 3
Quelques exemples de composites à charges hybrides constituées de fibres de cellulose.

Matrices	Propriétés visées	Co-renforts	Procédés	Performances obtenues	Références
PLA	Augmenter la résistance à la rupture et la rigidité des mélanges hybrides	Nanocharges (montmorillonite modifiée, calcium carbonate modifiée) et fibres de cellulose	Double compoundage- Thermocompression	L'addition des co-renforts au PLA n'a pas affecté sa T_g mais a augmenté sa cinétique de cristallisation. La stabilité thermique a évolué relativement et les propriétés mécaniques ont fortement augmenté.	Piekarska et al., 2016
TPS	Evaluer les effets individuels et hybrides des co-renforts sur les interactions entre ingrédients et les propriétés des composites hybrides à base de TPS.	Nanofibres de cellulose (NFC) et la montmorillonite	Double extrusion- thermocompression	Les nanofibres de cellulose ont amplifié l'exfoliation des charges MMT et donc les interactions MMT-TPS. L'addition des charges MMT/NFC (50/50) a donné un hybride avec un pourcentage d'absorption d'eau réduit et avec les plus grandes valeurs de module d'Young et de résistance à la traction.	Son et al., 2024
PBAT	Déterminer l'effet de l'hybridation des fibres M et D sur la coloration du PBAT et sur les propriétés thermomécaniques des hybrides PBAT/M/D.	Fibres des épluchures du mangosteen (M) et du durian (D)	Extrusion- thermocompression	Les hybrides PBAT/M/D ont une apparence noire. Les propriétés thermomécaniques ont évolué relativement dépendamment de la composition de l'hybride.	Techawinyutham et al., 2024
PBAT	Développer un biocomposite hybride à charges biosourcées multiples. Déterminer l'intérêt de l'utilisation de plusieurs charges.	Amidon, Lignine, et fibres de cellulose	Compounding- thermocompression	L'addition de la lignine comme co-renfort aux composites hybrides contenant l'amidon et/ou les fibres de cellulose donne des hybrides aux propriétés mécaniques et thermiques augmentés, et une résistance à l'absorption d'eau.	Spiridon et al., 2020
Bio-PBS	Augmenter la densité, la cohésion et étudier les propriétés des mélanges hybrides PBS/MCC/NFC	MCC and nanofibrillated cellulose (NFC)	Compounding- thermocompression	Les fibres MCC ont un meilleur effet nucleant sur le PBS que les fibres NFC. Les hybrides ont des propriétés thermomécaniques meilleures.	Platnieks et al., 2020b

Ceci est dû au fait que les fibres MCC sont fortement hydrophiles tandis que le polyester PBS est relativement hydrophobe. De ce fait, les interactions entre les macromolécules PBS et les fibres MCC sont donc très limitées (Muthuraj et al., 2015). De plus, l'augmentation de la teneur en charges lignocellulosiques génère un phénomène de coalescence des fibres et même des déchaussements de fibres (voir **Figure 26a**) comme indiqués dans le cas du mélange PBS/fibres de miscanthus (50/50, wt.%). Heureusement, l'ajout d'un agent de couplage a permis de diminuer la porosité (voir **Figure 26b**) sans un impact efficace sur l'interface.

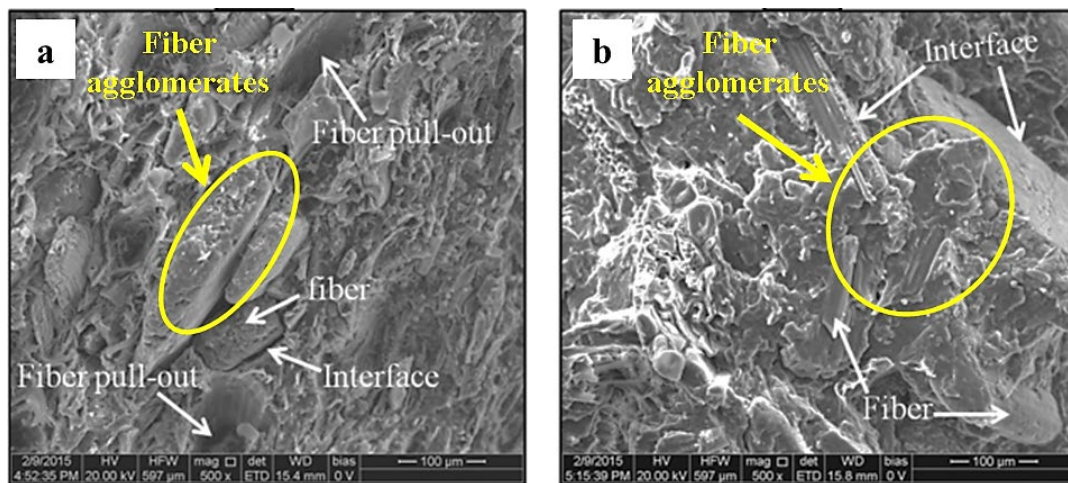


Figure 26
Micrographes des composites binaires PBS/fibres de miscanthus (50/50, wt.%)
montrant des agglomérats et des interfaces
Adapté à partir des travaux de Muthuraj et al. (2015).

Swolfs et ses collaborateurs (2014) ont rapporté que l'utilisation d'une charge renforçante supplémentaire dans un composite à charges hybrides a émergé pour résoudre les challenges posés par l'apparition des défauts de structure (cavités et pores). Les charges nanométriques peuvent donc se fixer dans les interstices laissés par le mélange des deux premiers ingrédients. Par exemple, Piekarska et al. (2016) et Platnieks et al. (2020b) ont observé qu'en rajoutant une charge (aluminosilicates, NFC, etc.) de taille nanométrique supplémentaire ils parvenaient à produire des composites

à charges hybrides avec des porosités réduites et des propriétés cristallines et mécaniques relativement meilleures que celles des mélanges binaires.

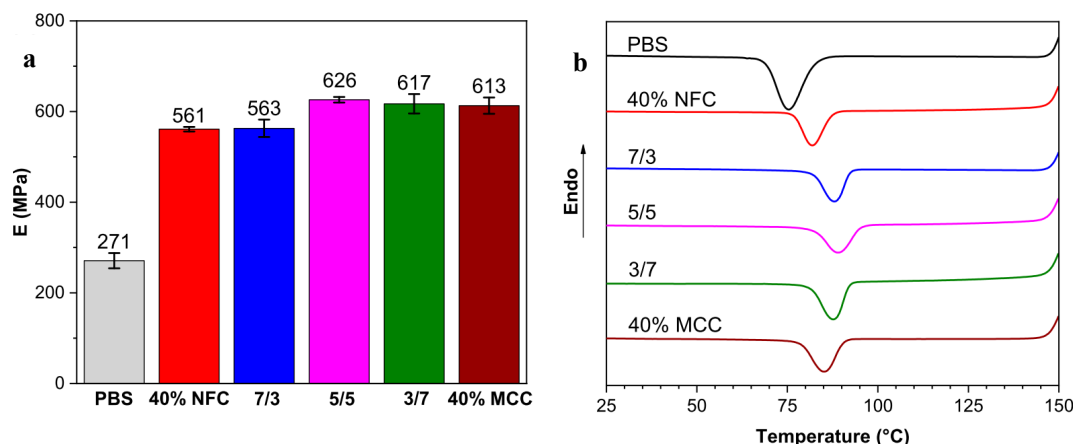


Figure 27

a. Histogrammes montrant l'évolution du module d'Young (E) et b. Thermogrammes DSC du PBS vierge, les binaires (PBS/NFC₄₀, PBS/MCC₄₀) et les hybrides ternaires (PBS/MCC/NFC)
Adapté à partir des travaux de Platnieks et al. (2020b).

Une analyse de la **Figure 27** indique bien que la capacité du PBS à cristalliser est meilleure dans l'hybride ternaire 5/5. D'ailleurs, ce composite a le plus grand module d'Young ($E = 626$ MPa). On observe aussi un effet hybride positif sur le module, effet qui augmente dans les hybrides avec la teneur en fibres MCC (**Figure 27a**). Ce comportement est attribué au facteur de forme des fibres MCC. Ce paramètre permet d'obtenir une meilleure résistance mécanique (Swolfs et al., 2014). On peut aussi observer que les fibres MCC ont un impact nucléant relativement limité sur le PBS. La **Figure 27b** montre que la température de cristallisation passe de $\sim 75^\circ\text{C}$ dans le PBS vierge à 86°C dans le PBS/MCC₄₀. Giri et al. (2020) ont observé des résultats similaires avec les mélanges PBAT et les fibres MCC.

En somme, l'hybridation de charges complémentaires a pour avantage de compléter les inconvénients laissés par un premier renforcement. Les avantages d'une fibre complémentaire pourraient compléter les propriétés qui font défaut à la première fibre

dans les composites à renforts hybrides. Par conséquent, pour générer les effets hybrides positifs désirés et les propriétés thermomécaniques souhaitées, les charges à mélanger doivent être sélectionnées de manière judicieuse. L'hybridation des fibres de sisal et de palmier à huile constituent une excellente combinaison de composites à charges hybrides, en raison de la haute résistance à la traction de la fibre de sisal et de la haute ténacité de la fibre de palmier à huile. Par conséquent, tout composite comprenant à la fois des fibres de sisal et de palmier à huile présentera les propriétés souhaitables de leurs constituants respectifs (Manral et al., 2021 ; Swolfs et al., 2014).

Les propriétés thermomécaniques des mélanges composites de type biopolyester /fibres de cellulose sont généralement affectées par la microstructure et par l'adhésion interfaciale entre les deux ingrédients en particulier. Il est déjà démontré que l'usage d'agents de couplage peut apporter une continuité physique ou physico-chimique entre les ingrédients mélangés. Cependant, aucun travail n'a déjà démontré que l'acétate de cellulose pouvait être utilisé comme agent de couplage et/ou d'enrobage dans l'élaboration de matériaux hybrides biosourcés. Fialho e Moraes et ses collaborateurs (2017) ont étudié l'effet de la composition et des conditions de préparation de composites hybrides ternaires à base de PBAT, de CA plastifiée et de TPS. Les résultats de leur travail ont montré que :

- les propriétés thermomécaniques étaient significativement réduites à cause de la plastification du CA : c'est l'une des raisons pour laquelle l'usage d'un plastifiant externe a été exclu,
- le plastifiant externe utilisé a modifié considérablement la préférence des interactions entre les ingrédients et,
- l'ordre dans lequel les ingrédients étaient mélangés ensemble influençait la qualité de la microstructure finale du composite hybride : il était évident qu'en mélangeant d'abord le PBAT et l'acétate de cellulose plastifiée, les valeurs des paramètres

thermomécaniques étaient plus importantes. Ceci explique le choix de mélangeage qui sera fait dans la démarche expérimentale de ce travail de thèse.

1.7 Propriétés morpho-diélectriques des matériaux polymères hybrides

Wang et ses collaborateurs (2019b) ont étudiés les propriétés morpho-diélectriques de composites à base de matrice époxy renforcée par des particules d'alumine (Al_2O_3 ou AO) enrobées par une couche de polydopamine (AO^*) d'une part ainsi que de polydopamine et d'argent ($\text{AO}^*@\text{Ag}$) d'autre part comme indiquée sur la **Figure 28**.

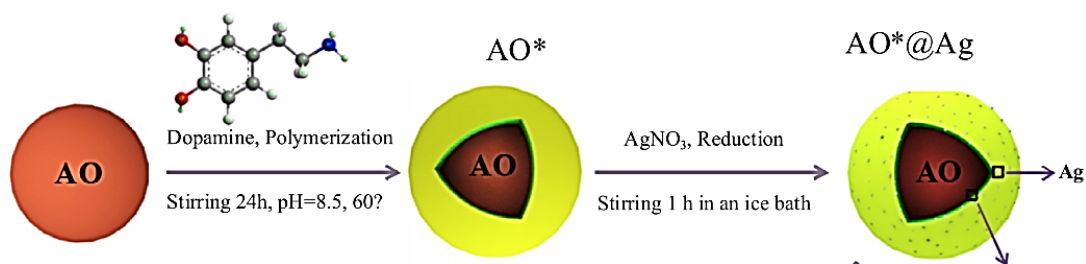


Figure 28

Processus de préparation des charges AO^* et $\text{AO}^*@\text{Ag}$
Adapté à partir des travaux de Wang et al. (2019b).

Les résultats montrent que les valeurs des constantes diélectriques pour une même teneur de charge évoluent comme suit : $\epsilon'_{(\text{AO}^*/\text{époxy})} > \epsilon'_{(\text{AO}^*@\text{Ag}/\text{époxy})} > \epsilon'_{(\text{AO}/\text{époxy})}$. Ceci indique que les propriétés diélectriques des matériaux composites peuvent évoluer en fonction de la nature des charges ajoutées à la matrice vierge et même en fonction de la chimie de surface de ces charges ; i.e. dépendamment des fonctionnalisations chimiques ou physiques apportées à la surface de ces charges.

Les résultats obtenus par Wang et ses collègues (2019b) informent aussi que les valeurs des permittivités diélectriques n'évoluent pas toujours avec la teneur en charges ajoutées (voir **Figure 29a** et **Figure 29b**).

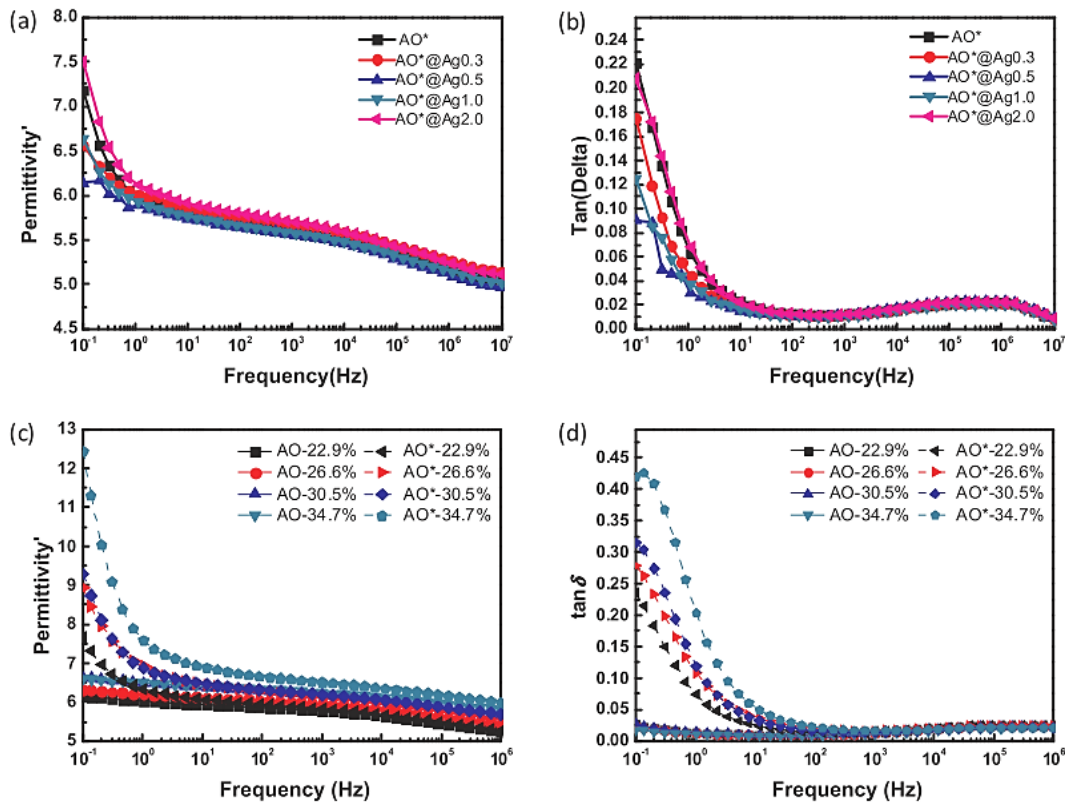


Figure 29

a. et b. évolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence de composites à base d'époxy renforcés par différentes teneurs volumiques d'Ag et 22.9 vol% de AO* ; c. et d. évolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence de composites à base d'époxy renforcés par différentes fractions volumiques de AO et AO*

Adapté à partir des travaux de Wang et al. (2019b).

Une analyse des **Figure 29c** et **Figure 29d** montre que les valeurs des constantes diélectriques sont affectées par l'enrobé de polydopamine : pour une même teneur de charge, les matériaux renforcés à l'AO vierge ont des valeurs de permittivités et donc de $\tan\delta$ inférieures à celles des matériaux renforcés à l'AO* surtout à des fréquences faibles ; tandis que pour un même type de charge, les valeurs de permittivités et de $\tan\delta$ augmentent relativement avec la teneur de la charge considérée.

Ces résultats indiquent bien que la teneur de la charge introduite dans une matrice polymérique pourrait ne pas être le seul paramètre qui expliquerait l'évolution des

propriétés diélectriques. Ceci est encore plus vrai lorsque la composition du matériau implique l'utilisation de renforts complexes (charges modifiées chimiquement) et/ou de l'incorporation de plusieurs types de charges qui interagissent relativement, soit entre elles, soit avec la matrice polymère. Cet aspect sera abordé dans le chapitre 6.

1.8 Phénomènes de dispersion dans les composites hybrides à matrices polymères

La dispersion est un facteur majeur qui impacte les performances des composites binaires classiques et même celles des composites hybrides ternaires. Comme évoqué précédemment, une bonne adhésion entre la matrice polymère et les charges renforçantes crée un effet synergique ; ce qui conduit à une amélioration des propriétés du matériau composite.

Tableau 4

Techniques de mélangeage et de mise en forme des matériaux polymères
Manral et al. (2021).

Techniques de mélangeage	Techniques de mise en forme
Voie dissoute ou "Casting"	Thermoformage (ou thermocompression)
Voie fondue ou Extrusion	Casting
	Injection
	Impression 3D

Les techniques de mélangeage et de mise en forme utilisées pour produire les composites ont un impact déterminant sur l'état de dispersion final des charges. Le **Tableau 4** présente les techniques de mélangeage et de mise en forme rencontrées dans littérature.

1.8.1 Techniques de mélangeage : la méthode "casting"

La méthode "casting" est utilisée pour désigner à la fois la technique de mélange et même de mise en forme. Le mélangeage des ingrédients d'un matériau composite par la voie "casting" consiste, soit dissoudre d'abord la matrice polymère dans un solvant organique approprié et à rajouter la charge renforçante ensuite ; soit à placer

directement les deux ingrédients dans le réacteur. La technique utilise la force rotative d'un agitateur mécanique pour forcer les macromolécules du polymère thermoplastique à se dissoudre complètement et les charges à se disperser optimalement sous l'action ou non d'un sonicateur (la sonication aide à briser les forces d'attraction inter-charges afin d'optimiser leur dispersion). Le "casting" est très utilisé dans l'industrie pharmaceutique où l'on travaille à l'échelle moléculaire voire atomique et sur des principes actifs très coûteux. Dans la recherche, le "casting" est utilisé généralement lors des études préliminaires pour travailler sur des petites quantités de matières afin de déterminer les proportions exactes des ingrédients à mélanger pour obtenir les formulations souhaitées.

Malheureusement, l'effet de dispersion est très limité avec la méthode "casting". De plus, l'usage de la technique "casting" pose de sérieux problèmes à cause du solvant organique qui ne s'évapore pas totalement lors de la mise en forme du film plastique. Lin et al. (2011) ont utilisé le "casting" pour mélanger et mettre en forme des films composites à base de PLA et des charges CNCs fonctionnalisées. Il faut noter que ces fibres nanométriques sont couteuses et très difficiles à manipuler ; raison pour laquelle elles sont utilisées à des pourcentages ne dépassant pas les 10 wt.%. Leurs travaux ont montré que les films composites contenaient des traces résiduelles de CH_3Cl . Ces traces de solvant avaient pour effet de diminuer la première T_g du PLA dans les composites. Le "casting" n'est pas rentable quand l'on veut travailler sur de grandes quantités de matières ; car le solvant est non seulement coûteux et difficile à évaporer, mais il est aussi dangereux pour la santé humaine si on ne le manipule pas dans les conditions recommandées de sécurité. C'est la raison pour laquelle l'extrusion est très souvent utilisée comme technique de mélangeage des matériaux polymères.

1.8.2 Techniques de mélangeage : la méthode extrusion

L'extrusion est une technique de mélangeage par la voie fondue. Cette méthode est la plus utilisée pour préparer des composites à base de polymères thermoplastiques. Elle

est réputée comme étant moins dispendieuse, rapide, écologique et relativement sécuritaire car la personne qui manipule doit toujours faire attention aux surfaces de l'extrudeuse qui sont très chauffantes. Bien plus, l'extrusion permet de préparer des mélanges composites hétérogènes où les charges sont uniformément dispersées. Toutefois, la méthode extrusion est aussi sujette à quelques défis. Entre autres, elle implique de déterminer des conditions optimales de mélangeage, c'est-à-dire trouver la ou les bonnes températures avec lesquelles l'on va travailler et la vitesse des vis de l'extrudeuse (la vitesse de vis influence le temps de résidence de la matière dans la filière de l'extrudeuse). L'intérêt de l'extrusion repose en partie sur les forces de cisaillement des vis du banc d'extrusion (Manral et al., 2021; Pickering et al., 2016). Ces forces permettent d'optimiser la dispersion des charges et par conséquent d'élaborer des mélanges aux performances optimisées.

Dans la pratique, les ingrédients à mélanger sont d'abord thermo-analysés au calorimètre à balayage différentiel et au banc thermogravimétrique. Ces deux techniques de caractérisation permettent de déterminer les températures critiques telles que les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_m), de cristallisation (T_c) et de dégradation (T_d). La connaissance de ces paramètres permet de choisir le bon profil de températures à fixer dans les différentes chambres de la filière du banc d'extrusion (voir **Figure 7**). Dans le contexte d'élaboration d'un matériau composite, il faut toujours travailler au-dessus de la T_m de la matrice polymère thermoplastique afin de fondre tous ses cristaux. En effet, il faut se tenir à environ 5°C au-dessus de la T_m afin d'effacer les histoires structurale et thermique de la matrice. De plus, il faut s'assurer que l'on extrude bien en-deçà de la T_d afin de ne pas dégrader les ingrédients. C'est là tout le défi car, il arrive souvent que certains ingrédients présentent des T_m et des T_d très proches (Mazur et al., 2022). Dans le cas des composites ternaires à matrices hybrides, il peut arriver que les polymères qui constituent la co-matrice aient des T_m plus ou moins éloignées l'une de l'autre ou que l'une des T_m d'un thermoplastique soit très proche de la température de début de dégradation de la charge renforçante. Dans

ces cas, il arrive alors que l'on utilise la méthode "casting" en lieu et place de la méthode extrusion ou que l'on change les ingrédients (Pickering et al., 2016). La méthode extrusion est certes très efficace, mais elle n'est pas simple à mettre en œuvre. Elle implique de prévoir plusieurs paramètres en amont afin de produire le meilleur mélange possible.

1.8.3 Techniques de mise en forme : le moulage par thermocompression

Le moulage par thermocompression est un procédé qui permet de concevoir des formes de composites polymères. Cette technique de mise en forme est très populaire à cause de sa simplicité. Elle est très sollicitée pour concevoir des composites polymères à fibres longues, mais aussi à fibres courtes. Ici, l'élaboration des échantillons de matériaux composites est faite en combinant la pression et la température. Des systèmes pneumatiques et hydrauliques sont utilisés pour appliquer une pression uniforme sur la matière préalablement placée dans la thermopresse. La température des plaques chauffantes est ajustée au-dessus de la plus grande T_m (si la matrice est constituée de plusieurs polymères) à l'aide d'un système à induction intégré.

Le moulage par thermocompression nécessite de déterminer les valeurs optimisées ou recommandées de paramètres tels que le temps et la température de fonte des granulés de composites, ainsi que le temps, la pression et la température de maintien (Manral et al., 2021; Pickering et al., 2016). Ces trois paramètres (la température, la pression et le temps) sont très déterminants pour la fabrication des échantillons via le procédé de thermocompression. Au cours du procédé, la température et la pression doivent être maintenues pendant un certain temps afin d'obtenir de meilleures propriétés. Il donc est important de les optimiser en fonction des caractéristiques des ingrédients utilisés.

Par exemple, une température bien ajustée permet d'avoir une bonne viscosité et donc une bonne mouillabilité renfort/matrice ; ce qui permet de produire des matériaux composites sans défauts et donc des propriétés finales satisfaisantes. Par contre, une

température mal ajustée génère une fluidité faible ; ce qui conduit à la formation des bulles d'air, c'est-à-dire au développement des défauts à l'intérieur des matériaux.

La pression de moulage s'est également avérée être un facteur optimal dans le procédé de moulage par thermocompression. Une pression optimisée est nécessaire pour favoriser les interactions entre ingrédients, c'est-à-dire une bonne adhésion interfaciale fibre-matrice, en compressant la matrice polymère fondue sur les surfaces des charges renforçantes ou pour éliminer tous les gaz piégés pendant le remplissage du moule. La pression permet donc de pallier le déficit de température. Toutefois, l'on peut être tenté d'appliquer une haute pression afin d'éliminer toutes les bulles d'air. Cette approche n'est pas recommandée parce qu'elle pourrait endommager la thermopresse hydraulique.

Le temps de résidence de la matière entre les plaques chauffantes est très important. En fait, en jouant sur ce temps, on peut permettre à la matière de cristalliser (surtout si on la laisse refroidir progressivement depuis l'état fondu). Cette approche permet de développer composites polymères avec des taux de cristallinité différents, et donc des matériaux avec des propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques différents. Il pourrait aussi arriver que la matière puisse se dégrader dans le moule si le temps de résidence est très long ; ce qu'il faut éviter.

1.8.4 Techniques de mise en forme : le moulage par injection

Le moulage par injection est un procédé très adapté à la fabrication de composites à charges courtes (micrométriques ou nanométriques). La méthode n'est pas recommandée pour des composites à fibres longues (millimétriques) parce que ces dernières ont tendance à boucher l'orifice de l'injecteur. Comme dans le cas du procédé thermocompression, les paramètres du moulage par injection doivent aussi être optimisés. Il s'agit de la température de l'injecteur, la pression d'injection, la vitesse d'injection, le débit du liquide de refroidissement, la pression et le temps de maintien, le temps de refroidissement (Faruk et al., 2012 ; Faruk and Sain, 2013). L'optimisation

expérimentale des paramètres du procédé injection est un processus qui exige beaucoup de temps et de patience ; car il nécessite plusieurs essais afin de déterminer les bons paramètres.

La température du cylindre de l'injecteur est l'un des paramètres le plus simple à fixer. Zhang et al. (2020) ont utilisés un banc d'injection contenant quatre différentes zones de transition dans la chambre d'injection. Cette température a été incrémentée progressivement suivant un pas de 10°C. Généralement, les recettes à injecter sont introduites dans la chambre à une température proche de la grande T_m de la matrice polymère. La matière est ramollie et déplacée à une vitesse constante à l'aide de la vis du cylindre vers l'orifice de l'injecteur où la température est la plus élevée. La température plus élevée dans la zone de dosage réduit la viscosité du polymère fondu de sorte qu'il peut facilement s'écouler dans la buse du moule. Ici, la pression d'injection joue un rôle très important. Elle peut permettre de compenser les effets indésirables de la température du cylindre en facilitant l'injection des mélanges composites dans le cas des polymères comme le PLLA qui est très compliqué à injecter.

Une vitesse de vis élevée peut entraîner une mauvaise homogénéité des mélanges ou une fusion incorrecte de la matrice polymère. Ceci peut alors bloquer l'orifice de l'injecteur voire dégrader la matière bloquée dans le cylindre. D'autre part, une faible vitesse de vis peut augmenter le temps de résidence la matière dans le cylindre, ce qui peut dégrader le mélange.

La température du moule d'injection est l'un des paramètres importants pour l'élaboration des matériaux composites injectés. En fait, cette température permet de prévoir la qualité des éprouvettes injectées, c'est-à-dire, d'éviter le développement des bulles d'air, de faciliter le remplissage du moule et le démoulage des éprouvettes de composites. Bien plus, en faisant varier cette température, on peut imposer une structure finale dans le matériau injecté. La **Figure 27b** montre que la T_C du PBS varie avec la teneur de la charge renforçante lorsque le matériau polymère est refroidi à partir

de son état fondu. En observant la **Figure 27b**, l'on voit que si le composite ternaire PBS/MCC₅₀/NFC₅₀ est injecté dans un moule dont la température est préalablement fixée à 100°C, ce composite n'aura pas le temps de cristalliser. Cependant, s'il est injecté dans un moule thermostaté à 70°C, son thermogramme DSC indique que le composite aura le temps de cristalliser. C'est ici que le temps et la pression de maintien interviennent. En modulant ces deux paramètres, on peut optimiser le temps de cristallisation du mélange ; ce qui permettra d'obtenir de meilleures propriétés thermomécaniques.

L'impression 3D et le "casting" n'ont pas été utilisés dans ce travail. Ces deux procédés de mise en forme ne seront donc pas décrits ici.

1.9 Applications électroniques des biocomposites polymères hybrides

Les gadgets électroniques, autrefois produits à partir de matériaux métalliques, sont de plus en plus fabriqués à l'aide de matières plastiques aujourd'hui. Ceci est dû en grande partie à une forte concurrence économique dans le contexte actuel où le développement des produits connectés ne cesse d'émerger. La **Figure 30** montre l'évolution du nombre de publications faites sur les emballages électroniques par année (**Figure 30a**) et sur les composites polymères hybrides pour les applications diélectriques (**Figure 30b**).

La **Figure 30a** indique une augmentation de l'intérêt de la recherche sur les emballages électroniques avec un pic de 942 publications à l'horizon 2010. On note une chute des activités de recherche après l'année 2010 et une constance du nombre de travaux à environ 500 publications jusqu'à ce jour. Cette diminution des tendances de recherche révèle que le marché des emballages électroniques est le résultat des dynamiques politiques et/ou économiques. Les activités scientifiques de recherche et de développement prochaines sur les emballages électroniques devraient grandir dans les années à venir d'où la nécessité de ce travail.

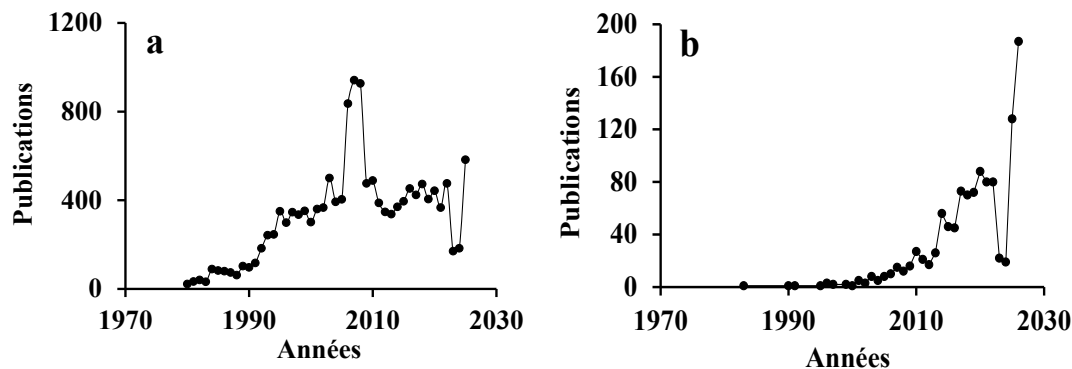


Figure 30

Nombre de publications en fonction de l'année : a. Electronic packagings, b. Dielectric hybrid polymer composites (*Scopus*).

Il est important de mentionner que très peu de travaux (16 publications) ont été répertoriés entre 2013 et 2025 sur la plateforme *Scopus* concernant les emballages électroniques biosourcées (Biobased electronic packagings). Il est donc nécessaire d'augmenter les connaissances sur cet axe de recherche qui est d'actualité.

L'étude bibliométrique a été réalisée sur la plateforme *Scopus* en utilisant le groupe de mots "Dielectric Hybrid Polymer Composites". Le choix de ces mots s'appuie sur le fait que les matériaux polymères utilisés dans les applications électroniques doivent avoir des propriétés diélectriques similaires à celles de la matrice polymère vierge. Une analyse de la **Figure 30b** montre que, avec moins de 200 publications en 2024, très peu de travaux sont réalisés sur cet axe de recherche. Toutefois, la **Figure 30b** indique une croissance exponentielle de l'évolution de travaux publiés sur le sujet. Les résultats de l'étude bibliométrique montrent aussi que la majorité de charges utilisées en mélange avec les matrices polymères sont de nature inorganique ou d'origine artificielle. L'utilisation de mélange de charges biosourcées comme le CA et/ou les fibres de bois (en général) ou de fibres MCC (en particulier) est un point majeur qui peut justifier l'intérêt de ce travail de recherche.

1.10 Objectif de l'étude

Ce travail de recherche consiste à élaborer, à caractériser et à étudier les relations structure-propriétés des matériaux composites à matrices polymères hybrides pour des applications potentielles dans la fabrication de supports bioplastiques rigides des gadgets électroniques. Ces derniers seront fabriqués à base d'acétate de cellulose (CA) en mélange avec des biopolyesters ductiles – en l'occurrence, le polybutylène succinate (PBS) ou le polybutylène adipate-co-terephthalate (PBAT) – renforcés par de fortes teneurs en fibres de cellulose microcristalline (MCC). L'intérêt pour ces ingrédients résulte en partie du fait que, pris individuellement, ils sont compostables et donc entièrement biodégradables dans les conditions standards indiquées.

1.11 Objectifs spécifiques et hypothèses de recherche

Des objectifs spécifiques ont été développés afin de répondre à l'objectif général. Ils ont été traités pendant trois campagnes d'études sur la base d'hypothèses de recherche qui ont été vérifiées.

1.11.1 Campagne 1

La première campagne consiste à étudier les relations structure-propriétés d'un composite hybride biosourcé à base de polybutylène succinate (PBS). Les objectifs spécifiques et les hypothèses associées sont les suivantes :

Objectif spécifique 1 : étudier l'effet de la combinaison des ingrédients (CA, MCC et PBS) sur l'évolution des microstructures et les propriétés thermiques, mécaniques et calorimétriques du composite hybride ternaire (PBS/CA/MCC) et les mélanges polymères binaires dérivés (PBS/CA et PBS/MCC).

Hypothèse associée : le CA peut agir comme un agent de couplage biosourcé pour optimiser les interactions à l'interface entre les fibres MCC et le PBS, pour réduire le développement des défauts de structure (pores et cavités) dans l'hybride ternaire PBS/CA/MCC et pour augmenter les valeurs de ses propriétés physico-chimiques.

Objectif spécifique 2 : étudier l'effet de la température du moule de l'injecteur sur l'évolution de la structure cristalline des matériaux à base de PBS et l'impact sur les valeurs de ses propriétés thermiques, mécaniques et calorimétriques.

Hypothèse associée : le PBS est capable de cristalliser lorsqu'il est refroidi depuis son état fondu (180°C). De ce fait, en fixant la température du moule de l'injecteur autour de la température de cristallisation du PBS ($T_C = \sim 75^{\circ}\text{C}$) et en injectant les matériaux PBS fondus dans les moules ainsi préchauffés, il est possible d'obtenir plusieurs grades d'échantillons avec des taux de cristallisation différents et donc des propriétés mécaniques, thermiques et calorimétriques différentes.

1.11.2 Campagne 2

La deuxième campagne consiste à étudier la fonctionnalité du CA comme agent de couplage dans le composite à matrice hybride ternaire PBS/CA/MCC et proposer une configuration moléculaire des différents constituant de l'hybride. Ici, la stratégie est de comprendre le comportement des ingrédients de l'hybride PBS/CA/MCC dans des milieux immergés. Les objectifs spécifiques et les hypothèses associées sont les suivantes :

Objectif spécifique 3 : étudier les cinétiques d'absorption d'eau de l'hybride afin de déterminer et comparer les valeurs des pourcentages d'absorption d'eau (**WAP**), la nature de la diffusion **n** et les coefficients de diffusivité **D** du PBS vierge (n-PBS), des mélanges binaires (PBS/CA, PBS/MCC), et du PBS/CA/MCC ;

Hypothèse associée : les fibres de cellulose sont généralement connues comme la phase des matériaux biocomposites qui accélère la capacité de ces derniers à absorber les molécules d'eau contenues dans l'humidité de l'air. Ceci est attribué à la présence de nombreuses fonctions hydroxyles sur les macromolécules des fibres MCC. En utilisant l'acétate de cellulose comme agent de couplage entre les fibres MCC et le

PBS, la cinétique d'absorption d'eau de l'hybride pourrait diminuer par rapport à la cinétique d'absorption d'eau du binaire PBS/MCC.

Objectif spécifique 4 : étudier les cinétiques de cristallisation de l'hybride ternaire PBS/CA/MCC afin de déterminer et comparer les valeurs des paramètres Avrami tels que l'exposant d'Avrami n , la constante de cristallisation k et la demi-vie de cristallisation $t_{0.5}$ du n-PBS, des mélanges binaires (PBS/CA, PBS/MCC), et du PBS/CA/MCC.

Hypothèse associée : dans le composite PBS/MCC, les fibres MCC augmentent la cinétique de cristallisation du PBS comparément au n-PBS; tandis que l'acétate de cellulose diminue cette cinétique. Dans le PBS/CA/MCC, le CA restreint l'effet nucléant des fibres MCC en diminuant le taux de cristallisation (χ_c) du PBS dans l'hybride; c'est-à-dire en augmentant la valeur de la demi-vie de cristallisation $t_{0.5}$ comparément au PBS/MCC. De ce fait, le PBS/CA/MCC pourrait avoir des valeurs de paramètres Avrami proches ou similaires à celles du mélange PBS/CA; ce qui permettrait de mieux comprendre l'effet nucléant des fibres MCC sur le PBS.

Objectif spécifique 5 : étudier les cinétiques de dégradation thermique de l'hybride PBS/CA/MCC afin de déterminer et comparer les valeurs des énergies d'activation (E_a) du n-PBS, des mélanges binaires (PBS/CA, PBS/MCC), et du PBS/CA/MCC.

Hypothèse associée : le CA qui forme une couche co-continue entre les fibres MCC et le PBS, a une stabilité thermique plus élevée que ces dernières. De ce fait, le PBS et les fibres MCC de l'hybride pourraient avoir des valeurs d'énergies d'activation ($E_{a,1}$, $E_{a,2}$) supérieures à celles du PBS et des fibres MCC dans le binaire PBS/MCC. Ceci pourrait bien confirmer la présence d'une couche de CA sur les fibres MCC dans le PBS/CA/MCC.

1.11.3 Campagne 3

La troisième campagne consiste à étudier les relations structure-propriétés dans les composites hybrides à base de PBAT (PBAT/CA/MCC_x) en faisant un focus sur l'effet de la teneur (x) en fibres MCC et la fonctionnalité de CA comme agent d'enrobage dans les composites à matrice hybride ternaire PBAT/CA/MCC_x et proposer une stéréo-organisation moléculaire des différents ingrédients dans les hybrides. Les objectifs spécifiques et les hypothèses associées sont les suivantes :

Objectif spécifique 6 : préparer les hybrides PBAT/CA/MCC_x, mettre en évidence l'enrobé de CA sur les fibres MCC dans les composites à base de PBAT et proposer une stéréo-organisation des ingrédients (CA, MCC, PBAT) dans les hybrides en déterminant la nature des interactions entre les différents constituants des mélanges hybrides et leurs évolutions en fonction de la teneur en fibres MCC.

Hypothèse associée : l'acétate de cellulose enrobe les fibres MCC dans tous les composites hybrides PBAT/CA/MCC_x. Cet enrobé bloque les fonctions hydroxyles des fibres MCC via des ponts hydroxyles; ce qui affecte les propriétés physico-chimiques.

Objectif spécifique 7 : étudier les influences de l'enrobé de CA et de la teneur en fibres MCC sur la microstructure des matériaux biocomposites hybrides à base de PBAT et mesurer leurs propriétés morpho-diélectriques et thermo-mécaniques;

Hypothèse associée : la dispersion uniforme de CA et des fibres MCC dans la matrice polymère PBAT modifie la structure interne du PBAT, ce qui augmente la porosité des hybrides et modifie les propriétés diélectriques, thermiques, mécaniques, rhéologiques et calorimétriques des matériaux PBAT en fonction de la teneur en fibres MCC.

L'un des aspects originaux de ce travail de thèse repose sur l'utilisation du CA – plus précisément le diacétate de cellulose avec un DS de 2.45 – comme agent de couplage et/ou d'enrobage hybride pour favoriser de meilleures interactions à l'interface entre les fibres MCC et les biopolyesters (PBS et PBAT). Les surfaces des fibres MCC (ou

de cellulose en général) sont dotées d'un nombre élevé de fonctions HO – qui leur confère un caractère hydrophile. Ce caractère limite leur mouillabilité optimale par ces biopolyesters qui sont relativement hydrophobes. L'usage du CA pourrait aider à augmenter la cohésion des matériaux composites hybrides (Biopolyester/CA/MCC) produits afin d'ajuster leurs performances physico-chimiques, morpho-diélectriques, mécaniques, thermogravimétriques et calorimétriques.

1.12 Conclusions

L'état de l'art sur les composites hybrides à matrices polymères a permis de présenter deux types de matériaux : les composites à matrices hybrides et les composites à charges hybrides. Contrairement aux composites binaires classiques, l'addition d'une matrice thermoplastique supplémentaire ou d'une charge renforçante complémentaire dans les matériaux composites hybrides augmente la complexité de l'analyse des données morphologique, physico-chimique, thermique, mécanique et diélectrique.

Dans le cas des composites où l'une des matrices est un polyester et où l'une des charges est d'origine lignocellulosique, il se pose des problèmes de dispersion des ingrédients dans le mélange, des compétitions dans les interactions de la charge avec l'un des polymères de la co-matrice et donc la localisation préférentielle des charges lignocellulosiques dans un des polymères de la co-matrice. C'est le cas des composites à matrices hybrides qui feront l'objet de cette étude.

Un effort particulier sera donc réalisé sur la manipulation de l'acétate de cellulose (CA). Il sera question de le faire fondre avec l'un des biopolyesters utilisés dans ce travail de thèse, en l'occurrence le PBS et le PBAT. Le mélangeage des ingrédients sera réalisé par la méthode extrusion et la mise en forme sera faite par les procédés thermocompression et injection.

La suite du manuscrit présente les études préliminaires, les recettes retenues pour la suite de l'étude et les principaux résultats obtenus.

1.13 Bilan de la revue de la littérature

Les performances thermiques, mécaniques et morpho-diélectriques des matériaux composites binaires ne répondent pas toujours aux attentes techniques souhaitées dans les applications d'emballage rigide et électronique. L'ajout d'autres substances est souvent utilisé pour pallier ces difficultés et augmenter les performances mentionnées ci-dessus : on parle alors de matériau composite hybride.

La revue de la bibliographique a permis de situer le contexte de l'étude, les problématiques sociale et scientifique, l'objectif général, les objectifs spécifiques et les différentes hypothèses d'étude. Jusqu'à date, les défis d'adhésion interfaciale entre les matrices thermoplastiques "hydrophobes" et les fibres naturelles hydrophiles ont été adressés via des traitements de greffage chimique ou via des traitements physico-chimiques (utilisation d'agents de couplage) ou plasma-chimiques. Ici, le CA (précisément le diacétate de cellulose, $DS = 2.2 - 2.8$) est proposé pour la première fois comme un agent de couplage biosourcé. L'effet hybride d'agent de couplage de l'acétate de cellulose est facilité par la double présence des fonctions hydroxyles et acétates dans ses macromolécules. L'acétate de cellulose se comporte donc comme une entité chimique "amphiphile" dont l'efficacité de couplage dépend en grande partie des structures chimiques des autres matériaux avec lesquels il est mélangé.

La présence exclusive des fonctions hydroxyles dans les macromolécules des fibres MCC et l'existence de lamelles cristallines dans la structure de la MCC fait de ce matériau biosourcé un produit intéressant pour le rôle d'élément renfort dans les mélanges composites. Le PBS et le PBAT sont des biopolyesters ductiles qui contiennent des fonctions acétates et même des fonctions hydroxyles (cas du PBS). Ils peuvent agir comme des agents pseudo-plastifiants pour l'acétate de cellulose. Toutefois, cet acétate de cellulose doit être totalement fondu avec les biopolyesters. Le PLA est très rigide à température ambiante et n'a donc pas été choisi. Quant au

polycaprolactone (PCL), bien que ductile, il n'a pas été choisi parce que sa T_m (60°C) est très faible.

2. MATERIELS, MÉTHODES ET ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

2.1 *Introduction*

Ce chapitre présente les caractéristiques physiques et chimiques des différents ingrédients utilisés dans cette étude. Le protocole de sélection et de stockage des matériaux est montré. Les tests préliminaires sont expliqués et les choix des formulations à étudier sont détaillés en fonction des objectifs spécifiques à atteindre. Tous les ingrédients ont été caractérisés tel que reçus afin d'avoir une première idée des propriétés des matériaux qui ont été livrés. Quelques résultats préliminaires sont présentés ici.

Les essais de caractérisation n'ont pas été détaillés dans ce chapitre. La partie "**Résultats et discussions**" a été rédigée sous la forme d'articles. De ce fait, les sections "**Experimental Section**" des **chapitres 3, 4, 5 et 6** expliquent les protocoles de préparation des matériaux ; les tests de caractérisations physico-chimiques et microstructuraux (FT-IR, DRIFT) ; l'observation par microscopie électronique à balayage de l'état de dispersion des ingrédients dans les matériaux ; les cycles de chauffe, de refroidissement (et leurs vitesses respectives) et les isothermes ; les phénomènes endothermiques (transition vitreuse, fusion, etc.) et exothermiques (cristallisation) ; les plages de températures de cristallisation et de fusion, ainsi que leurs enthalpies respectives ; les taux de cristallinité induits par cristallisation thermique ; les mesures rhéologiques et les essais mécaniques statiques en mode traction et flexion. Pour chaque matériau et chaque test, trois à cinq répliques ont été réalisés. Des analyses statistiques ont été réalisées, les valeurs moyennes et les erreurs statistiques (écarts moyens) ont été déterminées.

2.2 *Choix des matériaux*

La sélection des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude est basée sur les facteurs suivants :

- la disponibilité de la ressource ;

- un faible coût car l'étudiant dispose d'un financement limité pour ses travaux de laboratoire ;
- une accessibilité *facile* ;
- les caractéristiques intrinsèques de ces différents matériaux.

Au début du travail de thèse, il était question de proposer des matériaux biosourcés nouveaux entièrement fabriqués à partir de ressources renouvelables disponibles. Il était donc important de choisir des ressources comme les fibres de bois qui sont très abondantes dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue. Celles-ci n'ont pas été sélectionnées parce qu'elles contiennent des matières extractibles, entre autres. Ces dernières sont de petites molécules – comparément aux macromolécules – réputées préjudiciables à l'adhésion interfaciale fibres/matrice polymère dans les matériaux composites (Akter et al., 2024 ; Frollini et al, 2013 ; Quiroga et al., 2016). Le choix a plutôt été porté sur les fibres MCC qui sont disponibles au Laboratoire des Biomatériaux. Il est aussi important de préciser que plusieurs travaux de recherche, portant sur la MCC, ont déjà été réalisés dans l'équipe de recherche. D'ailleurs, le laboratoire possède une réserve importante de fibres MCC. La MCC est un biopolymère naturel semi-cristallin (Xiang et al., 2016). Grâce cette structure particulière, elle peut apporter un effet nucléant et un impact positif de résistance et de rigidité mécaniques dans les mélanges composites polymères (Battista and Smith, 1962 ; Xiang et al., 2016). C'est donc sur la base des arguments susmentionnés que les fibres MCC ont été choisies.

Les recherches bibliographiques ont permis de comprendre que le diacétate de cellulose (CA) est un matériau très peu utilisé dans les formulations des matériaux composites. Comme signalé précédemment, le CA peut être synthétisé à partir de la cellulose. Les propriétés et les applications de ce polymère biosourcé dépendent de son degré d'acétylation. Dans le cadre de ce travail, le CA a été choisi parce qu'il peut être utilisé comme matrice polymère à l'état fondu sans que ses propriétés soient altérées. De plus,

les macromolécules du CA contiennent des fonctions acétyles hydrophobes et des fonctions hydroxyles hydrophiles résiduelles. Grâce à ce caractère "amphiphile", le mélange de l'acétate de cellulose avec les fibers MCC pourrait aider à produire un biocomposite dont les ingrédients ont une bonne adhésion interfaciale du fait de la formation des interactions physiques de type ponts H. Malheureusement, les travaux préliminaires réalisés en solution dans le chloroforme (CHCl_3) ont permis de constater que le mélange CA/MCC était très fragile. Le mélange constitué exclusivement de ces deux produits formait un produit très friable au toucher. De ce fait, l'on a compris que le CA fondu ne pouvait pas être utilisé en l'état. Il fallait rajouter au mélange binaire précédant une autre substance capable d'améliorer la cohésion. **Il faut bien rappeler que le CA utilisé dans la cadre de ce travail est dans un état fondu.**

Le PBS et le PBAT ont des T_m similaires comprise entre $100^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$. Comme dit plus haut, celles-ci sont très éloignées de la T_m du PCL qui est de 60°C . C'est la raison pour laquelle le PCL n'a pas été choisi. Une étude comparative entre ces deux polymères pourra donc être faite sur leur comportement en milieu hybride.

2.3 Choix des formulations étudiées

Les formulations étudiées dans ce travail respectaient la contrainte fondamentale des mélanges dont l'équation (**Équation 2**) est :

$$\sum_{i=n}^{i=1} x_i = 100\% \quad (2)$$

2.3.1 Mélanges à base du PBS

Au cours de la phase des essais préliminaires, les recettes qui semblaient être les plus représentatives pour les mélanges à base de PBS sont présentées dans le diagramme de phase ternaire (**Figure 31**). Ces formulations correspondent aux différents matériaux présentés dans le **Tableau 5**. L'étude de l'influence des différents ingrédients sur les performances du mélange hybride ternaire PBS/CA/MCC a permis d'adapter sa

conception afin de tirer un meilleur compromis entre les tests et la précision des résultats. Il est évident que les matériaux CA, MCC et le mélange binaire CA/MCC ne peuvent pas être formulés en utilisant la méthode de préparation présentée dans le schéma conceptuel ; car le CA ne peut fondre qu'en présence du polyester ductile agissant comme "plastifiant externe"

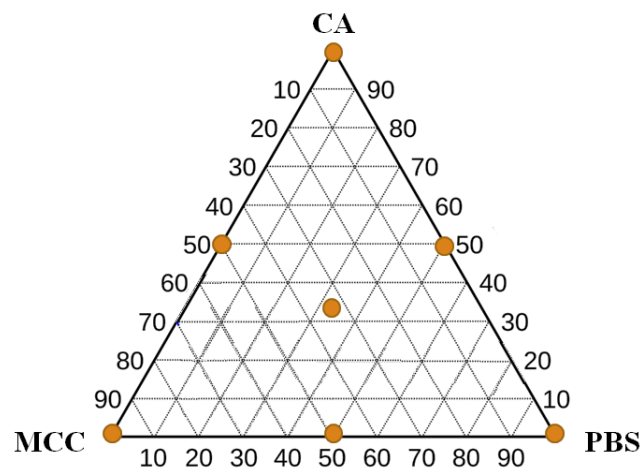


Figure 31
Compositions des proportions représentatives des matériaux à base de PBS.

Les travaux préliminaires réalisés sur les matériaux à base de PBS (n-PBS, PBS/CA, PBS/MCC, PBS/CA/MCC) du **Tableau 31** ont permis de comprendre que si 30 wt.% de CA est fondu avec le PBS vierge, le binaire (PBS/CA) extrudé résultant était très rigide. Il n'était donc pas possible d'y rajouter une grande quantité de fibres MCC pour produire l'hybride. Cependant, le composite binaire PBS/MCC a pu être extrudé facilement. Il faut mentionner que des études d'index de fluidité aurait permis de déterminer la quantité précise de CA nécessaire et même les valeurs d'indice de fluidité qui pourrait aider à anticiper la processabilité lors d'études similaires futures.

Tableau 5
Matériaux correspondants aux formulations de la Figure 31.

Matériaux	Co-matrice		Fibers	Observations
	PBS (wt.%)	CA (wt.%)	MCC (wt.%)	
n-PBS	100	-----	-----	Form. possible
n-CA	-----	100	-----	Form. impossible
n-MCC	-----	-----	100	Form. impossible
CA/MCC	-----	50	50	Form. impossible
PBS/CA	50	50	-----	Form. possible
PBS/MCC	50	-----	50	Form. possible
PBS/CA/MCC	34	33	33	Form. impossible

Après les études préliminaires, les recettes qui ont finalement été retenues sont présentées dans le dans le diagramme ternaire (**Figure 32**).

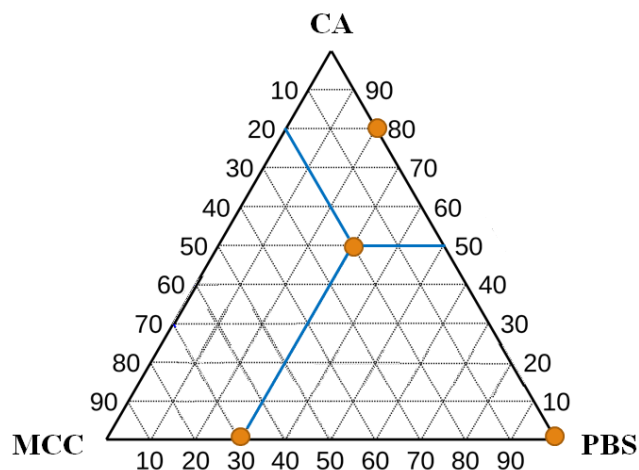


Figure 32
Compositions des formulations élaborées.

Ces formulations retenues correspondent aux matériaux présentés dans le **Tableau 6**. L'analyse des résultats morphologiques, thermiques et mécaniques de ces formulations permettent bien de répondre aux objectifs spécifiques présentés précédemment. Les matériaux préparés dans le contexte de cette thèse visaient l'utilisation de hautes teneurs des charges CA et MCC. Une teneur de 20 wt.% d'CA a donc été fixée ; d'où le choix des formulations proposées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6
Matériaux correspondants aux formulations de la Figure 32.

	Co-matrice		Fibers	Observations
	PBS (wt.%)	CA (wt.%)	MCC (wt.%)	
Matériaux				
n-PBS	100	-----	-----	Form. possible
PBS/CA	50	50	-----	Form. possible
PBS/MCC	50	-----	50	Form. possible
PBS/CA/MCC	50	20	30	Form. possible

Form. = Formulation

Les éprouvettes des matériaux produits ont été stockés à la température ambiante dans des sacs plastiques "Ziploc".

2.3.2 Mélanges à base du PBAT

Les formulations qui ont été sélectionnées pour les mélanges à base de PBAT sont présentées dans le diagramme de phase ternaire (**Figure 33**) :

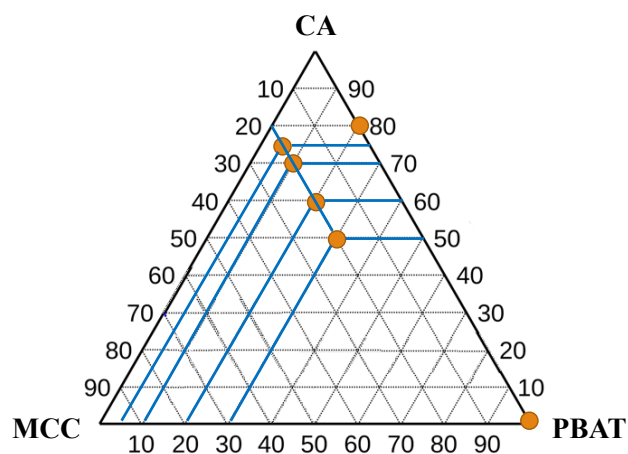


Figure 33
Compositions des formulations sélectionnées pour élaborer les matériaux à base de PBAT.

Considérant le travail réalisé sur les mélanges à base de PBS, une teneur optimale de 20 wt.% en CA a été choisie pour l'élaboration des composites hybrides à base de

PBAT. Les matériaux correspondants aux formulations de la **Figure 33** seront présentés dans le **Tableau 15** du **Chapitre 5**.

2.4 *Caractérisation des ingrédients*

Les analyses FT-IR, DSC et TGA-DTG ont été réalisés sur les ingrédients reçus des différents fournisseurs. L'idée derrière ce travail est de vérifier, à minima, la structure et l'état initial des ingrédients reçus.

Les **Figures 34(a-b)** montrent les thermogrammes des ingrédients MCC, CA, PBS et PBAT. La figure insérée dans la **Figure 34a** présente une vue agrandie de la perte de masse entre 100% et 95% dans la fenêtre de températures entre 0 et 300°C : elle révèle une perte de masse de ~4.85% et de ~0.75% pour les fibers MCC et le CA, respectivement ; tandis que les biopolyesters (PBS et PBAT) ne montrent aucune perte de masse dans la même plage de températures. La **Figure 34b** montre des épaulements – indiqués par les flèches – entre 0 et 300°C pour les fibers MCC et le CA ; ce qui correspond bien aux pertes de masse dans la **Figure 34a**. Ces observations révèlent la présence de molécules d'eau libre (humidité) dans les fibers MCC et le CA qui ont été reçus ; alors que les deux biopolyesters sont anhydres. De ce fait, une étape préalable d'étuvage était nécessaire pour les fibers MCC et le CA afin de prévenir l'hydrolyse des chaînes de polyesters au cours des mélanges dans l'extrudeuse. Il est aussi important de préciser que les polyesters sont très sensibles à toute trace d'eau (Zhang et al., 2021). Il faut aussi les sécher soigneusement avant l'étape d'extrusion.

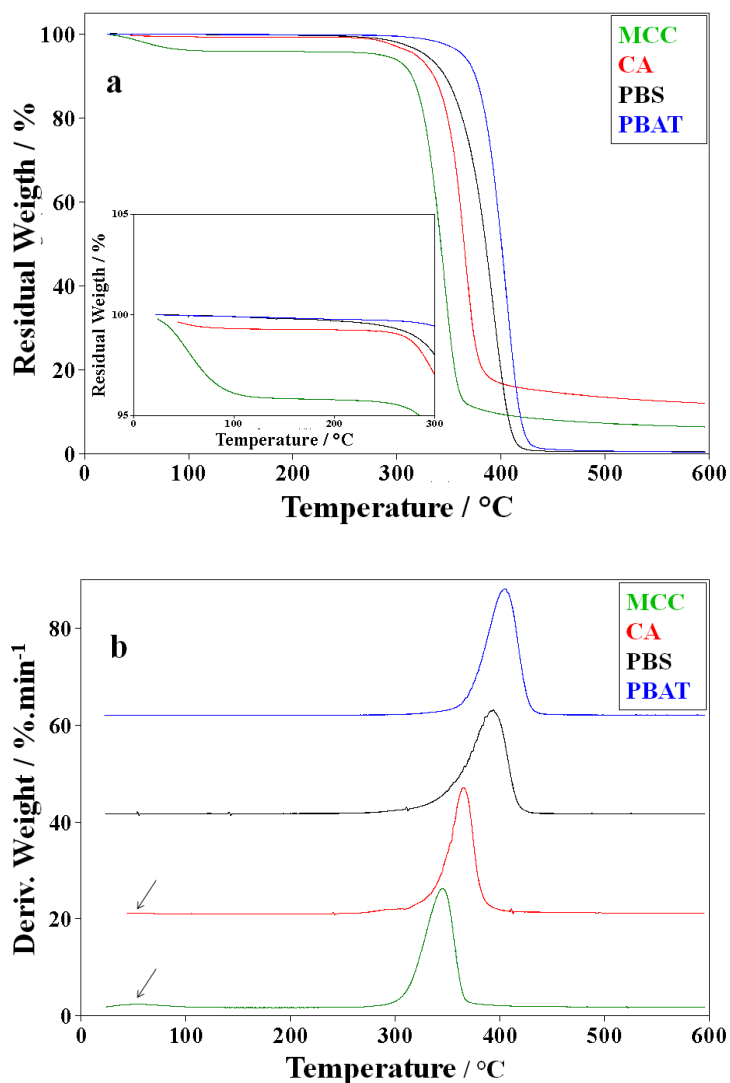


Figure 34

a. Thermogrammes TGA et b. DTG des fibers MCC, du CA, du PBS, et du PBAT.

Les analyses DSC ont été réalisées sur tous les matériaux initiaux reçus. Les courbes DSC présentées dans la **Figure 35** montrent des épaulements (indiqués par des flèches) entre 30 et 100°C pour les fibers MCC et le CA. Ces événements thermiques, qui correspondent bien à ceux observés dans les courbes DTG (**Figure 34b**), confirment le caractère hydrophile de ces deux ressources lignocellulosiques ; d'où la nécessité de les étuver avant toute utilisation.

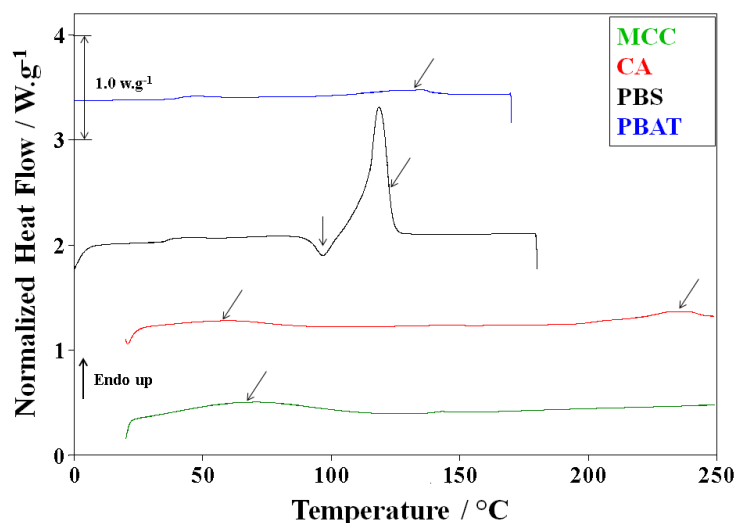


Figure 35
Thermogrammes DSC des fibres MCC, du CA, du PBS et du PBAT reçus.

Les thermogrammes DSC du CA et de la MCC montrent un épaulement (indiqués par des flèches) large entre 40 et 100°C. Cet endotherme correspond à l'évaporation des molécules d'eaux. L'endotherme entre 210 et 230°C du thermogramme du CA correspond à la fusion de ses cristaux. Le PBS et le PBAT indiquent la fusion des cristaux des biopolyesters à 115°C et 95–125°C, respectivement. Ces accidents thermiques, qui sont en accord avec les informations de la littérature et celles mentionnées dans les fiches techniques, ont confirmé la qualité des matériaux reçus et ils ont justifié le choix des températures de fusion à imposer pendant les étapes d'extrusion.

2.5 Schéma conceptuel du travail

La **Figure 36** présente le schéma conceptuel de ce travail. Elle met en évidence les différentes étapes du manuscrit de thèse relatives aux objectifs et aux hypothèses cités précédemment.

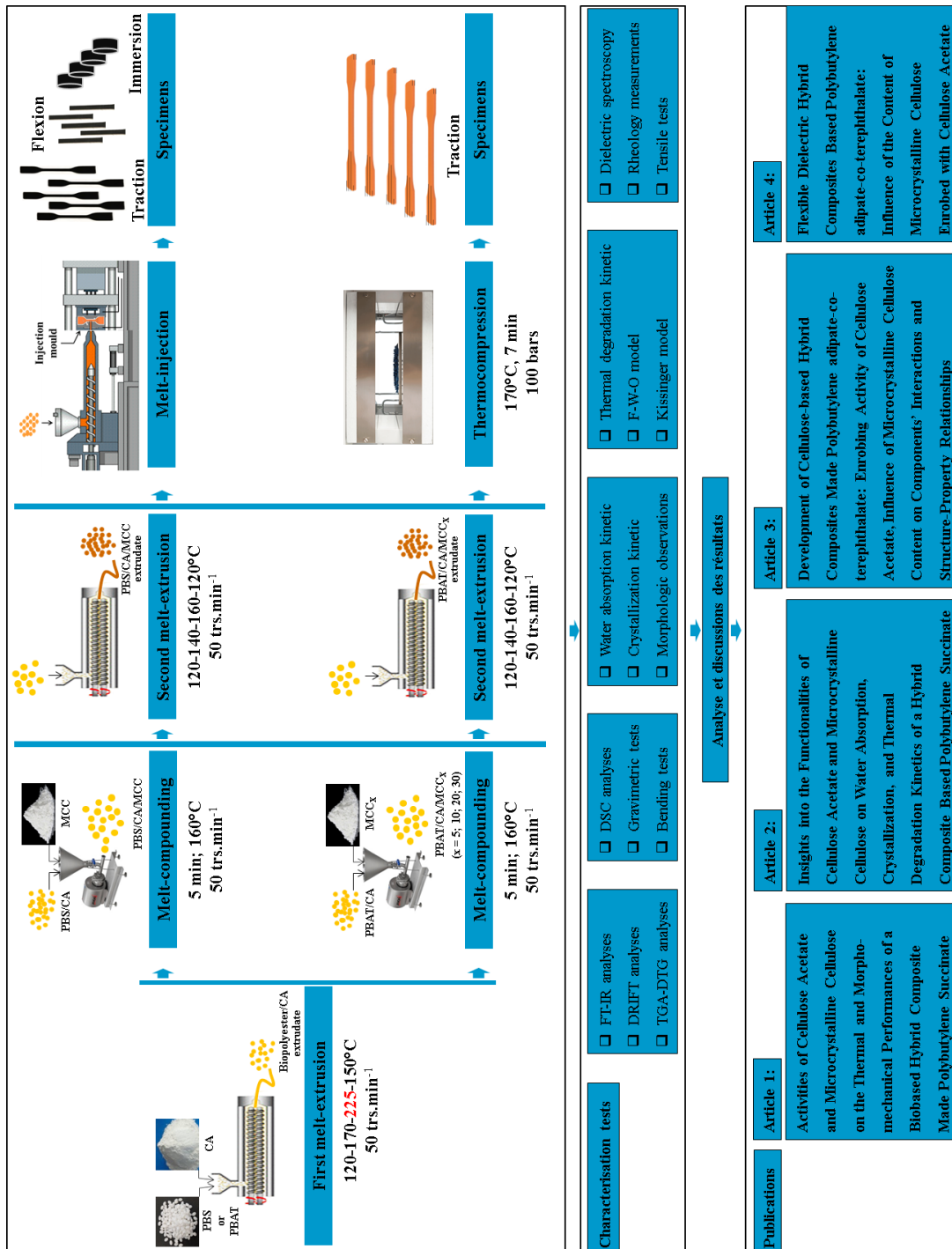


Figure 36
Schéma conceptuel du travail : préparation des mélanges composites;

caractérisation des ingrédients et des mélanges composites ; analyse des résultats obtenus, rédaction et publication des résultats.

Les analyses calorimétriques et thermogravimétriques réalisés sur ce diacétate de cellulose ont montré une proximité entre sa température de fusion (225°C) et sa température de départ (243°C) de la dégradation thermique (la **Figure 34** et la **Figure 35**). De plus, comme mentionné précédemment, les granulés du biopolyester (PBS ou PBAT) fondent à ~117°C. Il est important de préciser que de nombreuses conditions de températures ont été testées et le profil optimisé de températures 120–180–225–150°C a été choisi (Fialho e Moraes et al., 2017).

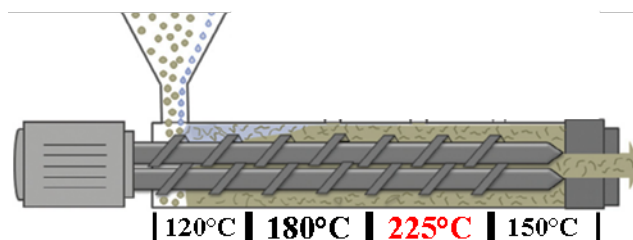


Figure 37

La ligne d'extrusion montrant les différentes sections et les températures appliquées.

Les analyses DSC ont été réalisées sur tous les matériaux initiaux reçus. Les courbes DSC présentées dans la **Figure 35** montrent des épaulements (indiqués par des flèches) entre 30 et 100°C pour les fibers MCC et le CA.

Les composites hybrides ternaires étudiés ici ont été préparés d'une manière particulière. La ligne d'extrusion utilisée dans ce travail est schématisée sur la **Figure 37**. Elle est divisée en 4 sections :

- la température de la première section a été réglée à 120°C car il a été remarqué que les granulés de PBS ou de PBAT ont commencé à fondre à cette température ; ce qui a permis de commencer à "plastifier" les particules du CA,

- la température de la deuxième section a été fixée à 180°C. À cette température, les granulés de PBS ou de PBAT sont déjà fondus et les particules de CA sont suffisamment "plastifiées". Dans cette étape, les cristallites de CA ne sont pas encore fondues;
- à 225°C, les particules de CA sont déjà fondues afin de produire la co-matrice binaire PBS/CA (ou de PBAT/CA);
- la température de la quatrième zone (150°C) a été réduite afin de récupérer le filament du matériau polymère.

Ainsi, le premier profil de température a permis de forcer les particules de CA à fondre complètement avec du PBS (ou du PBAT) en chauffant le mélange jusqu'à 225°C. À cette température, la mobilité des chaînes de PBS est très élevée ; facilitant alors la dispersion des macromolécules de CA fondues. Si le CA n'avait pas été traitée tel que décrit précédemment, il aurait agi avec les fibers MCC comme des agents renforts. Ceci n'était pas l'objectif ciblé dans cette étude: le but était de préparer un composite à matrices hybrides au lieu d'un composite à renforts hybrides.

Le deuxième profil de températures (120–140–160–120°C) a été considéré comme moins intense comparé au premier profil de températures parce que les particules du CA étaient déjà fondues. Il n'était donc pas nécessaire de conserver le premier profil de températures. Il est à noter que le deuxième profil de températures a également été optimisé. La température maximale dans cette étape est de 160°C, ce qui est plus bas que la température de début de dégradation des fibers MCC (~200°C) (Zhang et al., 2023). Cette démarche a permis d'extruder les composites sans altérer la microstructure des fibers MCC.

Il sera question de monter en température jusqu'à 225°C afin de fondre au maximum les cristaux de diacétate de cellulose. L'imposition d'une vitesse d'extrusion de 50 trs.min⁻¹ permettra de maintenir un compromis entre la fusion efficace des cristaux d'CA sans les dégrader dans la filière d'extrusion.

2.6 Conclusions et bilan sur les matériels, les méthodes utilisées et les études préliminaires

Les travaux préliminaires présentés dans ce chapitre ont permis, en fonction des objectifs spécifiques à atteindre, de choisir les matériaux et les formulations à étudier. Les analyses calorimétrique (DSC) et thermogravimétrique (TGA–DTG) ont permis de comprendre l'état initial des ingrédients qui ont été reçus. Il était satisfaisant de constater que le diacétate de cellulose choisi dans le cadre de ce travail peut effectivement fondre. Un protocole convenable a été présenté dans le schéma conceptuel de l'étude. Ce protocole prend bien en compte la nécessité de fondre les cristaux du diacétate de cellulose en même temps que ceux du PBS et du PBAT. Les techniques de caractérisation présentées ci-dessus ont permis d'analyser les matériaux (unaires, binaires et ternaires) fabriqués à base de PBS et de PBAT. Les résultats obtenus ont été dépouillés, interprétés, discutés et publiés. Ces résultats font l'objet des chapitres qui seront présentés dans la suite.

**3. INFLUENCES DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE ET DE LA
CELLULOSE MICROCRISTALLINE SUR LES PERFORMANCES
THERMIQUES ET THERMOMÉCANIQUES D'UN COMPOSITE
HYBRIDE BIOSOURCÉ À BASE DE POLYBUTYLÈNE SUCCINATE**

**ACTIVITIES OF CELLULOSE ACETATE AND MICROCRYSTALLINE
CELLULOSE ON THE THERMAL AND MORPHO-MECHANICAL
PERFORMANCE OF A BIOBASED HYBRID COMPOSITE MADE
POLYBUTYLENE SUCCINATE**

Published in **International Journal of Biological Macromolecules** 253 (2023)
126918

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126918>

Thomas Sango^{a,b}, Ahmed Koubaa^a, Mohamed Ragoubi^b, Martin Claude Ngueho
Yemele^c, Nathalie Leblanc^b.

^a Research Forest Institute (Institut de recherche sur les forêts–IRF), University of
Québec in Abitibi–Témiscamingue (UQAT), 445 Boul. de l'Université, Rouyn-
Noranda, J9X 5E4, QC, Canada

^b UniLaSalle, Unité de recherche Transformations & Agro-Ressources, VAM²IN (EA
7519 UniLaSalle-Université d'Artois), Mont Saint Aignan, France.

^c Société de Développement de la Baie-James, Direction du développement
économique, 462, 3e Rue, Bureau 10, Chibougamau G8P 1N7, QC, Canada.

Résumé

Dans cette étude, une approche durable a été utilisée pour extruder 30 wt.% de cellulose microcristalline (MCC) avec un mélange binaire miscible de poly(butylène succinate) (PBS) et 20 wt.% d'acétate de cellulose ($CA_{DS=2,45}$) afin de produire deux grades d'échantillons binaires (PBS/CA, PBS/MCC) et ternaires (PBS/CA/MCC) par injection dans un moule auparavant thermostaté à 22°C et 78°C. Les relations structures-propriétés du PBS vierge (n-PBS) et des mélanges à base de PBS ont été étudiées. Les résultats des analyses FT-IR et DRIFT montrent que le PBS, le CA et les fibres MCC étaient physiquement liés par des liaisons hydrogène. Les mesures rhéologiques et les observations microscopiques ont prouvé la présence de nouvelles configurations structurelles (enchevêtrements) et des défauts structurels (microcavités) qui n'étaient pas présents dans le n-PBS. De plus, les caractérisations DSC non-isothermiques ont prouvé que les formulations injectées à 22°C (la classe 22°C) présentaient des taux de cristallinités plus élevés que ceux des matériaux moulés à 78°C (la classe 78°C), à l'exception des échantillons PBS/MCC. Les analyses isothermiques, quant à elles, ont montré que le CA ralentissait la cinétique de cristallisation du PBS dans le mélange PBS/CA tandis que les fibres MCC avaient un effet nucléant significatif sur le mélange PBS/MCC. Les tests mécaniques ont été conformes aux observations structurelles: les modules d'Young (en mode traction et en mode flexion) ont augmenté fortement pour les deux grades de matériaux tandis que l'allongement à la rupture a diminué considérablement. Les configurations structurelles ont un effet néfaste sur les résistances maximales: les résistances maximales en mode traction ont diminué progressivement avec l'ajout des deux types de charges lignocellulosiques au PBS. Ces configurations structurelles étaient bénéfiques pour les résistances maximales en mode flexion, leurs valeurs augmentant relativement (comparativement au n-PBS) indépendamment de la classe du matériau considéré.

Mots clés : Acétate de cellulose, Biocomposites hybrides, Cellulose microcristalline, Cristallisation, Extrusion, Moulage par injection, Polybutylène succinate, Propriétés mécaniques, Propriétés thermiques.

Keywords: Cellulose Acetate, Crystallization, Extrusion, Hybrid biocomposites, Injection moulding, Mechanical properties, Microcrystalline Cellulose, Polybutylene Succinate, Thermal properties.

Abstract

In this work, a sustainable and industrially scalable approach were used to mix, by mean of twin screw extrusion, 30 wt.% of microcrystalline cellulose (MCC) with a blend of ductile polybutylene succinate (PBS) and 20 wt.% of cellulose acetate ($CA_{DS=2.45}$) in order to produce two grades of binary (PBS/CA, PBS/MCC) and ternary (PBS/CA/MCC) hybrid specimens through injection in a mould previously thermostated at 22°C and 78°C. FT-IR and DRIFT outcomes showed that PBS, CA and MCC were physically linked through hydrogen bonds. Rheological properties and SEM observations proved the presence of some new intrinsic configurations (entanglements) and structural defects (micro-voids) which were not present in n-PBS. Moreover, non-isothermal DSC characterizations proved that the formulations injected at 22°C (22°C-class) displayed crystalline degrees higher than those of materials moulded at 78°C (78°C-class), except PBS/MCC specimens. Isothermal analyses showed that CA had a hindrance effect on the crystallization of PBS/CA blend while MCC fibers had a pronounced nucleating impact on PBS/MCC mixture. Mechanical testings were in accordance with structural observations: tensile and bending Young's moduli highly increased for both material grades while the elongation at break drastically reduced. Concerning mechanical strengths, it was primarily noticed that structural configurations had a detrimental effect on stress levels since the maximum tensile strength gradually decrease when each or both lignocellulose filler is added to PBS. Regarding bending strengths, these configurations were beneficial because the stiffnesses of binary and ternary blends relatively increased (as compared to the neat) independently of the class of the material.

Keywords: Cellulose Acetate, Crystallization, Extrusion, Hybrid biocomposites, Injection moulding, Mechanical properties, Microcrystalline Cellulose, Polybutylene Succinate, Thermal properties.

3.1 *Introduction*

Plastics and plastic-based composites are versatile, indispensable, and widely used polymer materials in the current global economy (Thakur et al., 2018). They combine unrivalled functional properties with light weight and low cost compared to all known traditional materials like-ceramics, metals, and glasses (del Rey Castillo et al., 2020; Priyadarshi et al., 2022). Nowadays, nearly everyone, everywhere, every day comes into contact with polymers since they are increasingly used in many applications, especially rigid plastic packaging (Emadian et al., 2017; Priyadarshi et al., 2022). Despite the alarming risks of fossil-based plastics for the environment and climate change as denounced by politics, scientists, governments, and some non-governmental agencies, their manufacture is still largely depending of polluting fossil resources and they continue to be produced in ever-growing quantities (del Rey Castillo et al., 2020; Thakur et al., 2018; World Economic Forum, 2016; Zheng and Suh, 2019).

In the past 60 years, the production of plastics has surged from 15 million tons in 1964 to 322 million tons in 2015. In year 2015 alone, it was responsible for around 1.8 GtCO₂-eq of greenhouse gas (GES) emissions (Chamas et al., 2020; Gear et al., 2018; Geyer et al. 2017). Over 2 million tons of bio-based plastics have been produced to date, with 3 million tons expected by 2024 (Platnieks et al., 2021a). Unfortunately, given the current social, political and economic dynamics around fossil fuels, it is practically impossible to completely substitute fossil-based plastics in the short or medium time-term. Nevertheless, 100% petroleum-derived compostable polyesters – such as poly ϵ -caprolactone (PCL), polyglycolic acid (PGA), polyhydroxy valerate (PHV), polyhydroxy butyrate (PHB), polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT), and polybutylene succinate (PBS) – could be gradually replaced by substitutes. For example, in multiphase composite materials, a large amount of the biopolyester matrix is replaced by high concentrations of fillers obtained from by-products (wood chips and sawdusts) of the agroforestry industry, for an efficient and sustainable green transition (Liminana et al., 2018; Priyadarshi et al., 2022; Zhang et al., 2021).

Recent advances in polyesters have produced promising alternative plastic materials to address the growing global environmental challenges imputed to the massive accumulation of non-biodegradable synthetic plastic wastes in the nature (Platnieks et al., 2021a; Priyadarshi et al., 2022). PBS is a biopolyester that has been commercially available since 1993 (Di Lorenzo et al., 2017). This eco-friendly material is a linear aliphatic copolyester which can be chemically synthesized through either direct or even a two-steps polycondensation reaction between succinic acid (or succinic anhydride) and 1,4-butanediol in the presence of a catalyst and heat (Platnieks et al., 2021a). These monomers can be obtained from either petroleum or renewable resources, including cellulose, starch-based biomass, (wheat, corn, potatoes, etc.) and glycerol (Liminana et al., 2018). Succinic acid can be extracted from carbohydrates through fermentation with carbon dioxide consumption, which contributes to carbon sequestration, while 1,4-butanediol can be produced through hydrogenation and succinic acid reduction (Platnieks et al., 2021a; Zeinali et al., 2022). The attraction of PBS is imputed to its full compostable nature since at the end of its lifetime; it can undergo complete decomposition into its natural constituents fully assailable by microorganisms in a controlled biological soil (Di Lorenzo et al., 2017; Zeinali et al., 2022). PBS is used mainly in agriculture (padded parts, flanges), packaging, textiles, medicine, flame-retardant polymer films, and electronic appliances (Gigli et al., 2016; Liminana et al., 2018; Zhang et al., 2021).

PBS is a soft thermoplastic semi-crystalline polyester. It has a relatively high ductile character (compared to PHB, and PHV) due to its very low glass transition temperature (between -32 – -29°C), making it suitable for composite production. Depending on the preparation and/or crystallization conditions, PBS exhibits two crystalline polymorphisms: α and β polymorphs (Di Lorenzo et al., 2017; Gigli et al., 2016; Platnieks et al., 2021a). The α -crystal forms can be obtained at various crystallinity degrees when the quiescent melt of PBS is cooled. β -crystal allomorphs are produced when PBS is stretched from its amorphous state (Rafiqah et al., 2021; Gigli et al.,

2016). Although PBS exhibits good chemical resistance, easy processability, and good thermal and mechanical properties, it is not widely used due to its relatively high price compared to other conventional polymers (Muthuraj et al., 2015; Barletta et al., 2022). Furthermore, using neat PBS as the only ingredient in the production of products does not meet the end-use mechanical and thermal properties required for effective and sustainable applications (Gigli et al., 2016; Platnieks et al., 2020a; Zhang et al., 2012; Zhang et al., 2021). To address these shortcomings, the development of fully biobased hybrid composite materials opens a promising and sustainable avenue where a high fraction of pricey PBS matrix can be replaced by less expensive natural lignocellulosic reinforcing fibers such as micro-crystallized cellulose (MCC) and/or functionalized fillers like cellulose acetate (CA). These are renewable and compostable lignocellulose polymers can be obtained from wood, which is abundantly available in Canada (Muthuraj et al., 2015; Zhang et al., 2012).

Hybrid polymer composites are generally prepared either by blending two kinds of reinforcing fillers into a single matrix or by adding one type of filler to a blend of two polymer matrices (Asyraf et al., 2022). As traditional binary composites, hybrid composites are unique type of materials whose performance combines the individual properties of all its components (Gigli et al., 2016; Platnieks et al., 2021a). The outcomes of literature show that when cellulose microfibrils are used as reinforcement in PBS-based composites, thermal and mechanical properties of materials relatively evolve with the addition of fillers (Zhang et al., 2023). Nevertheless, these properties are significantly affected by the presence of internal defects in PBS-based composites like lack of adhesion between the ingredients and the presence of micro-voids (Ju et al., 2020; Liminana et al., 2018; Zhang et al., 2021; Zhang et al., 2023; Zhou et al., 2016). These shortcomings can be overcome by adding highly acetylated cellulose, which can completely intermingle with PBS through extrusion, fill-in the voids, and improve the adhesion with cellulose fibers, thereby enhancing the hybrid composite properties (Barletta et al., 2022).

Mixing PBS with other biosourced polymers, like CA, has many advantages. For example, it can increase the softenability of brittle blends, avoiding the utilization of plasticizers that can leak out during extrusion as well as migration phenomena during services, leading to potential fully compostable materials with minimal carbon-footprint (Asyraf et al., 2022; Gigli et al., 2016; Rafiqah et al., 2021). Few recent publications have examined the use of PBS to produce new biobased ternary hybrid composites with natural or functionalized organic fillers as reinforcement with blends of PBS and other polymers such as polylactic acid (PLA) without or in the presence of additives (Monika et al., 2018; Monika et al., 2019; Rafiqah et al., 2021; Vorawongsagul et al., 2021). Recent investigations (Číhal et al., 2018; Shi et al., 2018; Uesaka et al., 2000) examined the use of solvent casting to prepare PBS and cellulose triacetate (CTA) polymer blends. However, this unsustainable process is not suitable for industrial production series because the organic solvent is pollutant, carcinogenic, mutagenic, reprotoxic, and expensive. Nevertheless, the results demonstrated that PBS macromolecules and CTA chains were physically linked while the crystallinity of PBS decreased significantly with increasing CTA content, thereby influencing the thermal and mechanical properties of the resulting blends. Bahremand et al. (2017) prepared hybrid composite PBS/CA/dextran membranes using solution casting in chloroform as the solvent. They found that increasing the dextran content significantly increased pore size, membrane porosity, antifouling performance, and thermal stability. Adding 2 wt.% of dextran to the blend increased the membrane hydrophobicity (up to 16%) and improved the filtration performance (pure water flux and permeate flux) by 154% and 1543%, respectively. Therefore, the addition of high amounts (30 wt.%) of MCC fibers to the melt-extruded PBS/CA blend is a promising new research avenue that must be challenged.

This study investigates the effects of two different fillers, cellulose acetate (CA) and micro-crystalline cellulose (MCC) fibers, on the thermal and morpho-mechanical performance of a biobased hybrid composite made of polybutylene succinate (PBS).

First, PBS and CA were blended using twin-screw extrusion to produce a homogenised PBS/CA co-matrix. MCC was then compounded with this co-matrix to elaborate the PBS/CA/MCC hybrid blend. n-PBS, PBS/CA, and PBS/MCC formulations were prepared using the same process as for the hybrid product. Finally, two sets of specimens were produced through injection of PBS-based extrudates into a preheated mould machine thermostated at 22°C and 78°C. The resulting biobased crystalline materials were characterized by Different investigative techniques, including flexural and tensile testing, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), rheological testing, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM). The results were analyzed to highlights the effects of each filler in the hybrid by clarifying the relationships between the structure of materials and their properties found.

3.2 *Experimental Section*

3.2.1 Materials

The ingredients of the formulations prepared in this work included cellulose diacetate (CA) powder, with a degree of substitution (DS) of 2.45 and a molecular mass (M_n) of 30 000 g.mol⁻¹, which was purchased from Sigma Aldrich.

PBS – with a density of 1.26 g.mL⁻¹, a melt Mass Flow Index (MFI) of 4-7 g/10 min (190°C, 2.16 kg) – in the form of white pellets (3 mm), was purchased from Shijiazhuang Tuya Technology Company (China) under the product code TH803S. Microcrystalline Cellulose – MCC (130 µm, aspect ratio L/D of 2.2) – was provided by Josef O. Rettenmaier (Fosston, USA).

3.2.2 Preparation of PBS-based materials

PBS white pellets and CA flour were previously oven-dried at 70°C during 24 h prior to extrusion. MCC powder was also oven-dried at 103°C overnight to reach a humidity rate of less than 3% before being mixed with CA and PBS. The formulations of blends studied in this work are summarized in **Table 7**.

Tableau 7
Formulations and ingredients of the PBS-based samples prepared.

	Ingredients		
	PBS (wt, %)	CA (wt, %)	MCC (wt, %)
Formulations			
n-PBS	100	—	—
PBS/CA	80	20	—
PBS/MCC	70	—	30
PBS/CA/MCC	50	20	30

Practically, as schematized in **Figure 38** and according to formulations presented in **Table 7**, the corresponding amounts of PBS white pellets and CA flour were weighed and extruded together using a counter rotating twin-screw extruder (HAAKE PolyLab OS Rheodrive 7, HAKKE Germany) with a speed of 50 rpm using a profile temperature set at 120–180–225–120 (°C). It is worth mentioning that it was necessary to rise up to 225°C in order to force all CA crystals to melt together with PBS particles. For comparison's sake, the same procedure was used for the formulations (n-PBS and PBS/MCC) that did not contain CA, except that only PBS was extruded in this step. The resulting extrudates were cooled, cut, and mixed with the corresponding quantity of MCC fibers.

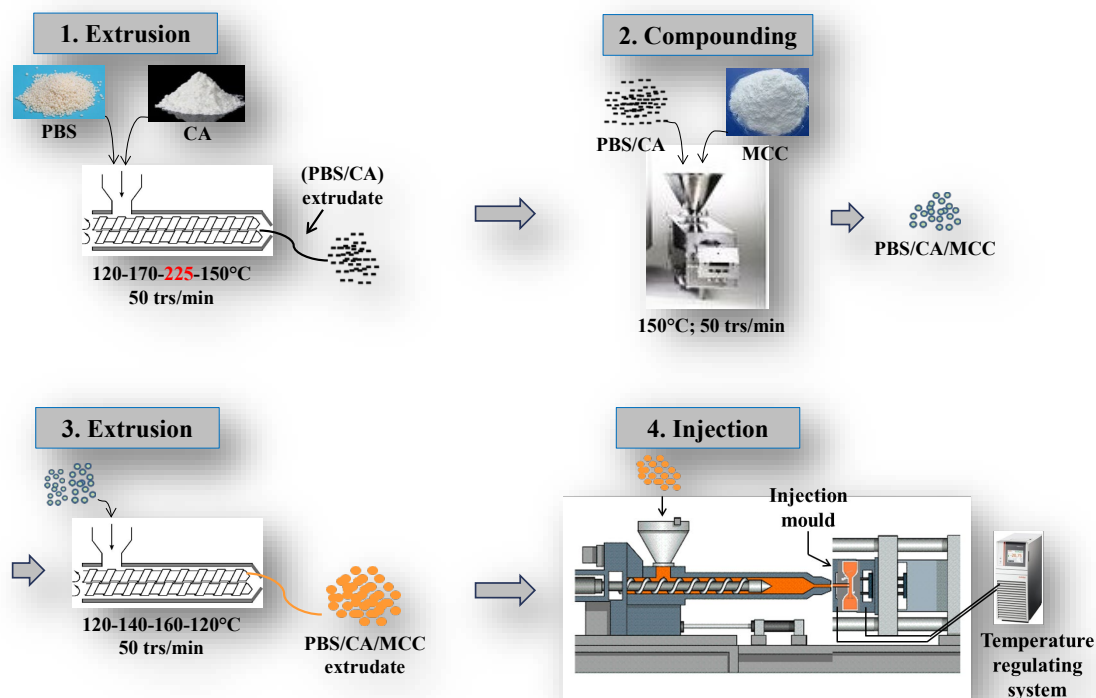


Figure 38
Schematic illustration of the preparation process (extrusion-compounding-additional extrusion-injection) of the PBS-based samples.

The extrudates were then compounded using a Haake (HAAKE Rheomix, Germany) mixer filled at 80% for 5 min with a speed of 50 rpm at 150°C. The obtained blended grains were crushed and finally extruded, as in the first step, using a new low profile temperature (120–140–160–120°C). It was necessary to realize the second extrusion below 200°C to prevent the thermal degradation of MCC fibers (Zhang et al., 2023). The testing samples were formed using an injection moulding machine (MARS II130/600, Haitian, Ningbo, China). The barrel temperature varied from 140 to 170°C, and the mould temperatures were set to 22°C and 78°C to comprehend how the mould temperature could influence the thermal and mechanical properties of the materials. The samples were unmounted at the end of the holding time. The injection pressure

was 14 MPa and the holding pressure was 7 MPa. The injection and holding time were set at 2 s and 15 s, respectively.

3.2.3 Surface interactions

Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy was used to examine changes in the main functional interactions potentially induced by the blending of ingredients. Dried PBS-based samples were analyzed in absorbance mode using a Shimadzu FT-IR (IRT racer-100, Japan) system equipped with a diamond crystal operating in attenuated total reflectance (ATR) mode.

Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy was performed with a spectrometer equipped with a diffuse reflectance sampling cell to detect and/or confirm certain complex interactions in PBS-based blends that were not easily observable by FT-IR spectroscopy. The samples for DRIFT analysis were ground, dried, and prepared by blending their powders with KBr in an approximate mass ratio of 15/85 (Sample/KBr) using a mortar and pestle.

All the spectra were recorded at 20°C using a spectral width ranging from 400 to 4000 cm^{-1} by an accumulation of 64 scans under a resolution of 4 cm^{-1} . All the spectra were analysed and recorded with a Shimadzu Spectrum Software.

3.2.4 Morphological observations

The morphologies of the fracture facies of PBS-based samples were examined using a scanning electron microscope (HITACHI SU1510, Japan) operated at 15 kV and a working distance of 20 mm. All samples were previously sputter-coated with a thin layer of gold before observations to prevent image distortion due to charging.

3.2.5 Rheological measurements

Melt rheological measurements of n-PBS and PBS-based blends were performed using a stress-controlled rheometer (MCR302, Anton Paar Instruments, Austria) equipped with a parallel plate-and-plate geometry parallel system with a diameter of 25 mm. The temperature was regulated by a Julabo F12 circulating bath. Measurements were performed in an oscillatory mode using a dynamic frequency sweep over a range of 0.1 – 100 rad/s at a fixed strain of 5% to maintain the sweep response of the materials within the linear viscoelastic regime. The experiments were performed at 170°C on disk samples of 25 mm in diameter and 2 mm thick under nitrogen gas flow to prevent thermal degradation. Dynamic storage (or elastic) modulus (G') and loss (or viscous) modulus (G'') were measured as a function of frequency.

3.2.6 Non-isothermal DSC measurements

Differential scanning calorimetry (DSC) is a thermo-analytical technique in which the difference in heat capacity (C_p) between a sample and a reference is recorded as a function of temperature. This technique is used to observe fusion and crystallization events as well as glass transition temperatures (T_g). Thermal transitions in n-PBS and its blends were investigated using a DSC Q20 apparatus from TA Instruments equipped with a RCS cooling accessory. For each run, samples (mass below 18 mg) were inserted into an aluminium pan and scanned from -40°C to 170°C at a rate of 10°C.min⁻¹ under dry nitrogen (N₂) flow. The instrument was calibrated in temperature and energy using indium according to standard procedures. From the thermograms, the melting temperature (T_m), melting heat (ΔH_m) and degree of crystallinity (χ_c) within the PBS fraction were determined. Note that T_m , ΔH_m , and χ_c were recorded and determined from the heating scan. The crystalline weight fractions were computed from the enthalpy of the melting endotherms using **Equation (3)**:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^0} \times 100 \quad (3)$$

where $\Delta H_m^0 = 110.3 \text{ J/g}$ is the standard melting enthalpy corresponding to infinitely thick perfect PBS α -crystals and w is the mass fraction of PBS in the formulation (Huang et al., 2018). The ΔH_m values were computed by integrating the curves between 80 and 140°C.

3.2.7 Isothermal DSC measurements

Each dried sample (5–20 mg) was scanned from 20 to 170°C at a heating rate of 50°C.min⁻¹, held for 5 min at the latter temperature to ensure complete melting, and then quickly quenched to the desired temperature (22°C, 78°C) using the same heating rate and held there for 20 min to allow potential crystallization. The samples were then quickly (50°C.min⁻¹) brought to 20°C. This process allows measuring the variation in heat flow versus time.

3.2.8 Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a TGA Q50 thermogravimetric analyzer (TA Instruments, USA) controlled by TA auto-analysis software. Samples of 5–20 mg from each formulation were heated from 20 to 600°C at a constant heating rate of 10°C.min⁻¹ using an aluminium crucible pan under nitrogen flow (50 mL.min⁻¹). Only the thermal stability of PBS-based samples at 22°C is discussed here.

3.2.9 Mechanical Testings

Uniaxial tensile deformation and three-point flexural (or bending) tests of PBS-based specimens were performed at room temperature (20°C) on a Zwick universal mechanical test bench (Z020, Zwick Roell Group, Germany) equipped with a 20 kN load cell. Tensile properties were measured according to ASTM-D638 standard using dumbbell-shaped Type I specimens (initial gauge length, $L_0 = 114 \text{ mm}$; width, $l_0 = 13 \text{ mm}$, thickness, $e_0 = 4 \text{ mm}$). These samples were strained at a constant crosshead speed of 2 mm.min⁻¹. Flexural properties were measured on right pad-shaped specimens (width, $l_0 = 13 \text{ mm}$, thickness, $e_0 = 4 \text{ mm}$) using the same universal testing machine at

a constant crosshead speed of 1.6 mm.min^{-1} according to ASTM-D790 standard with a span-to-depth ratio of 16:1. For each test (tensile and bending), yield strength and modulus values were determined by the average of at least five specimens per formulation to ensure reproducibility.

3.3 *Results and discussion*

3.3.1 Surface interactions for n-PBS and PBS-based materials

Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy was performed on PBS-based materials to obtain primary information on potential interactions which could occur through the various functional groups identified after blending MCC, CA, and PBS.

Figure 39a depicts the ATR/FT-IR spectra of n-PBS and its blends.

As Ju and co-workers (2020) noticed, n-PBS and PBS-based blends had almost equal characteristic bands. In the present study, the ATR/FT-IR spectroscopic signatures for the specimens prepared with PBS, CA, and MCC show relatively small changes after blending those ingredients (**Figure 39a**). As seen in the n-PBS and PBS/CA spectra, the addition of 20 wt.% of CA to PBS caused a slight shift of the intense sharp carbonyl $\text{C} = \text{O}$ stretching band for PBS from 1712 cm^{-1} to 1717 cm^{-1} (PBS/CA) due to the presence of the overlapping $\text{C} = \text{O}$ stretching band for CA at 1740 cm^{-1} (**Figure 39b**). This can be explained by the formation of strong physical hydrogen bonds between carbonyl $\text{C} = \text{O}$ groups present in PBS chains and some $\text{HO} -$ functions on CA macromolecules (Bahremand et al., 2017; Monika et al., 2019). On the other hand, the hindrance of PBS crystallization by the formation of entanglements with CA macromolecules can also cause the carbonyl $\text{C} = \text{O}$ stretching band PBS to shift towards higher field wavenumbers (Bahremand et al., 2017; Ju et al., 2020; Shi et al., 2020).

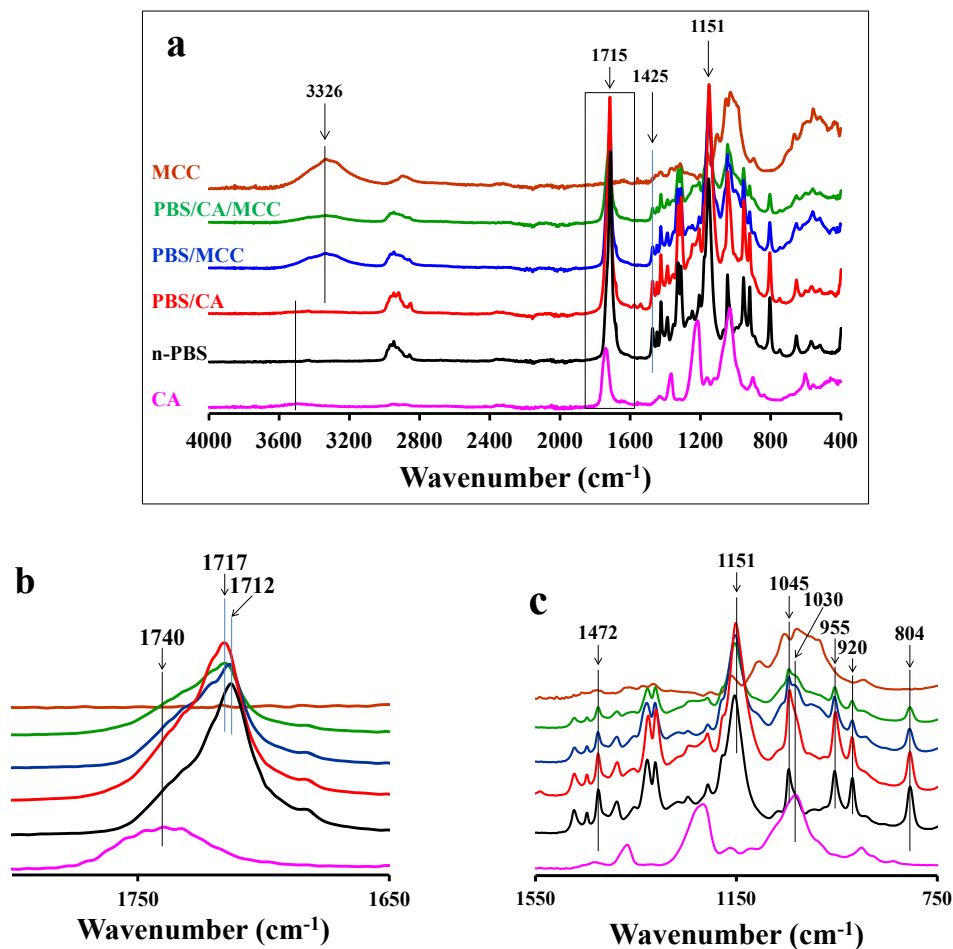


Figure 39

a. FT-IR absorption spectra of CA, MCC, n-PBS, and PBS-based blends, **b.** expanded view of the FT-IR spectra (a.) in the 1800–1650 cm^{-1} wave number range, **c.** magnified view of the FT-IR spectra (a.) in the 1550–750 cm^{-1} wave number range.

The observation of **Figure 39c** and the bands between 3700 and 2800 cm^{-1} in **Figure 39a** show that the interactions which exist in the spectra of PBS, CA, and MCC components also appear in the FT-IR profiles for the binary blends (PBS/CA, PBS/MCC) and even in the ternary mixture PBS/CA/MCC. In line with Bahremand et al. (2017), no new band is observed in the blends, indicating that no chemical reactions occurred between the ingredients during extrusion and injection. The band at 1472 cm^{-1} is associated with C – C stretching present in all the chains. The presence of bending

and twisting frequencies for the C – O – C linkage vibrations from 1200 to 800 cm^{-1} can be assigned to asymmetric C – O – C bridge stretching in PBS and CA chains as well as C – O stretching, in-plane C – H bending, and conjugated C – O stretching in PBS. Moreover, the bands at 1472 cm^{-1} correspond to methylene (CH_2) scissoring motion, at 1334 cm^{-1} is assigned to H – O in plane bending while 1316 cm^{-1} indicates CH_2 wagging (Bahremand et al., 2017; Číhal et al., 2018; Orasugh et al., 2018; Uesaka et al., 2000; Zhao et al., 2020).

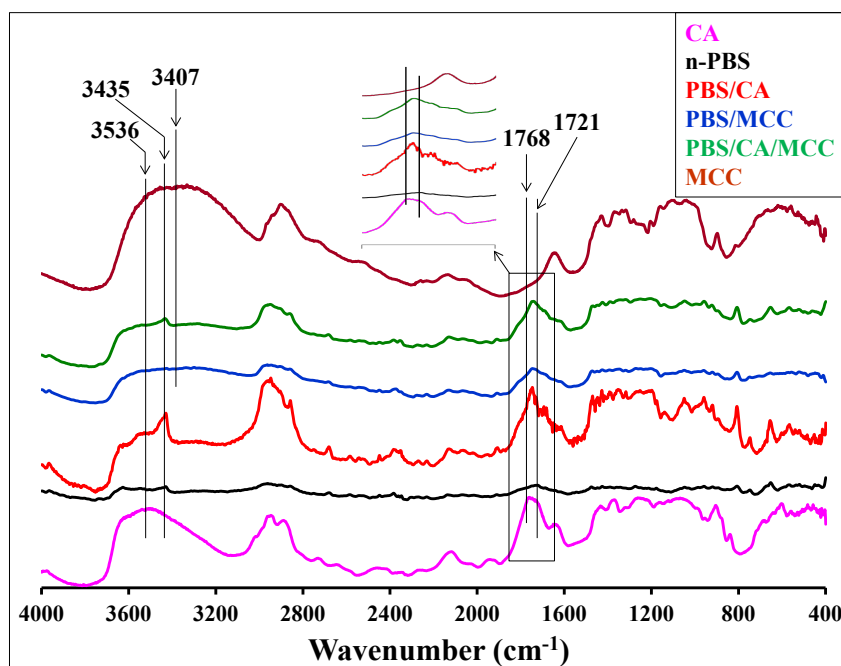


Figure 40
DRIFT absorption spectra for CA, MCC, n-PBS, and PBS-based blends.

The DRIFT spectra (Figure 40) of PBS-based samples provide additional insights. The spectral bands at 3175–3650 cm^{-1} are assigned to H – O stretching vibrations present in MCC and residual vibrations in CA chains. The broad vibration band for CA centered at 3536 cm^{-1} , which was barely observable in the CA FT-IR spectrum, is more shielded towards strong fields due to acetylation compared to the band centered at 3407 cm^{-1} in the MCC spectrum (Shi et al., 2018). A small sharp shoulder present in the n-PBS spectrum at 3435 cm^{-1} (H – O stretching), which also appeared on the PBS/CA

and PBS/CA/MCC spectra, is assigned to the stretching vibrations of hydroxyl end-groups in the PBS. This vibration band, which was observed by Vorawongsagul and collaborators (2021), was not observed in the present study. These hydroxyl groups in PBS, MCC, and CA macromolecules could participate in the formation of intra- and intermolecular hydrogen bonds with carbonyl esters ($C=O$) functions in PBS and acetyl esters in cellulose acetate. The $C=O$ bands appear at around 1768 cm^{-1} on the CA surface, resulting in the formation of a more cohesive hybrid PBS/CA/MCC composite with potential superior mechanical properties (Orasugh et al., 2018; Zhao et al., 2020).

3.3.2 Morphological observations

Scanning electronic microscopy (SEM) was used to investigate the fractured surfaces of n-PBS and PBS-based blends to observe the dispersion state of components in the blends and even the influence of blending on the microstructure PBS-based blends.

Figures 41(a-h) show two magnifications (100 and $50\text{ }\mu\text{m}$) of the cross-sectional micrographs for n-PBS and PBS-based blends after tensile testing. **Figure 41b** clearly shows that the PBS matrix exhibits a relatively wrinkled-like fracture surface in line with its expected brittle behavior. The PBS facies also reveal the presence of small needles or sticks ranging from 5 to $20\text{ }\mu\text{m}$ in size. Ju et al. (2020) and Kim et al. (2021) reported similar morphologies, which are typically observed in brittle fractures of n-PBS.

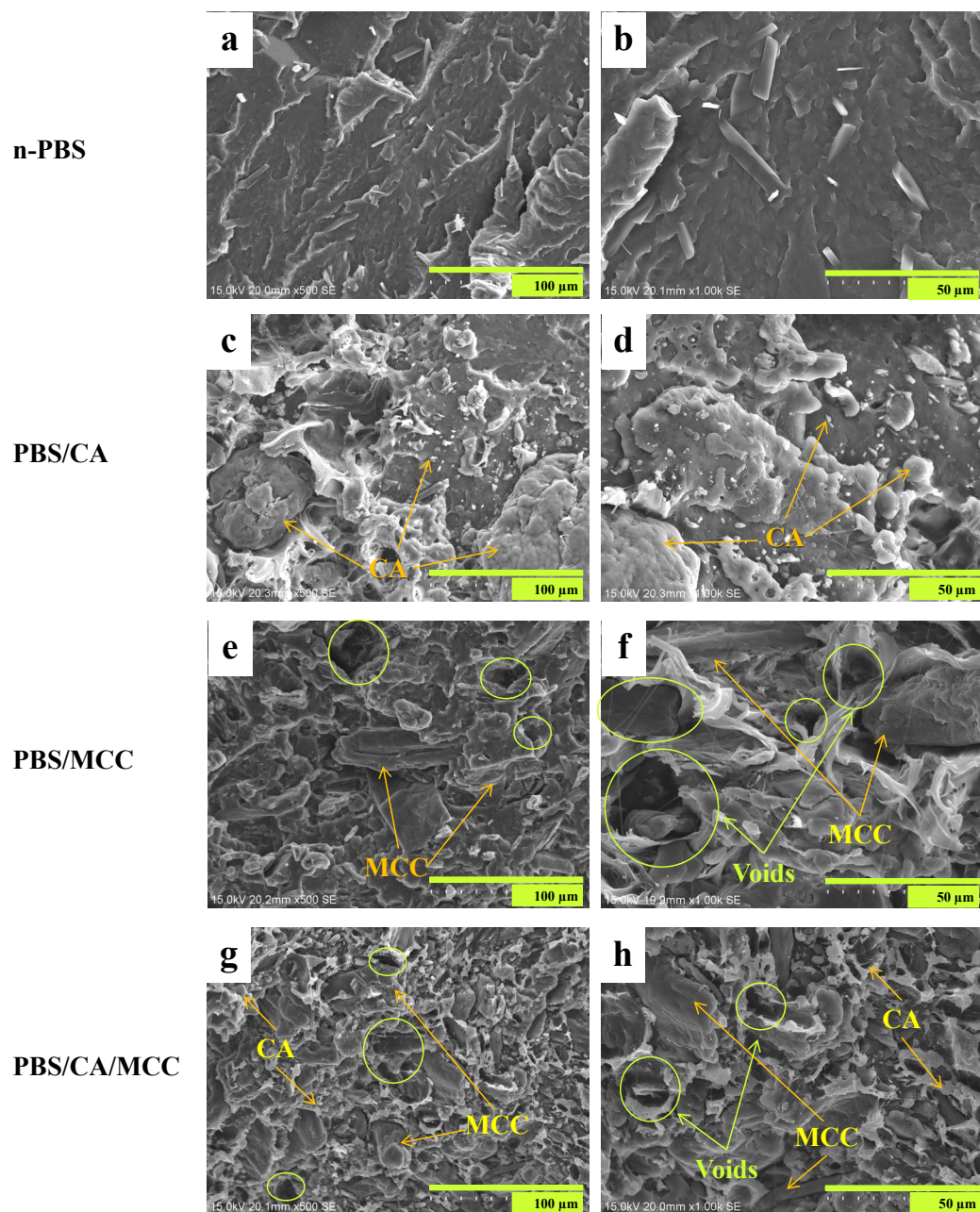


Figure 41

Fracture cross-section morphologies of (a, b) n-PBS, (c, d) PBS/CA blend with 20 wt.% CA content, (e, f) PBS/MCC composite with 30 wt.% MCC content, and (g, h) PBS/CA/MCC hybrid composite with 20 wt.% and 30 wt.% of CA and MCC content respectively.

The presence of the needles can be attributed to crack propagation across the grain boundary. In fact, brittle rupture of n-PBS has revealed the tear of specimens during testing and could be explained by its low ductility and high crystallinity structure. Even though the morphology of the bulk n-PBS exhibits a brittle fracture at the macroscopic scale, its plastic deformation reveals a ductile crazing at the microscopic scale and a crack propagation across the grain boundary in the tearing direction. Therefore, the needles seen in the micrographs could be PBS fragments on the cross-section surfaces that were stretched during tear and subsequently crystallized (Asyraf et al., 2022; Ju et al., 2020; Kim et al., 2021).

Figure 41c and **Figure 41d** show that CA particles (indicated by white arrows) are well dispersed in a PBS matrix. However, these figures present micro-aggregates that could be CA particles that did not melt completely during the preparation process. This distribution of CA in PBS is similar to the fracture surfaces published by Shi and colleagues (2018), where they found it impossible to discern cellulose triacetate and PBS. **Figure 41e** shows that MCC fibers (indicated by white arrows) are randomly dispersed in the PBS matrix. However, at 50 μm magnification (**Figure 41f**), it is obvious that there is no interfacial co-continuity between the PBS leafy structure and the randomly oriented MCC particles (Zeinali et al., 2022). **Figure 41f** also reveals some micro-defects (voids and cracks with a diameter smaller than 30 μm) in the matrix phase, suggesting that agglomerated fibers in the fracture facies are pull out after tensile loading. A similar occurrence has been reported in PBS/Cellulose triacetate/dextran composites (Bahremand et al., 2017), PBS/chitosan nano-whiskers composites (Kim et al., 2021), PLA/PBS/chitosan nanowhiskers composites (Monika et al., 2019). This can be assigned to the poor interfacial dispersion of ingredients due to preferential fibre–fibre interactions with high fibre content in PBS, justifying the antagonist nature of the hydrophobic PBS and the hydrophilic MCC (Barletta et al., 2022; Muthuraj et al., 2015). This could contribute to a reduction in the tensile stress of resulting PBS-based blends. Similar findings were reported in PBS/cellulose triacetate/dextran

composites (Bahremand et al., 2017), PBS/chitosan nanowhisker composites (Kim et al., 2021), and PLA/PBS/chitosan nanowhisker composites (Monika et al., 2018; Monika et al., 2019). This can be assigned to poor interfacial dispersion of ingredients due to preferential fiber–fiber interactions with high fibre content in PBS, justifying the antagonist nature of the hydrophobic PBS and the hydrophilic MCC (Barletta et al., 2022; Muthuraj et al., 2015). Therefore, the resulting PBS-based blends would be expected to show reduced tensile strength.

Figure 41g shows that the presence of CA in the PBS/CA/MCC samples corrects the debonding between PBS and MCC because there is no more discontinuity gap between the PBS/CA co-matrix and MCC reinforcement as depicted in **Figure 41h**, where the leaf-like morphology of PBS is still observed, as shown by Zeinali and collaborators (2022). Although **Figure 41h** shows some micro-voids (indicated by yellow references), it is obvious that the visual porosity of PBS/CA/MCC is reduced since the diameters of these defects are drastically decreased. Furthermore, MCC fibers in PBS/CA/MCC blend present brittle fractures rather than pull-out fractures when the specimens are mechanically stressed (Kim et al., 2021). This could be explained by the fact that CA component acts as a crosslinking compatibilizer since its acetyl and residual hydroxyl functions interact with MCC hydroxyls groups, PBS esters, and hydroxyls at the end of the biopolyester chains via the development of a high density of hydrogen bonds. These physical interactions promote better adhesion between ingredients and good cohesion in the hybrid biobased composite. The DRIFT spectrum of CA supports this hypothesis (**Figure 40**).

3.3.3 Rheological behaviour for n-PBS and PBS-based materials

Rheological analysis is an effective method to address the structural relationships between the ingredients of a blend. The rheological properties of neat polymers and their blends are controlled by the intensity of topological interactions (also called entanglements) between polymer chains, friction between molecular chains (especially

in low molecular weight polymers), fillers (according to type and concentration), state of dispersion, and degree of interaction between ingredients of a mixture (Ju et al., 2020). Thus, investigating the viscoelastic behavior of polymer blends can provide a deeper understanding of their microstructure.

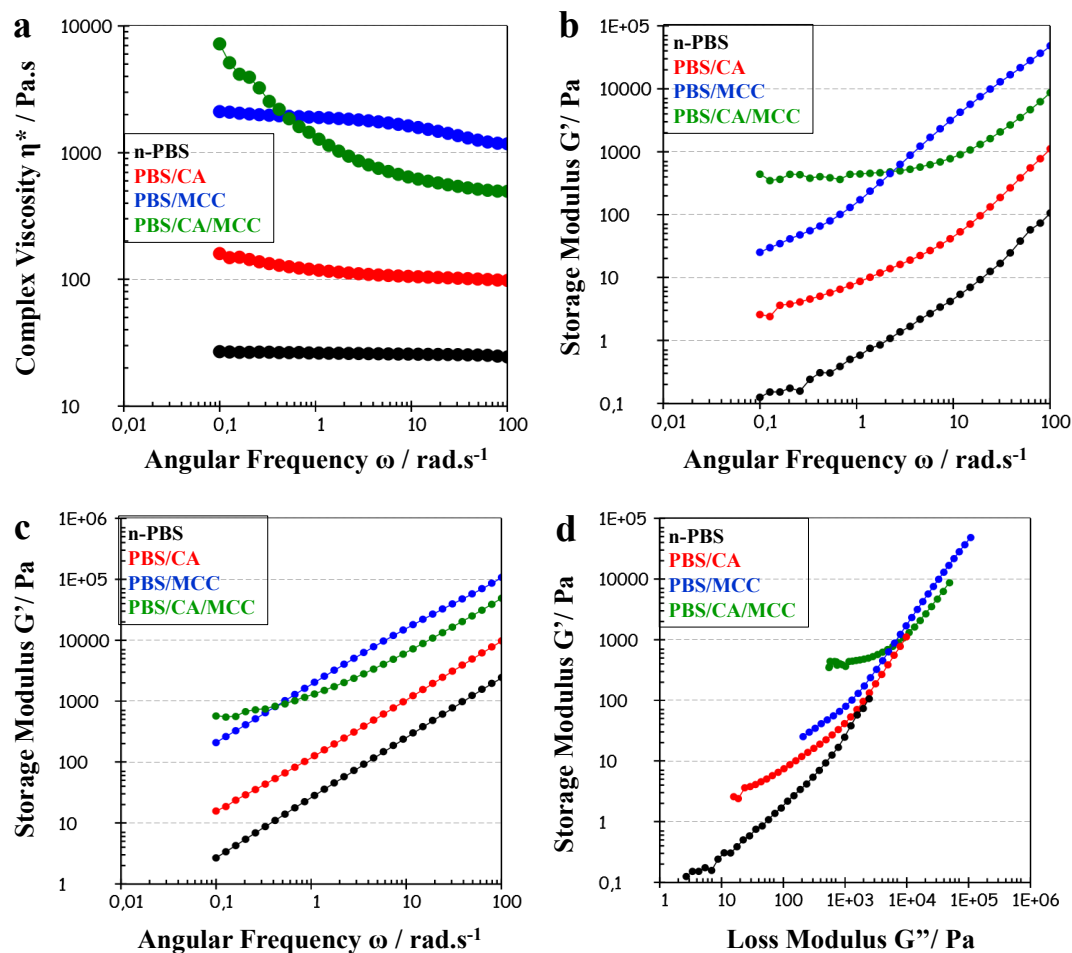


Figure 42
Rheological properties of a. complex viscosity (η^*), b. storage modulus (G'), c. loss modulus (G''), and d. Cole-Cole curves of n-PBS and PBS-based blends.

The addition of CA and/or MCC to PBS led to significant increases in the complex viscosity (η^*), storage modulus (elastic, G'), and loss modulus (viscous, G'') in PBS-based blends. The activities of these fillers are prominent across the entire frequency region. **Figure 42a** displays the η^* of n-PBS and PBS-based blends at 170°C as a

function of angular frequency (ω). These results are similar to those obtained by Vorawongsagul et al. (2021). The η^* of n-PBS does not depend on frequency because it remains constant within the range of the studied frequencies. When 20 wt.% of CA is added to the PBS matrix, the η^* of the binary blend (PBS/CA) increases compared to pure PBS across the frequency scale, and particularly in the low-frequency – long-time scales – ($\omega < 0.95 \text{ rad.s}^{-1}$) regions, where the mutual interpenetration between PBS and CA macromolecules increases the density of entanglements in the binary blend and restrains the chain motion (Monika et al., 2019). This increases the η^* , while for frequencies higher than 0.95 rad.s^{-1} , η^* remains quite constant, evidencing the material's non-Newtonian behavior (Chen et al., 2015). This behavior is confirmed in **Figure 42b** and **Figure 42c** where the storage (G') and loss (G'') moduli of PBS/CA are barely dependent on frequencies and remain higher than that of n-PBS, with the average value of G'' been higher than G' – regardless of the frequency considered, indicating that PBS/CA shows predominantly visquous behavior compared to the unfilled PBS.

The complex viscosities of PBS/MCC and PBS/CA/MCC blends are higher than those of n-PBS and PBS/CA due to the reinforcing and nucleating effects of MCC. Furthermore, the complex viscosities of blends containing MCC present a cross point at $\sim 0.95 \text{ rad.s}^{-1}$ frequency. Above this common reference point, the hybrid blend presents a complex viscosity higher than that of PBS/MCC, while the opposite is observed below the same reference point. This result can be explained by the fact that, for frequencies lower than 0.95 rad.s^{-1} , although the complex viscosity of PBS/CA/MCC decreases gradually, it remains higher than that for PBS/MCC due to the presence of a high density of topological networks (entanglements) between CA and PBS in the hybrid blend, which restrains the mobility of the molecular chains (slower relaxation) in the vicinity of the solid MCC fibers of the biobased composites (Liu et al., 2020). For frequencies higher than at the cross point (0.95 rad.s^{-1}), the complex viscosity of PBS/CA/MCC is lower than that for PBS/MCC and decreases

continuously due to disentanglements between CA and PBS chains in the hybrid blend. This increases the hybrid's softenability, thereby decreasing its complex viscosity compared to the binary PBS/MCC blend (Ju et al., 2020; Liu et al., 2020; Zhao et al., 2020).

Figure 42d depicts the frequency dependence of G' versus G'' (also called Cole-Cole plots) for n-PBS and PBS-based blends. Compared to n-PBS, binary and ternary PBS blends show a significant change in their slope of G' versus G'' curves due to the formation of an interconnected network of PBS and CA chains and MCC particles. The slope of the Cole-Cole plots for binary blends (PBS/CA and PBS/MCC) decreases slightly with the addition of each filler, as noted by Chen and colleagues (2015). Moreover, for the ternary blend, the slope of the hybrid curve decreases more drastically, indicating a significant change in its microstructure, and confirming the improvement of the interfacial adhesion between ingredients attributable to the co-continuity due to the presence of CA in the hybrid blend.

3.3.4 Thermogravimetric characterization for PBS-based samples

The influence of each ingredient on the thermal stability of the prepared formulations was investigated using thermogravimetric analysis. **Figures 43(a-b)** show the variation in the residual weight (**Figure 43a**) and the variation of the first-order derivative weight thermograms (**Figure 43b**) as a function of temperature.

All the materials (ingredients and formulations) are thermally stable up to 260°C, whereas above 450°C, they degrade completely. Although PBS is the most stable organic component and has the highest mass fraction in the formulations, CA and MCC fibers are organic compounds whose constituent chemical elements are carbon, hydrogen, and oxygen, and are considered as the biopolyester. The thermal degradation of these ingredients above 450°C promotes hydrolysis by scission of all the polymer chains via oxidation and inter- or intramolecular transesterification reactions (Číhal et al., 2018).

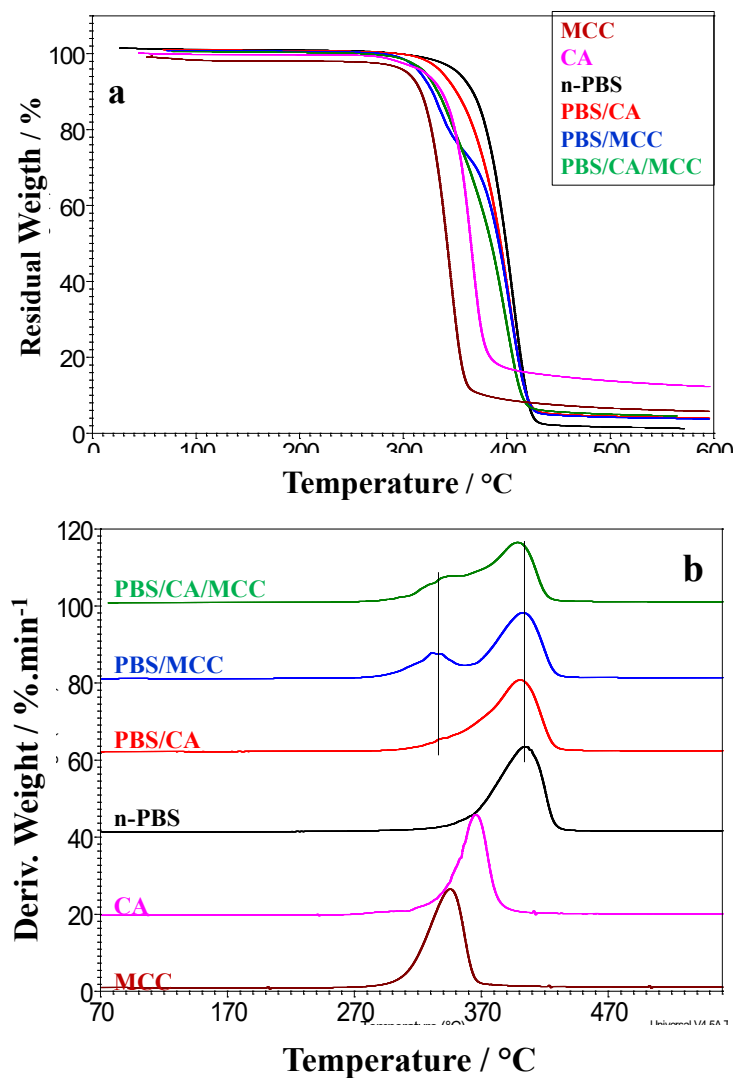


Figure 43

a. TGA and b. DTG thermograms for CA, MCC, n-PBS, and PBS-based blends.

Between 260°C and 450°C, the thermal decomposition of each component (MCC, CA, and PBS) results in a significant drop in weight (**Figure 43a**), where the onset temperature at 5% (wt) of decomposition is 304, 319, and 333°C, respectively: PBS presents higher thermal stability than CA, which is significantly higher than MCC definitely due to acetylation (Shi et al., 2017). The thermal decomposition onset temperatures for PBS-based blends are influenced by the composition of each mixture: because MCC has the lowest thermal stability, the formulations containing MCC start

to degrade (313°C for PBS/MCC and 320°C for PBS/CA/MCC) sooner than the samples without MCC, as shown in **Table 8**.

Tableau 8
Data on the influence of the ingredients on the thermal stability of PBS-based blends.

Samples	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)
CA	319	365	366
MCC	304	342	346
n-PBS	346	397	405
PBS/CA	333	393	400
PBS/MCC	313	391	403
PBS/CA/MCC	320	384	399

It is forth noticing that between 95 and 75% (wt) decomposition, PBS/CA/MCC shows thermal profile that overlaps with the binary blends (PBS/MCC and PBS/CA), as seen in the magnification in **Figure 43a**, but which is closer to the PBS/MCC thermogram, because the ternary blend has the same MCC content (30 wt.%). At 50% (wt) of decomposition, **Table 8** shows that each ingredient as well as the PBS-based blends approach the maximum degradation temperature, which is characterized by a prominent peak in **Figure 43b**. It should be pointed out that, except formulations containing MCC, all the other samples showed a two-step degradation process (Rodríguez-Ramírez et al., 2022). Theoretically, PBS/CA should present a three-stage decomposition curve, similar to PBS/MCC, because the material contains 20 wt.% of CA. However, as demonstrated by its rheological behavior (**Figure 42**), PBS/CA shows a more linear profile compared to n-PBS, due to a high density of interchain entanglements. This behavior results in continuous decomposition, where the thermal degradation of CA macromolecules directly induces chain scission reactions in PBS, as indicated by the onset temperatures at 5% weight loss, in accordance with the literature (Rodríguez-Ramírez et al., 2022).

Regarding MCC-loaded blends, **Figure 43a** clearly shows a three-stage degradation thermogram for PBS/MCC: the first weight drop is assigned to the degradation of MCC fillers, with the first-order low derivative DTG shoulder centered at 335°C; the second main mass drop is assigned to PBS burning; and the third to a prominent DTG peak centered at 403°C. The ternary hybrid exhibits a continuous thermal decomposition profile, where the maximum degradation rates of each ingredient are not well defined, as in PBS/MCC. This thermal behavior could be explained by the addition of CA to PBS/MCC, which would improve the cohesion, as demonstrated by the morphological results shown in **Figures 41(g-h)**. Cellulose acetate plays like a compatibilizing role, thereby improving the distribution and adhesion between PBS and MCC via the development of many interaction and cross-linking sites at the interphase of these biopolymers, which help to inhibit the decomposition process at higher temperatures, as highlighted by Monika et al. (2018) and Monika and co-workers (2019).

3.3.5 Non-isothermal characterization for n-PBS and PBS-based samples

The influence of individual ingredients on the crystallization behavior, thermal transitions, and structural properties of the n-PBS matrix and its biobased blends was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). To determine the effects of injection mould temperature on the thermal and mechanical properties of the materials, two batches of n-PBS and PBS-based blends were produced by pre-setting the temperature of the injection mould at 22 and then at 78°C (see **Figures 38**).

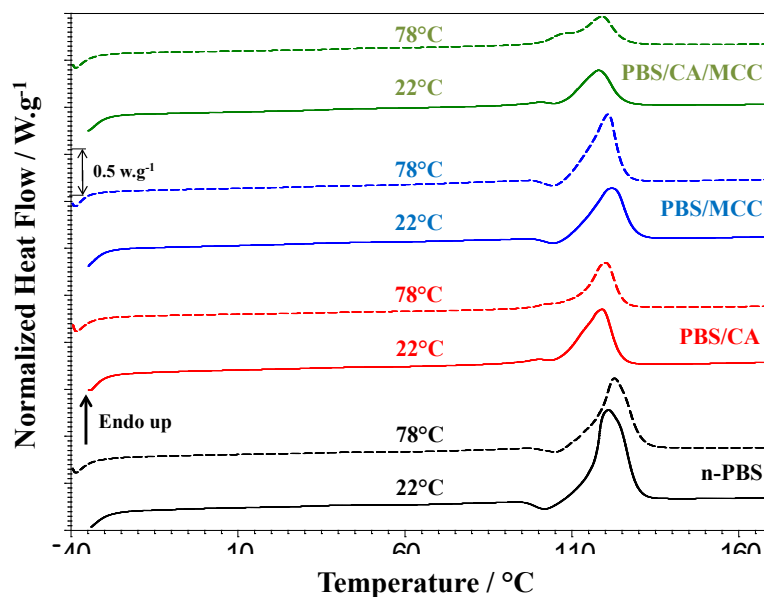


Figure 44

Non-isothermal first heating DSC thermograms for samples (n-PBS and PBS-based blends) injected at 22°C and 78°C.

Figure 44 displays the DSC (evolution of the normalized heat flow as a function of temperature) thermograms for n-PBS and its blends. In addition, the melting temperature (T_m), enthalpy of melting (ΔH_m), and degree of crystallinity (χ_c) are also reported in **Table 9**. For sake of clarity, it is important to highlight that only the first heating scans were considered, because they reveal the real structures of the samples produced after moulding at different temperatures. The non-isothermal analysis of thermal profiles at both temperatures (22 and 78°C) shows that the heat flow evolves with temperature. The addition of CA and MCC to PBS modifies its thermal behavior and crystallinity. The heating curves of n-PBS and PBS blends show a short endothermic hump between 90 and 135°C followed by the main endothermic peak. This classic melt-recrystallization process can be reasonably attributed to the melting of PBS α -crystals of low thermal stability and subsequent recrystallization of the unstable melt during heating (Di Lorenzo et al., 2017; Du et al., 2016; Ju et al., 2020). This indicates a reordering of PBS lamellar crystals, in which thinner lamellae melted

and crystallized into thicker crystals, as previously reported for PBS (Zeinali et al., 2022) and other PBS/filler composite blends (Du et al., 2016).

Tableau 9
DSC melting data of n-PBS and PBS-based blends.

Samples	22°C			78°C		
	T _m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	χ_c (%)	T _m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	χ_c (%)
n-PBS	115-129	59.82	54.23	115-130	48.60	44.06
PBS/CA	100-128	42.09	47.70	105-127	31.74	35.97
PBS/MCC	110-121	39.23	50.81	110-121	40.10	51.94
PBS/CA/MCC	90-132	27.45	49.77	92-134	26.40	47.87

It is important to recall that the ΔH_m values summarized in **Table 9** are derived from the enthalpy integration of the curve between 80 and 140°C. The positive data for ΔH_m indicate that the associated α -polymorph fractions of PBS are the result of the thermal-induced crystallization produced during each injection moulding at 22 and 78°C. The melting data presented in **Table 9** demonstrate that the n-PBS and PBS/CA blend produced at 22°C have higher crystalline degree values than those prepared at 78°C, while the crystallinity of formulations containing MCC is only slightly affected. This could be explained by the fact that at 22°C, PBS chains had enough time to develop α -crystal grains, while at 78°C the polymer was quickly converted into glass state due to a high cooling rate, which restricted the growth of oriented PBS lamellae (Di Lorenzo et al., 2017). In fact, the crystallinity degree of PBS/MCC (50.8%) at 22°C is lower than that for n-PBS (54.2%). Du et al. (2016) observed the same crystallization behavior in blends made from PBS and high content of graphene oxide (GO). They explained that the reduced crystallinity in PBS/MCC could be due to the restriction effect of MCC at high content (30 wt.%) on the PBS crystallization via the formation of a percolated network structure in the filler and the greatly increased melt viscosity of the binary blend, which reduced the molecular chain mobility (Huang et al., 2018; Li et al., 2017; Platnieks et al., 2020a; Platnieks et al., 2020b).

A deeper attention to the effects of each ingredient in the PBS matrix revealed that the crystallinity of the biopolyester in the formulations increased with the addition of MCC (30 wt.%) at 78°C while it decreased with the addition of CA (20 wt.%), regardless of temperature. This is because CA forms a high density of entanglements with PBS macromolecules during extrusion, which facilitates the insertion and diffusion of CA chains into PBS. This leads to the formation of constrained PBS/CA segments in which the crystallization capacity of the biopolyester is hindered by CA due to the restriction of the dynamic mobility of PBS fragments trapped between entanglement knots (Huang et al., 2018; Kim et al., 2021; Shi et al., 2018). This crystallization hindrance aptitude of CA was also observed in the ternary hybrid (PBS/CA/MCC) composite in the present study, because its crystallinity degree is slightly lower than that of the binary PBS/MCC blend, regardless of temperature. It appears that the materials moulded at 78°C present structures in which the PBS fraction has a higher amorphous content, and therefore a higher free volume in which the MCC reinforcements can induce the crystallization of PBS, even in the presence of CA. This is not the case for the materials prepared at 22°C, where PBS chains are already reorganized, leaving very few free spaces, such that MCC has neither the space nor the time to promote the formation of crystal nuclei in its formulations (Li et al., 2017; Platnieks et al., 2020b; Platnieks et al., 2021a).

3.3.6 Isothermal characterization for n-PBS and PBS-based samples

The isothermal crystallization kinetics results provide a more qualitative understanding of the nucleating capability of PBS in the presence of each and both fillers. The PBS matrix does not present a cold exothermic signal, but it easily crystallizes from the quiescent melt, leading to different spherulitic morphologies (Di Lorenzo et al., 2017; Ju et al., 2020). Therefore, the degree of crystallinity (χ_c) of PBS can shift if the melt biopolyester is quenched at a specific temperature (T_s) that is lower than the melting temperature – T_m (Zeinali et al., 2022). **Figure 45** exhibits the isothermal crystallization kinetics at 22 and 78°C for n-PBS and PBS-based samples.

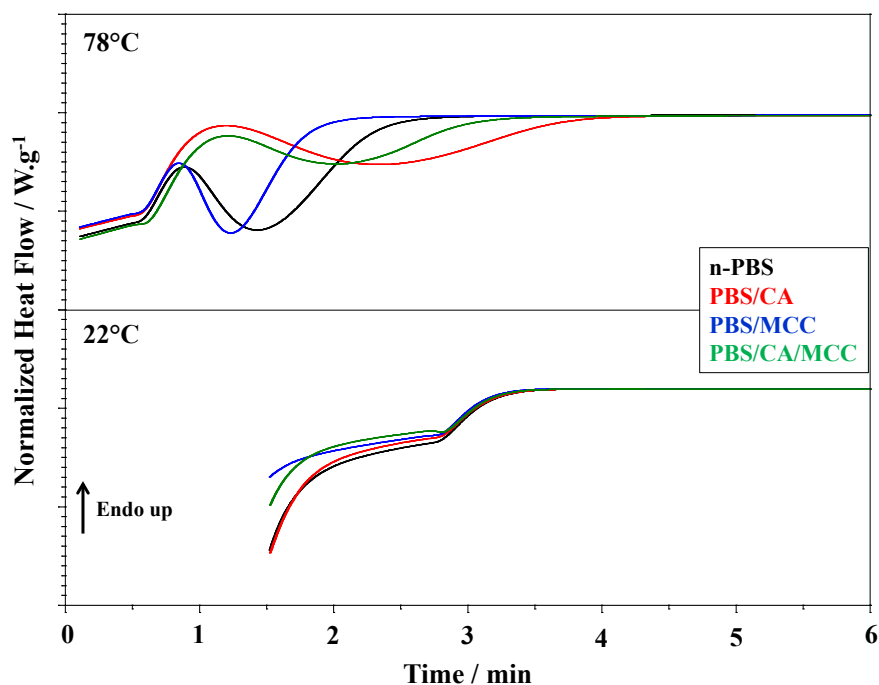


Figure 45
Crystallization kinetics at 22 and 78°C of neat and PBS-based samples.

Figure 45 shows that the thermal signature for each formulation presents a parabolic exotherm at 78°C. This proves that the PBS matrix fractions in n-PBS and all the blends exhibit relative amorphous phases at 78°C, which crystallize (Du et al., 2016). The isotherms observed at 22°C do not exhibit the vat-like behaviors of the thermograms observed at 78°C do not appear here, as all the formulations have already crystallized. Based on these results, it is clear that if the samples are injected into a mould previously thermostated at 78°C, the PBS fraction will retain a relative amorphous degree higher than that of more crystallized specimens recovered at 22°C, thus confirming the ΔH_m values tabulated in **Table 9**.

Furthermore, regarding the isotherms recorded at 78°C, materials prepared with CA begin to crystallize when PBS and PBS/MCC have practically reached their half-time nucleation. Thus, all the thermal curves for formulations containing CA (PBS/CA and PBS/CA/MCC) have peak maximums that are shifted toward higher crystallization

times, and their vat-like isotherms are broader than those for n-PBS, that CA hinders the crystallization of PBS. Shi and co-workers (2018) reported similar findings. Concerning the composites containing MCC (PBS/MCC and PBS/CA/MCC), although the area under the curve of PBS/MCC is quite similar with to that of n-PBS, its crystallization rate is by far much faster, since the peak maximum for PBS/MCC appears earlier than that of n-PBS, confirming the heterogeneous nucleation activity of MCC in the binary PBS/MCC. It is noteworthy that, compared to the binary PBS/CA, MCC fibers promote a slight significant nucleation effect in the hybrid PBS/CA/MCC, where cellulose acetate simultaneously delays the efficiency of MCC, demonstrating that CA acts like a non-nucleating agent to impede the crystallization of PBS. Another possible explanation is that in the hybrid, MCC filler interacts more with CA chains than with PBS chains, justifying the reduction of its nucleating effect in the polyester (Wang et al., 2013). These crystallization kinetics results clearly evidence the nucleation hindrance effect of CA and the simultaneous crystallization effect of MCC in PBS, validating the results presented in **Table 9**.

3.3.7 Mechanical tests of n-PBS and PBS-based samples

The static mechanical properties of n-PBS and PBS-based specimens were evaluated using uniaxial tensile and bending tests. Conventional tensile and bending stress–strain curves for n-PBS and PBS-based mixtures are shown in **Figures 46(a-d)**. From these curves, elongation or strain at break (ϵ), yield strength (R_m), and elastic (or Young's) modulus (E) were determined. The histograms in **Figures 47(a-b)** schematize the related data.

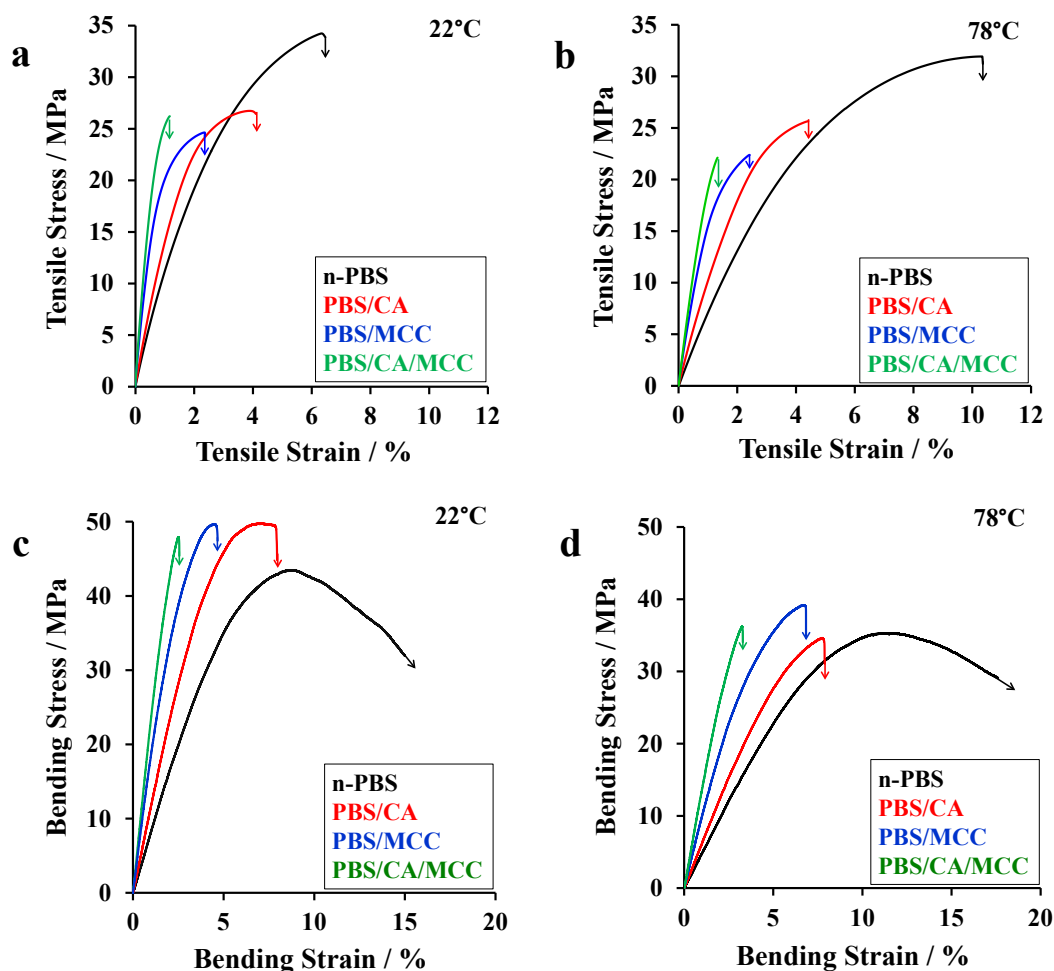


Figure 46

Tensile (a. 22°C, b. 78°C) and bending (c. 22°C, d. 78°C) stress–strain curves for n-PBS and PBS-based blends.

The addition of CA and/or MCC fibers to n-PBS relatively improves the mechanical properties of PBS-based binary and ternary blends. All materials present a first linear elastic domain followed by a plastic deformation region up to necking before failure. **Figure 46** indicates that all formulations exhibit typical brittle-like behavior. The slope of the elastic stage increases with the filler content in PBS while the stretchability drastically reduces at the same time as Li et al. (2017) also found. The ϵ remains below 10%, except for n-PBS bent at 78°C, in agreement with previous findings (2017). The

decrease in the ϵ with increasing filler content in PBS is a classic result, as demonstrated in many investigations (Du et al., 2016; Li et al., 2017; Zhou et al., 2016). Moreover, regardless of the mechanical test and sample type, the tensile and bending stiffnesses (or Young's moduli) of n-PBS is lower than for PBS/CA, which is lower than for PBS/MCC, and which is in turn lower than the stiffness of PBS/CA/MCC, confirming the rheological properties presented previously in the *sub-section 2.5.3*. These mechanical results can be explained by the fact that all the samples exhibit initial crystalline status, as shown by both the isothermal and non-isothermal characterizations. In all these structural states, and for all samples, the chain sliding in PBS chains in all samples is restricted by the presence of crystallites, entanglements, and micro-voids, yielding brittle behavior (Kim et al., 2021; Wang et al., 2013). Furthermore, it is important to highlight that the stress levels reached in PBS-based materials change as a function of test type: compared to n-PBS, the yield stress levels for specimens (binary and ternary) uniaxially stretched decrease, whereas the yield stress levels for bent specimens relatively increase, indicating the anisotropic nature of the studied materials.

As mentioned above, all the samples are relatively crystallized in their initial state, resulting in their brittle behavior, as shown in the stress-strain profiles for mechanical tests performed at 22°C and 78°C [**Figures 46(a-d)**]. In fact, the crystalline state of a polymer material strongly affects its microstructure and it influences its mechanical and physical properties (Wang et al., 2013). A decrease in the ϵ with increased filler (CA and/or MCC fibers) content is generally observed in the case of polymer-based composites, as previously reported for PBS (Barletta et al., 2022; Li et al., 2017; Platnieks et al., 2020a; Platnieks et al., 2020b; Platnieks et al., 2021a; Platnieks et al., 2021b). The brittle behavior of PBS-based materials observed at room temperature results from the activation of a profuse crazing mechanism at room temperature (Kim et al., 2021; Zhou et al., 2016). The decrease in the strain at break for the blends is due

to the presence of fillers, which promote the development of the following structural configurations and defects between the polyester and fillers:

- entanglements in PBS/CA;
- nuclei and micro-voids in PBS/MCC;
- entanglements, nuclei, and micro-voids in the hybrid blend (PBS/CA/MCC).

In the case of uniaxial tensile test curves [**Figures 46(a-b)**], the tensile yield stress R_m of n-PBS is higher than those for all other formulations independently of the temperature at which the specimens are injected. This can be explained by the fact that when mechanical solicitations are made on PBS-based materials, these structural defects acts as weak spots, or stress concentration points, resulting in discontinuity of the stress transfer within the material due to precocious induction of PBS crazing, limitation of PBS chain sliding, and consequently reductions in both tensile yield strength and strain at break (Li et al., 2017; Platnieks et al., 2021b; Kuan et al., 2006).

Regarding flexural properties [**Figures 46(c-d)**], although the bending stiffnesses (Young's moduli) and the elongations at break show the same trends as for tensile tests, the bending stress levels reached by the PBS-based materials differ from those for their counterparts uniaxially deformed. It was interesting to find that the bending yield stress of n-PBS is the lowest of all the formulations, regardless of the temperature at which the formulations are produced. The above-mentioned defects do not appear to have the same impact as in the uniaxial test. In this case, they act as reinforcing spots that prevent propagation failures within PBS, thereby increasing the yield strength. However, it is honest to recognise that although the tensile strengths of PBS/MCC exhibited the same yield stress levels for both classes of materials (at 22°C and 78°C), the flexural tests show a different trend, with significantly higher bending strength for the class of materials produced at 22°C than those injected at 78°C.

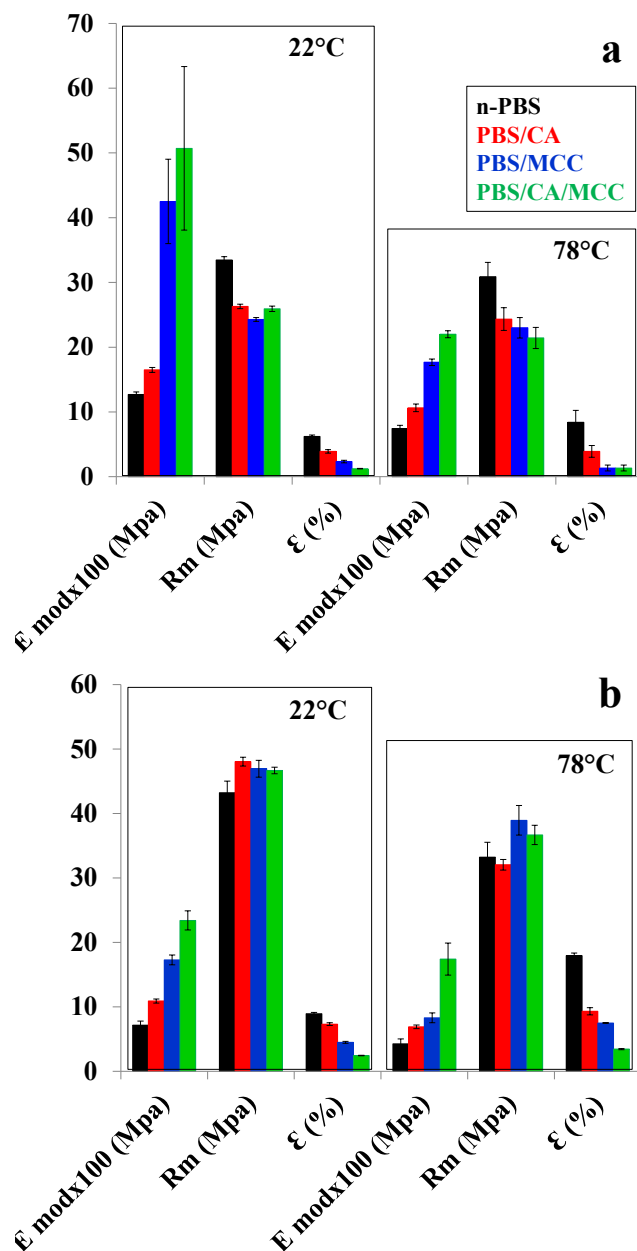


Figure 47

a. Tensile and b. bending data of Young's moduli E (MPa), yield stress R_m (MPa), and strain at break ϵ (%) for n-PBS and PBS-based mixtures.

This result appeared as puzzling because the crystallinity of the 78°C-class is slightly higher than for the 22°C-class. This could be imputed to the formation of a higher quantity of small and/or imperfect PBS α -crystals in the 78°C-class rather than the

more thermally stable PBS α -crystals that might be more present in the 22°C-class. The presence of these imperfect crystals is generally demonstrated by a small shoulder-like endothermic peak before the main melting peak in the DSC heating curve of PBS.

The statistical analyses of the static mechanical results are schematized by the histograms in **Figures 47(a-b)**. It reveals a highly similar trend: the diminution of the maximum R_m is quite the same for both classes of materials. When CA (20 wt.%) and MCC (30 wt.%) are added to PBS, the maximum tensile stress decreases by 23% for the 22°C-class and by 31% for the 78°C-class compared to n-PBS (see **Figure 47a**). However, the maximum bending strength increases slightly by $\sim 10\%$ for both classes of materials (see **Figure 47b**). The same trend is seen for both (tensile and flexural) ϵ , which decrease by $\sim 80\%$ independently of material class. The amplitude of the loss of stretchability as well as the evolution of the strengths differs depending on the type of filler added alone to PBS.

Concerning the evolution of Young's moduli, when both types of fillers are added to PBS, the bending stiffness of the ternary hybrid increases by 228% for the 22°C-class and by 308% for the 78°C-class materials, while for specimens stretched uniaxially, the tensile moduli increase by 300% for the 22°C-class and by 195% for the 78°C-class materials. Domínguez-Robles et al. (2020) reported similar Young's moduli for n-PBS. Although the Young's moduli of binary blends also increase relatively compared to n-PBS, the stiffnesses of hybrid blends remain higher compared to all other formulations. These outcomes reported here are quite similar and sometimes exceed previously published data (Du et al., 2016; Shi et al., 2018, Uesaka et al., 2000; Vorawongsagul et al., 2018; Zhand et al., 2012; Zhang and Wang, 2018). These results are superior to those obtained by Bahremand and colleagues (2017) for comparable hybrid blends, where all the mechanical properties (Young's moduli, tensile stress, and elongation at break) significantly decreased with the addition of fillers to PBS and even their values were lower than those presented here. Their findings may be attributed to an inefficient

preparation process that was used (solution casting) and the addition of dextran as reinforcing filler. Based on their results, it appears that the extrusion of MCC and a blend of PBS/CA produced a hybrid material with improved features higher than composites reported in the literature, in which the reinforcing filler (cellulose or chitosan) was functionalized (Kuan et al., 2006; Platnieks et al., 2020b; Platnieks et al., 2021b). In the present study, neither solvent nor chemical reaction was used but rather a simple and reproducible sustainable thermal process that helped produce a cohesive hybrid material with good overall performance.

This study revealed that the performance of the hybrid blend (PBS/CA/MCC) have not been compared to that of binary blends (PBS/CA₅₀ and PBS/MCC₅₀) containing 50 wt.% of each filler. This could have justified the necessity to use a process of four-step process to produce the hybrid where a simple one-step process (as for the binary blends) might have been used. The idea was to prepare a multiphase hybrid composite containing 50 wt.% of both fillers. In fact, preliminary test results showed that it was not possible to produce (through injection) a PBS-based hybrid with more than 20 wt.% of CA and more than 30 wt.% of MCC fibers.

Today, auto manufacturers in Germany such as Daimler Chrysler, Mercedes, Volkswagen, Audi Group, BMW, and Opel use wood and natural fibers-polypropylene composites in their automotive applications (Ashori, 2008). In the same way, Mitsubishi Chemical and Faurecia have co-developed and mass-produced lightweight bio-PBS – under the brand name GsPla (Green and Sustainable Plastics) – and PBS/hemp composite materials (called BioMat) for automotive interior parts such as door panels, trim and strip, door pane inserts, and air ducts. The blends developed in this study show good potential for application in rigid plastic packaging. The hybrid can also be use in the production of sustainable semi-structural natural fiber composites for interior building construction materials (civil engineering) and interior auto parts such as dashboard trim parts and parcel shelves (Ashori, 2008; Gigli et al., 2016; Kuan

et al., 2006; Platnieks et al., 2020b; Platnieks et al., 2021a; Platnieks et al., 2021b; Rafiqah et al., 2021).

3.4 Conclusions

Microcrystalline cellulose (30 wt.%) fibers used as reinforcing fillers were blended with a co-matrix made of PBS and cellulose acetate (20 wt.%) using twin-screw extrusion and injection moulding, a full thermal process, to prepare neat PBS (n-PBS) and PBS bio-based blends (PBS/CA, PBS/MCC, PBS/CA/MCC). The activities of each and both fillers on the evolution of thermal and mechanical properties of binary and ternary specimens were investigated. Surface chemistry findings indicated that no chemical reaction occurred between ingredients, but only physical interactions, which improved the cohesion of the blends. n-PBS and PBS-based blends showed good dispersion of ingredients but exhibited some structural micro-voids that were evidenced by scanning electron microscopy (SEM). Thermogravimetric and rheological properties confirmed the morphological results and brought some new insights through the presence of a high density of entanglements. Differential scanning calorimetry measurements revealed the existence of various crystalline degrees, depending on the nature of individual or both fillers added to PBS. Both sets of materials injected at 22°C and 78°C showed that the first class had higher crystallinity degrees than the second class, except for PBS/MCC blends. The structural configurations presented above were in accordance with good mechanical (tensile and bending) properties. Although these structures seemed compromising to the maximum tensile strengths, they were strongly beneficial to the maximum flexural strengths, regardless of the class of the material. It was satisfactory to remark that whatever the kind of material considered, the stiffness was highly improved when each and/or both filler was added to PBS. Thus, adding CA and MCC as fillers to PBS helped increase the stiffness of the hybrid in all cases. In practical terms, the hybrid can be used as reusable and potentially compostable material in applications that require high elastic

moduli, such as rigid plastic packaging and interior auto parts. Future prospects could address the life cycle analyses of the materials prepared in this study.

3.5 *Bilan du chapitre 3*

Dans cette étude, les hypothèses de la campagne 1 ont été vérifiées. Il a été démontré que l'acétate de cellulose avait un effet hybride positif sur la morphologie des composites PBS/CA/MCC : la porosité visible de ce dernier était nettement inférieure à celle du composite binaire PBS/MCC qui ne contient pas d'acétate de cellulose. Il a été prouvé qu'en changeant la température du moule d'injection, la quantité de cristaux PBS dans les matériaux pouvait aussi évoluer ; ce qui a un impact direct sur les propriétés thermomécaniques. Cette approche peut être mise à profit dans l'élaboration de matériau composite polymère à la demande suivant les exigences d'un cahier de charge précis.

L'étude a montré que le pourcentage de la fraction cristalline du binaire PBS/MCC injecté à 22°C était quasi identique à celle du binaire injecté à 78°C. Ceci est dû au fait que l'effet nucléant des fibres MCC force le polymère PBS à cristalliser très vite ; vu que le PBS vierge cristallise à 75°C. Ce comportement sera étudié dans le chapitre 5. Il semble que le plan d'expérience choisi n'a pas permis de comprendre l'effet de l'acétate de cellulose sur les propriétés thermogravimétriques et mécaniques (traction et flexion trois points) du composite PBS/CA/MCC en comparaison au mélange binaire PBS/MCC contenant 50 wt.% de fibres MCC. Ce composite n'a pas été produit car il était impossible à injecter.

Il aurait été intéressant d'évaluer l'intensité de l'effet hybride de couplage de l'acétate de cellulose. Dans cette étude, une teneur fixe de 20 wt.% a été choisie à la suite des analyses préliminaires. Il serait intéressant de faire varier cette teneur (5, 10, 15, 20 wt.%) et regarder comment elle influence l'évolution de la porosité visuelle (dont la morphologie) et même la porosité mesurée, les propriétés thermogravimétriques et les performances mécaniques.

Une analyse structurale plus poussée pourrait intégrer le couplage la spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X avec les observations microscopiques électroniques à balayage (MEB-EDX). Cette analyse permettra d'analyser localement les surfaces des fibres MCC dans le binaire PBS/MCC et de comparer leur composition chimique avec celles des fibres MCC dans l'hybride PBS/CA/MCC. Cette approche permettra d'apporter la preuve chimique de la présence de l'acétate de cellulose à la surface des fibres MCC dans l'hybride.

4. REGARDS SUR LES FONCTIONNALITÉS DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE ET DE LA CELLULOSE MICROCRISTALLINE SUR LES CINÉTIQUES D'ABSORPTION D'EAU, DE CRISTALLISATION ET DE DEGRADATION THERMIQUE D'UN COMPOSITE HYBRIDE À BASE DE POLYBUTYLÈNE SUCCINATE

INSIGHTS INTO THE FUNCTIONALITIES OF CELLULOSE ACETATE AND MICROCRYSTALLINE CELLULOSE ON WATER ABSORPTION, CRYSTALLIZATION, AND THERMAL DEGRADATION KINETICS OF A HYBRID COMPOSITE BASED POLYBUTYLENE SUCCINATE

Published in **Industrial Crops and Products** 222 (2024) 119572

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119572>

Thomas Sango^{a,b}, Ahmed Koubaa^a, Mohamed Ragoubi^b, Martin Claude Ngueho Yemele^c, Nathalie Leblanc^b.

^a Research Forest Institute (Institut de recherche sur les forêts–IRF), University of Québec in Abitibi–Témiscamingue (UQAT), 445 Boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, J9X 5E4, QC, Canada

^b UniLaSalle, Unité de recherche Transformations & Agro-Ressources, VAM²IN (EA 7519 UniLaSalle-Université d'Artois), Mont Saint Aignan, France.

^c Natural Resources Canada, Natural Climate Solutions Division, 580 Booth St, Ottawa, K1A 0E4, ON, Canada.

Résumé

L'évolution des cinétiques d'absorption d'eau, de cristallisation et de dégradation thermique (TD) jouent un rôle prépondérant dans les matériaux polymères renforcés par des charges naturelles et/ou fonctionnalisées. Ce travail examine les effets séparés et combinés de la cellulose microcristalline (MCC) et de l'acétate de cellulose ($CA_{DS=2.45}$) sur l'évolution des cinétiques du Pourcentage de d'absorption d'eau (WAP), de cristallisation et de TD de matériaux à base de Polybutylène Succinate (PBS). Des échantillons (n-PBS, PBS/CA, PBS/MCC, PBS/CA/MCC) en forme de disques ont été mélangés par extrusion puis moulés par injection. Les observations microscopiques (SEM) ont clairement indiqué que, comparément aux fibres MCC dans le composite binaire PBS/MCC, les fibres MCC du composite hybride PBS/CA/MCC sont enrobées par une couche blanchâtre indiquée comme étant le CA qui forme une interface "amphiphile" co-continue entre le PBS et les fibres MCC. Au cours de la première semaine de conditionnement de l'eau, l'effet encapsulant du CA a limité le WAP de l'hybride; tandis qu'au cours de la deuxième période d'immersion, le WAP a augmenté de 19% par rapport à celui du PBS/MCC en raison des activités synergiques des charges (CA et MCC) plastifiées. Les résultats d'Avrami à 80°C ont montré que le temps de demi-cristallisation ($t_{0,5}$) de l'hybride a augmenté de 64% et de 104% par rapport au n-PBS et au PBS/MCC, respectivement, indiquant que la couche de CA a restreint l'effet nucléant des fibres MCC. Les valeurs d'énergie d'activation (E_a) de l'hybride déterminées à des taux de conversion inférieurs ($\alpha \leq 0,25$) suivant le modèle Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) ont montré qu'elles étaient jusqu'à 14% plus élevées que celles du PBS/MCC, prouvant que le CA a retardé la dégradation thermique des fibres MCC. Pour des taux de conversion plus élevés ($\alpha \geq 0,5$), la synergie des deux charges a retardé la dégradation thermique du PBS. Les valeurs d' E_a obtenues à partir de la méthode Kissinger ont confirmé les résultats F-W-O précédents.

Mots clés : Absorption d'eau, Acétate de cellulose, Cellulose microcristalline, Composite hybride, Cristallisation, Dégradation thermique, Études cinétiques, Extrusion, Nucléation, Polybutylène succinate, Mélanges Polymères.

Keywords: Cellulose acetate, Crystallization, Extrusion, Hybrid composites, Kinetic studies, Microcrystalline cellulose, Nucleation, Polybutylene succinate, Polymer blends, Thermal degradation, Water absorption.

Abstract

The kinetic behavior of a polymer material filled with natural and/or functionalized reinforcement can evolve as far as water absorption, crystallization, and thermal degradation (TD) processes are concerned. This study investigates the separate and combined influence of microcrystalline cellulose (MCC) fibers and cellulose acetate (CA) on changes in the water absorption percentage (WAP), crystallization, and TD kinetics of polybutylene succinate (PBS) based materials. Disc-shaped neat PBS (n-PBS), binary (PBS/CA, PBS/MCC), and ternary hybrid (PBS/CA/MCC) specimens were produced via melt-extrusion and melt-injection. The SEM observations of the hybrid micrographs revealed that MCC fibers were whitish-coated by a CA layer that forms an "amphiphilic"-like co-continuous interphase between PBS and fibers. In the first week of water conditioning tests, the CA encapsulation activity limited the hybrid's WAP; while in the second immersion period, the WAP increased by 19% compared to that for PBS/MCC due to the synergistic activities of plasticized fillers. Avrami outcomes at 80°C showed that the hybrid's half-crystallization time ($t_{0.5}$) increased by 64% and 104% compared to n-PBS and PBS/MCC, respectively, indicating that the enrobing CA layer restrained the slight nucleating effect of MCC fibers. The hybrid activation energy (E_a) values determined at lower conversion rates ($\alpha \leq 0.25$) following the Flynn–Wall–Ozawa (F–W–O) model showed that they were up to 14% higher than those for PBS/MCC, evidencing that CA delayed the TD of MCC fibers. For higher conversion rates ($\alpha \geq 0.5$), the synergy of both fillers postponed the TD of PBS. The E_a values obtained from the Kissinger method confirmed previous findings.

Keywords: Cellulose acetate, Crystallization, Extrusion, Hybrid composites, Kinetic studies, Microcrystalline cellulose, Nucleation, Polybutylene succinate, Polymer blends, Thermal degradation, Water absorption.

4.1 Introduction

Cellulose $[(C_{12}H_{20}O_{10})_n]$ is well-known as the most abundant sustainable biosourced polymer on Earth (Azman Mohammad Taib et al., 2022; Abdul Khalil et al., 2014; Zugenmaier, 2008). It is a linear homopolysaccharide of biological origin whose repeating unit is cellobiose, a dimer of β -(1 $\rightarrow$ 4) linked D-glucopyranose units (Merci et al., 2015). The glucose ring contains three (03) hydroxyl functions (HO –), at C₂, C₃, C₆ positions which are responsible for the dimensional instability and chemical reactivity of cellulose (Abdul Khalil et al., 2012). Although cellulose has satisfactory nucleating efficiencies in thermoplastic polymers, it is less thermally stable than cellulose acetate (CA) because it starts degrading at $\sim 230^\circ\text{C}$ (de Azeredo, 2009; Huang et al., 2017; Ku et al., 2011). CA is the simpler and most common ester derivative of cellulose (Boulven et al., 2019). It is obtained through esterification, i.e., chemical substitution of –OH groups of cellulose backbones with acetate functions (Boulven et al., 2019; Huang et al., 2017). In its poly-acetylated state, CA can be used as a matrix ingredient to produce fully biobased composite materials with cellulose fibers as reinforcement (Boulven et al., 2019; Buchanan et al., 2003; de Azeredo, 2009). Unfortunately, CA chain structures contain residual HO – that can interact through hydrogen bonds (H-bonds) and rigid cyclic D-glucopyranose segments that restrain the mobility of CA macromolecules at R.T. (20°C). These structural configurations explain the brittleness of the biosourced material. Even though CA plasticizes significantly at high acetylation degrees – the acetylation degree is also referred as the Degree of Substitution – ($DS \geq 2.45$), its glass transition temperature (T_g) remains high, such that CA is relatively unmalleable without additional pre-treatment (Quintana et al., 2013; Vieira et al., 2011). Note that the DS is the average number of HO – substituted by acetate groups per anhydroglucose (AGU) unit.

Therefore, before being incorporated into a blend, CA generally requires pre-treatment with a substantial amount of external plasticizers (~ 30 wt.%) (Pang et al., 2015). These additives are small molecules (e.g.: xylitol, glycerol, polyethylene glycol, triethyl-

citrate, phthalate esters) that can either volatilize or migrate towards the surroundings of materials that are prone to compromise their initial properties (Quintana et al., 2013; Vieira et al., 2011), resulting in weaker performance, accelerated material aging, and negative affects on human health and the environment (Boulven et al., 2019). Highly ductile bio-polyesters (e.g.: polybutylene adipate terephthalate–PBAT, polycaprolactone–PCL, PBS) have been reported as softenability enhancers of brittle polymers such as polylactic acid–PLA and polyhydroxyalkanoates–PHAs (Aliotta et al., 2022; Barletta et al., 2022; Platnieks et al., 2021a; Rafiqah et al., 2021; Zhang et al., 2021). Hence, instead of external plasticizers, PBS can be mixed with CA to yield a potentially softer and more malleable blend, depending on the quantities of the components (Aliotta et al., 2022).

PBS is a semi-crystalline thermoplastic biopolyester with excellent processability, good thermal stability, and broad interest for applications such as packaging and automotive industries, among others (Barletta et al., 2022; Rafiqah et al., 2021). This fully compostable aliphatic polymer contains highly flexible macromolecules thanks to its relatively low PBS T_g (between -40 and -10°C) (Platnieks et al., 2021a). It is suitable for improving the softenability and malleability of brittle CA/MCC brittle blends (Platnieks et al., 2021b). Several studies have reported outstanding results on the evolution of the water absorption percentage (WAP), crystallization, and TD kinetics in binary and ternary hybrid composites made with a matrix of one or two thermoplastic biopolyesters (PBS, PBAT, PLA) blended with natural or functionalized polysaccharide reinforcements (Barletta et al., 2022; Hu et al., 2017; Li et al., 2017; Monika et al., 2019; Muthuraj et al., 2015; Vorawongsagul et al., 2021; Zhang et al., 2021; Zhang and Wang, 2018; Zhang et al., 2018; Zhou et al., 2016). However, no study to date has investigated the evolution of WAP, crystallization, and TD kinetics in a ternary hybrid composite with PBS/CA as a co-matrix reinforced with MCC fibers.

Nowadays, polysaccharide-reinforced thermoplastic composites are used for rigid packaging, luxury decoration, and automotive applications under peculiar environmental situations (Aliotta et al., 2022; Barletta et al., 2022; Zhang et al., 2021). For example, when exposed to heat or humidity, the behavior of cellulose-filled polyester materials can evolve during the service period. Therefore, from both academic and industrial perspectives, it is important to study the influence of both fillers (CA and MCC) on the WAP of PBS-based blends in order to understand, control and optimize industrial processes. The relative resilience of CA and MCC fibers to ambient conditions (such as heat and water molecules in the humidity) can affect the microstructure (degree of crystallinity and morphology) of a multiphase PBS-based composite, and hence its final performance (Ahmad Thirmizir et al., 2011; de Azeredo, 2009; Zhang et al., 2018; Zhang et al., 2021). Several investigations have shown that adding CA or MCC to PBS influences the evolution of the WAP and diffusivity in the resulting binary blends, both parameter values increasing with increasing filler content (Číhal et al., 2018; Espert et al., 2004; Frollini et al., 2013; Zhang et al., 2018; Zhang et al., 2021).

Furthermore, it has already been proved that the addition of the CA to the PBS gradually reduces the crystallization rate (CR) of the PBS/CA blend compared to the neat PBS (Číhal et al., 2018; Shi et al., 2018). Hu et al. (2017) and Muthuraj et al. (2015) demonstrated that, even at high cellulose fiber loadings (40 wt.%), MCC slightly increased the nucleation density (and thus the CR) of PBS/MCC composites. In a context where MCC fibers are mixed with a miscible blend of PBS and CA, would there be either a synergistic or an interference effect of the combined fillers on the crystallization kinetics of the PBS/CA/MCC?

The TD behavior of a polymer-based composite is generally affected by the content of the polysaccharide-sourced fillers (Sun, et al., 2016; Zhang et al., 2020) due to their low thermal stability compared to that of pure polymer. Furthermore, by determining

the E_a , it is possible to comprehend the complexities behind the TD mechanisms (Mothé and de Miranda, 2013; Zanatta et al., 2016). The F–W–O and Kissinger approaches are popular isoconversional models for estimating the E_a of thermally stimulated processes studied by DTG (Monika et al., 2019; Mothé and de Miranda, 2013; Sun, et al., 2016; Wellen and Canedo, 2014).

The particularity of the present study lies in its exploration of the separate and combined influences of CA and MCC on the evolution of the WAP, crystallization, and TD kinetics in a ternary PBS-based hybrid composite. PBS, CA, and MCC were blended using the twin-screw extrusion, and specimens (n-PBS, PBS/CA, PBS/MCC, and PBS/CA/MCC) were fabricated via injection moulding. SEM, gravimetric measurements, DSC, and TGA-DTG analysis were used to monitor changes.

4.2 *Experimental Section and Theory*

4.2.1 Materials

All the ingredients (MCC fibers, $CA_{DS=2.45}$ flour, and PBS pellets) are the same that were presented in the *sub-section 3.4.1*.

4.2.2 Preparation of PBS-based materials

PBS and CA were oven-dried at 70°C for 24 h before extrusion. MCC fibers were also oven-dried at 103°C overnight. The studied formulations are summarized in **Table 8**.

PBS-based materials were prepared following several steps to identify the single and combined influence of both fillers on the behavior of the PBS backbone. The ingredients were prepared following the steps explained in the *sub-section 3.4.2* and schematized in **Figure 38**. Disc-shaped specimens were produced using injection molding (MARS II130/600, Haitian, Ningbo, China) with the barrel temperatures ranging from 140 to 170°C. As described earlier, the extrusion and injection processes have been thoroughly optimized to produce less defected materials.

4.2.3 Water absorption measurements

Water absorption (WA) measurements were conducted by direct immersion of n-PBS and PBS-based blends in distilled water at ambient temperature according to ASTM D570-81 standard. Specimens were oven-dried at 70°C for 12 h, cooled, and immediately weighed to the nearest 0.001 g. The specimens were then immersed in distilled water for 125 days at room temperature (25°C). After 8 days of conditioning, they were removed from the water. Any surface water was blotted off with paper towels and the specimens were weighed immediately to the nearest 0.001 g and re-immersed in the water. The percentage of weight increased due to WA was calculated to the nearest 0.01% according to **Equation (4)**:

$$\%(W_a) = \frac{W_d - W_0}{W_0} \times 100 \quad (4)$$

where W_a is the total mass of absorbed water, W_d is the mass of the specimen after 8 days of immersion, and W_0 is the initial specimen mass. All values were averaged from three replicates.

Gravimetric measurements of the WA kinetics of PBS-based blends were carried out following Fick's law of mass transport. The absorption mechanisms can be determined by performing the WA kinetics and fitting the experimental data of **Equation (5)**:

$$\frac{W_a}{W_e} = kt^n \quad (5)$$

Equation (5) can be rewritten in the logarithmic form to **Equation (6)** :

$$\log \frac{W_a}{W_e} = \log k + n \log t \quad (6)$$

where W_e is the maximum amount of water sorbed at the equilibrium state. The constants k and n can be determined from the slope and intercept of the curve plotting $\log \left(\frac{W_a}{W_e} \right)$ versus $\log t$. The constant values depend on the absorption mechanisms: for

Fickian diffusion, $n = 0.5$; for pseudo-Fickian, $n < 0.5$; for relaxation-controlled, $n > 0.5$; and for anomalous transport (non-Fickian), $0.5 < n < 1.0$ (Petchwattana et al., 2017). WA in natural fiber-reinforced polymer materials generally exhibits Fickian diffusion behavior because the n values are similar and close to 0.5 for all specimens (Espert et al., 2004).

The next step was to analyze the parameters of the theoretical model. The diffusion coefficient D is the most important parameter of Fick's model, as it represents the ability of the swelling liquid to diffuse within the material structure. For short times ($\frac{W_a}{W_e} \leq 0.5$), **Equation (7)** can be used to estimate the D (Petchwattana et al., 2017).

$$\frac{W_a}{W_e} = \frac{4}{l} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (7)$$

where l is the thickness of the sample. The values of D were determined from the slope of the linear part of the plot of $\frac{W_a}{W_e}$ versus $t^{1/2}$.

4.2.4 Non-isothermal DSC measurements

Non-isothermal calorimetric measurements of n-PBS and its blends were performed using a DSC Q20 calorimeter (TA Instruments, USA) under dry nitrogen (N_2) flow. Temperature and energy calibrations were performed using pure zinc and indium. Specimens (10–20 mg) were placed in an aluminum pan and scanned from 20 to 180°C at a heating rate of 50°C.min⁻¹, held at 180°C for 5 min to erase the previous thermal history, and cooled at 20°C at a cooling rate of 10°C.min⁻¹. The crystalline weight fractions were computed from the enthalpy of the crystallization exotherms using **Equation (8)**:

$$\chi_{hc} = \frac{\Delta H_{hc}}{w \Delta H_m^0} \times 100 \quad (8)$$

where $\Delta H_m^0 = 110.3$ J/g (Hu et al., 2017) is taken as the standard melting enthalpy corresponding to an infinitely thick perfect PBS α -crystals, and w is the mass fraction

of the PBS in the formulation. The hot crystallization enthalpy (ΔH_{hc}) values were computed by integrating the exothermic peaks on the cooling curves between 80 and 140°C.

4.2.5 Isothermal DSC measurements and theory

Isothermal DSC measurements of n-PBS and PBS-based blends were investigated using the same DSC Q20 calorimeter under N₂ flow. Specimens were scanned separately from 20 to 180°C at a heating speed of 50°C.min⁻¹ and then maintained at 180°C for 5 min to fully melt the materials. Specimens were then quenched at selected temperatures (60, 75, 80, 85, and 90°C) for 50 min to enable crystallization. Specimens were then rapidly cooled to 20°C at 50°C.min⁻¹. From the thermograms, the heat of crystallization at time t (ΔH_t) and the related degree of crystallinity within the PBS fraction (χ_t) were determined. Note that T_C , ΔH_t , and χ_t were determined from the cooling scan. The relative crystallization degrees (χ_t) were computed from the crystallization exothermic enthalpy using **Equation (9)**:

$$\chi_t = \frac{\Delta H_t}{w\Delta H_m} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{w \int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} \quad (9)$$

where ΔH_m is the maximum crystallization enthalpy and w is the mass fraction of the PBS in the formulation considered.

The isothermal crystallization kinetics of the PBS-based materials were investigated at T_C ranging from 60 to 90°C using the Avrami equation **Equation (10)**:

$$1 - \chi_t = \exp(-kt^n) \quad (10)$$

where χ_t represents the relative crystallinity degree at crystallization time t . The parameters n and k are the Avrami exponent and the crystallization constant, respectively. They are related to the nucleation process and crystal geometry. **Equation (5.7)** can be rearranged into the following logarithmic form as **Equation (11)**:

$$\ln[-\ln(1 - \chi_t)] = \ln k + n \ln t \quad (11)$$

By plotting the line of $\ln[-\ln(1 - \chi_t)]$ versus $\ln t$, the values of slope n and the intercept $\ln k$ can be determined. The crystallization half-time ($t_{0.5}$), i.e., the time required for a specimen to complete half of the final crystallinity, was also determined using equation **Equation (12)** – to better comprehend the nucleation mechanism.

$$t_{0.5} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n} \quad (12)$$

4.2.6 Thermogravimetric analysis

TGA analyses were performed using a TA Instruments (USA) TGA Q50 analyser under nitrogen flow ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). A mass (5–20 mg) of each formulation was placed in an aluminium crucible pan and was scanned from 20 to 600°C at four different constant heating speeds ($10, 20, 30$, and $40^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). The thermal degradation kinetics of the n-PBS and the PBS-based blends were investigated using the Flynn–Wall–Ozawa (F–W–O) and the Kissinger methods (Sun et al., 2016; Zanatta et al., 2016).

The kinetic equations [**Equations (13)–(19)**] provide informations about the activation energy (E_a) during thermal reactions. **Equation (13)** presents the fundamental equation used for all solid-state kinetic studies describing the reduction in the reactant concentration:

$$\frac{da}{dt} = k(T) \times f(a) \quad (13)$$

where $k(T)$ is a temperature-dependent rate constant and $f(a)$ is the reaction model, which is a function describing the reaction mechanism and changes occurring with the evolution of mass conversion. The conversion rate α was defined using **Equation (14)** as:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad (14)$$

where w_0 is the initial mass at the beginning of the thermal reaction, w_t is the mass of the samples at time t , and w_f is the final mass at the end of the reaction. Meanwhile, the rate constant k is given by the Arrhenius **Equation (15)**:

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (15)$$

where A is the frequency factor, E_a (kJ.mol⁻¹) is the apparent activation energy, T (°K) is the absolute temperature, and R is the gas constant (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹). The combination of **Equations (13)** and **(15)** gives the following **Equation (16)** :

$$\frac{da}{dt} = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \times f(a) \quad (16)$$

$$\frac{da}{dT} = \frac{da}{dt} \times \frac{dt}{dT} \quad (17)$$

$$\frac{da}{dT} = \frac{da}{dt} \times \frac{1}{\beta} \quad (18)$$

where the $\beta = \frac{dT}{dt}$ is the heating rate in °C.min⁻¹. The combination of **Equations (16)**, **(17)**, and **(18)** gives **Equation (19)**.

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{\beta} \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \times f(a) \quad (19)$$

As reported by Sun and collaborators (2016), the integration of **Equation (19)** using empirical F–W–O approximation gives **Equation (20)**.

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{R.g(a)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (20)$$

where β represents is the heating rate in °C.s⁻¹. A is the frequency factor and α is the conversion rate. E_a (kJ.mol⁻¹) is the apparent activation energy. T (°K) is the absolute

temperature. R is the gas constant ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). The E_a values can be determined through the slope $-0.4567 \frac{E_a}{R}$ of the straight line obtained by plotting $\log \beta$ against $\frac{1}{T_m}$.

Regarding the Kissinger model, Sun and colleagues (2016) and Zanatta and co-workers (2016) mentioned that the integration of **Equation (19)** gives **Equation (21)**.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (21)$$

By plotting $\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right)$ against $\frac{1}{T_m}$ for different heat rates, E_a can be determined from the slope $-\frac{E_a}{R}$ of the straight line obtained.

4.2.7 Morphologic analysis

The texture of the fracture facies and the filler dispersion state in the PBS-based blends were investigated using SEM analysis. The morphologies of all specimens were observed following the procedure described in *sub-section 3.4.4* of Chapter 3. In this case, it was interesting to evidence the presence of the CA layer on the surface of MCC fibers.

4.3 Results and discussions

4.3.1 Water absorption: measurements: kinetic and diffusion

Figure 48a illustrates the WAP plotted against time (hours) for PBS-based materials. MCC-filled specimens exhibit a WAP of $\sim 1\%$ after 24 h immersion, while PBS/CA shows a WAP of 0.65% , n-PBS being the least absorbent material. All specimens ingest water very rapidly in the first immersion stage (0–12 h) and level off thereafter at a relative plateau where the WAP values of the materials remain constant as the water permeation reaches a stationary state. After 432 h of immersion, n-PBS equilibrates at a WAP of 0.8% , whereas all other formulations continue to absorb water. On the one hand, this can be explained by the fact that the n-PBS chain backbones contain polar sites (ester functions, hydroxyl, and carboxyl end groups) where incoming water

molecules (WM) can be fixed via H-bonds (Ahmad Thirmizir et al., 2011; Číhal et al., 2018; Espert et al., 2004). On the other hand, the fracture facies of n-PBS in **Figure 48d** exhibit several cavities – of approximately 10 μm in size – which are filling flaws of the injected materials (Espert et al., 2004). These microdefects unwillingly appeared in the injected samples. As said earlier, the injection moulding had been thoroughly optimized to minimize the development of these voids. These free volumes could have bungled the mechanism of the water diffusion by acting as capillary micro-voids in the pure PBS (Petchwattana et al., 2017).

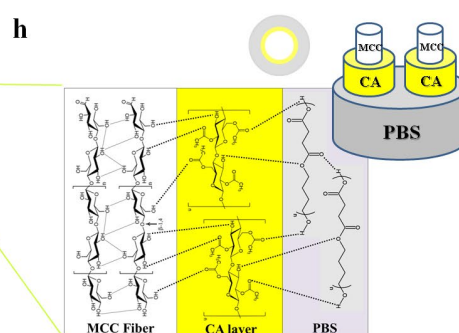
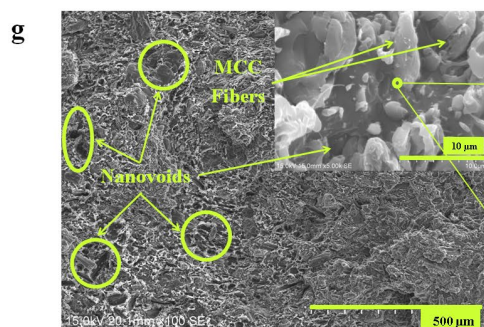
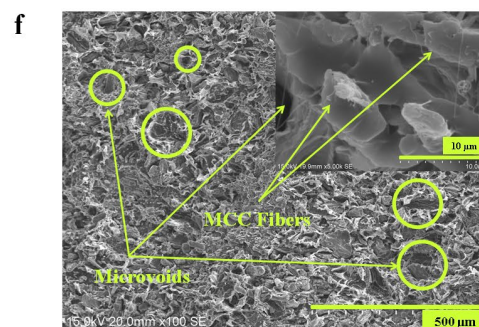
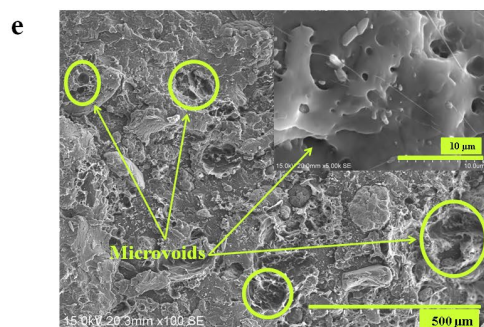
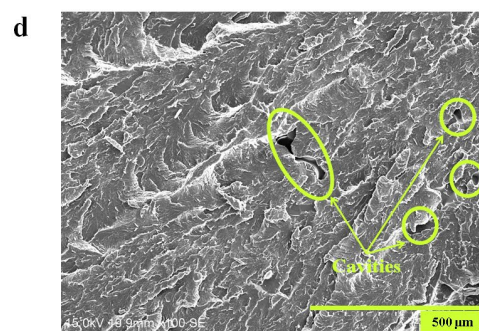
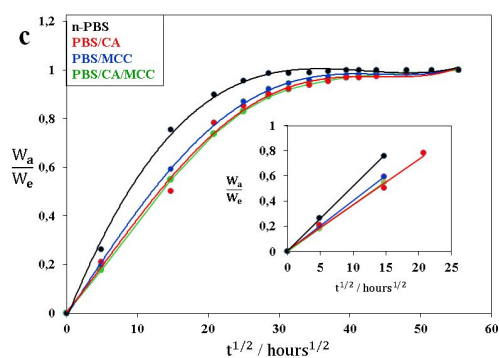
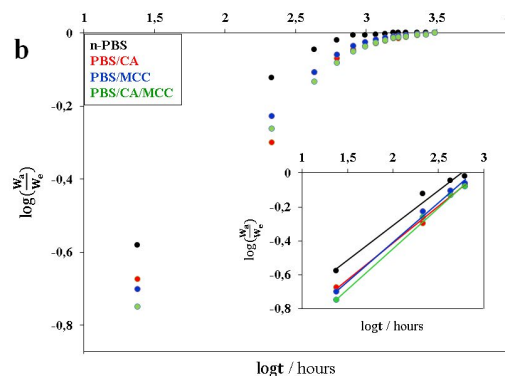
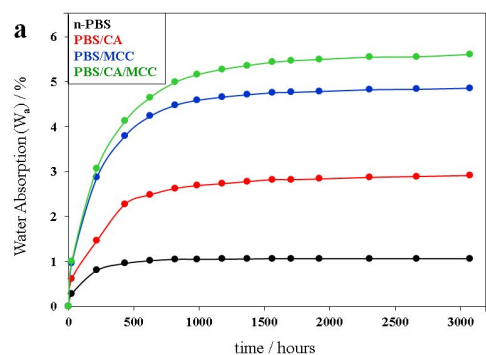


Figure 48

a. Plots of water absorption (Wa / %) versus time (hours) for n-PBS and PBS-based blends. b. Diffusion curve fittings for PBS-based materials. c. Relationship between the WA ratio (Wa/We) versus $t^{1/2}$ for PBS-based materials. SEM micrographs for tensile fractured surfaces showing cavities and voids in d. n-PBS, e. PBS/CA, f. PBS/MCC, and g. PBS/CA/MCC. h. Schematic representation of physical interactions between ingredients at the interface in the hybrid.

The PBS/CA blend saturates after 840 h of immersion, reaching its equilibrium point with a WAP of ~188% higher than that for n-PBS. From **Figure 48a**, it seems that the saturation begins at 500 h. The PBS/CA curve shows that from 0 h to 500 h, there is a first straight WAP jump. Afterwards, from 500 h to 840 h there is second slight straight WAP jump. The saturation threshold was determined from the point where the WAP does not vary by more than 10% compared to the maximum WAP. The calculations show that from 840 h to 3200 h, the WAP increases by ~8% while from 500 h to 3000 h, the WAP increases by ~14%. This behavior can be ascribed to acetyl functions and polar hydrophilic hydroxyl groups in PBS and CA, which can fix WM through H-bondings, as reported by Espert et al. (2004). Note that the CA macromolecules have more polar sites per repeating unit than PBS (see **Figure 48h**), which can contribute to increased WAP (Boulvent et al., 2019). The PBS/CA fracture surface (**Figure 48e**) also presents some micro-voids (~2 μm) where WM can diffuse. These imperfections might increase the contact surface between PBS/CA and WM during the swelling time, leading to increased WAP. Taken together, these explanations could account for why PBS/CA absorbs more water than n-PBS.

PBS/MCC saturates after 1600 h with a WAP of ~463% and ~96% higher than the WAP for n-PBS and PBS/CA, respectively. This increased WAP, through H-bonding, can be attributed to the higher number of absorption microchannels due to the addition of hydrophilic MCC fibers to the hydrophobic PBS. **Figure 48f** displays interfacial voids, poor adhesion between ingredients, and therefore greater porosity in PBS/MCC,

which allows more WM to migrate into MCC structures. The capillary activity of these structural defects increases the contact surface between the ingredients and WM, thereby increasing the blend WAP owing to the strong H-bonding potential of WM. Note also that the MCC backbone chains have six HO – groups per cellobiose repeating unit while CA macromolecules have only two HO – groups. This high density of available polar sites explains the swelling capacity of MCC fibers, which can absorb more WM in PBS/MCC compared to all MCC-free specimens (Espert et al., 2004; Petchwattana et al., 2017). The increased WAP at higher capillary activity is generally explained by the appearance of water clusters due to WM stored in the gaps, pores, and micro-channels of the composite structure (Cosquer et al., 2021; Frollini et al., 2013).

The PBS/CA/MCC hybrid shows the highest WA behavior. It gradually saturates to a plateau after 1600 h of conditioning, with a WAP of 19% higher than that for PBS/MCC. The addition of MCC fibers appears to promote higher WAP – compared to CA – due to the high density of strong H-linking polar sites (Pang et al., 2015). However, **Figure 48a** shows comparable WAP for the first immersion week (~190 h) for both MCC-filled blends. After this first stage, both materials absorb water relatively similarly until reaching equilibrium state where the WAP for the hybrid PBS/CA/MCC and PBS/MCC is 550% and ~463% higher, respectively, than that for n-PBS. Moreover, similar to PBS/MCC, the PBS/CA/MCC fracture facies present randomly dispersed MCC fibers (see **Figure 48g**). Nevertheless, contrary to MCC fibers in the inserted figure of **Figure 48f**, the micrograph of **Figure 48g** shows that hybrid MCC fibers are entirely whitish-coated and voids' sizes are significantly reduced. Pang and co-workers (2015) reported similar observations about cellulose acetate/kenaf fibers' biocomposites. This change of the hybrid microstructure was ascribed to the compatibilizing functionality of CA. The hybrid shows a hollow texture with several nanovoids that serve as absorption channels for WM towards hydroxyl sites. Thus, even with higher filler content (50 wt.%), the activity of the initial hybrid specific surface is somehow restrained. Among the plausible explanations is the formation of

CA interface layers around MCC fibers that would limit the WA dynamics in the first immersion stage, because all ingredients polar sites are strongly trapped within the H-bonding network as demonstrated by Sango et al. (2023). The CA layer surrounding the MCC fibers regulates and slows the WM diffusion in the MCC structure, thereby extending the hybrid saturation time (Cosquer et al., 2021). In the second immersion stage, the WM previously sorbed in the first stage gradually plasticize the hybrid, which loosens the H-bonding network and frees up both hydrophilic hydroxyl and ester sites in the ingredients. These polar sites create a strong affinity with WM, which would act to increase the WAP until saturation (Espert et al., 2004; Petchwattana et al., 2017). This expansion of the effective specific surface provides available active functional sites that significantly increase the hybrid's absorption capacity. Moreover, at higher WAP, it was suggested that the coalescence of sorbed WM led to the formation of water clusters after saturation (Cosquer et al., 2021). Taken together, these arguments could account for why PBS/CA/MCC is more absorbent than PBS/MCC.

Tableau 10
Data for the WA mechanism from the linear fitting.

	WA at the equilibrium (%)	n	k (h ²)	D (m ² .s ⁻¹)
Formulations				
n-PBS	1.0624	0.4106	0.0740	3.2154×10 ⁻⁹
PBS/CA	2.9146	0.4358	0.0537	4.1148×10 ⁻⁹
PBS/MCC	4.8579	0.4798	0.0443	5.0744×10 ⁻⁹
PBS/CA/MCC	5.6076	0.4962	0.0379	4.3687×10 ⁻⁹

Further WA kinetic studies of the PBS-based materials were performed to plot the curves shown in **Figures 48(b-c)** and determine the values of **n**, **k**, and **D** presented in **Table 10**. For all formulations, **n** values are relatively close to **0.5**, indicating that the swelling mechanism can be classified as Fickian (Cosquer et al., 2021). From **Figure 48a**, the slope of the curve at the transient regime is clearly higher for filled materials than for n-PBS, and the water diffusion at the steady state is lower for n-PBS, indicating higher water diffusivity into the filled specimens. These results agree with previous

findings (Ahmad Thirmizir et al., 2011; Petchwattana et al., 2017). The PBS/CA diffusion coefficient D is 20% and 4% lower than that for PBS/MCC and PBS/CA/MCC, respectively. This result confirms that PBS/CA hardly permeates WM more than MCC-filled formulations. Moreover, the closeness of the D values for both CA-filled materials also validates the hypothesis of the crown-like interface activity of the CA polymer around MCC fibers in the hybrid, which would restrain the diffusivity of water in the first absorption stage. Taken together, all these findings suggest that, in the first conditioning week, the combination of both fillers induces an interference effect on the hybrid's WA capacity. In contrast, in the second immersion period, the WAP increases due to the synergistic activities of CA and MCC.

4.3.2 Non-isothermal analysis for n-PBS and PBS-based blends

Figure 49 exhibits the DSC thermograms obtained from the cooling of the quiescent melt of the n-PBS and the PBS-based blends. The thermal behavior of PBS in the PBS-based materials is relatively affected when each filler is added to the biopolyester. The cooling scan of n-PBS shows an exotherm between 50°C and 90°C with a relative hot crystallization degree (χ_{hc}) of 63.73 J.g⁻¹ and a hot crystallization temperature (T_{hc}) of 75°C (see **Table 11**). These crystallization parameters significantly decreased by ~18% and 21%, respectively, when 20 wt.% of the CA is mingled with PBS, indicating that CA chains obstruct the nucleation ability of PBS due to steric encumbrance associated with CA acetyl groups and anhydroglucosidic cycles. Several authors have reported similar conclusions (Barletta et al., 2022; Číhal et al., 2018; Hu et al., 2017; Shi et al., 2018; Zhou et al., 2012). Both χ_{hc} and T_{hc} increase slightly by 3% with the addition of 30 wt.% of MCC in the PBS. This confirms the light heterogeneous nucleating activity of the MCC, which induces transcrystallinity in the PBS (Hu et al., 2017; Zhang et al., 2018).

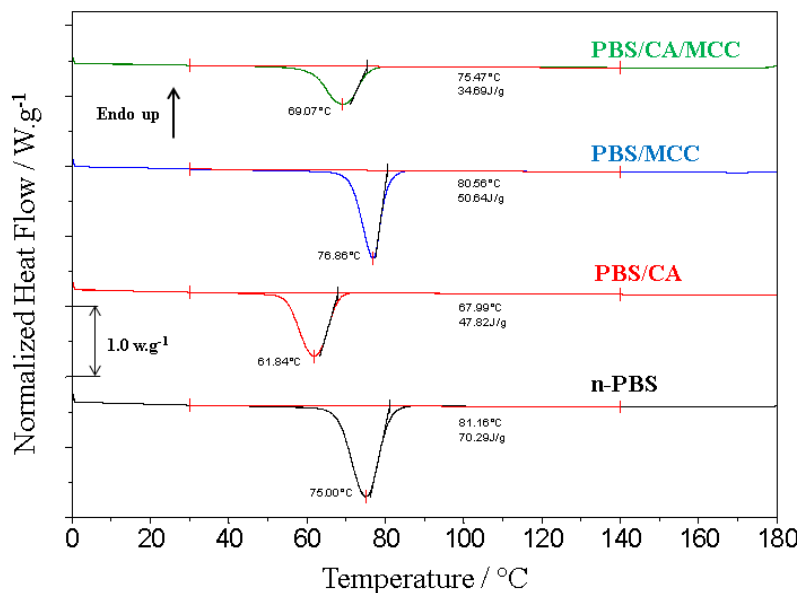


Figure 49
Non-isothermal cooling DSC thermograms for n-PBS and PBS-based blends.

Tableau 11
DSC calorimetric data for n-PBS and PBS-based blends.

Samples	T_{hc} (°C)	ΔH_{hc} (J.g ⁻¹)	χ_{hc} (%)
n-PBS	75* (55 – 85)	70.3±0.5	63.7±0.2
PBS/CA	62* (53 – 73)	47.8±0.3	54.2±0.6
PBS/MCC	77* (58 – 85)	50.6±0.8	65.6±0.5
PBS/CA/MCC	70* (52 – 79)	34.7±0.2	62.9±0.8

* Temperatures at the optimum of the crystallization curves

Regarding the hybrid, the combined effect of the two fillers on the structuration ability of the PBS macromolecules does not impact its relative χ_{hc} . Still, its T_{hc} decreases by 5°C compared to that of n-PBS, possibly due to H-bonds formed between the carbonyl esters and hydroxyl functions of the PBS macromolecules and CA chains resulting in intermolecular chain entanglements (Zhou et al., 2012). These entanglements would hinder the mobility of PBS chain segments, leading to weak heterogeneous nucleation efficiency of MCC in the hybrid, unlike the binary PBS/MCC composite (see **Figure**

48h). This confirms that in the ternary hybrid, CA forms like an interface layer that enrobes the MCC fibers, preventing direct physical interactions between MCC fibers and PBS. This would not be conducive to the transcrystallization in the PBS matrix. This result aligns with other relevant studies (Aliotta et al., 2022; Zhang et al., 2018).

4.3.3 Isothermal crystallization kinetics for n-PBS and PBS-based blends

To understand the development of crystallinity in the hybrid PBS/CA/MCC during isothermal crystallization, the Avrami model was employed to compare the kinetics of PBS/CA/MCC with other PBS-based materials. The exotherms and Avrami plots for n-PBS and the PBS-based blends are illustrated in **Figure 50**. **Figures 50(a-d)** show S-shaped-like curves relative crystallinity as function of time for PBS-based materials at various temperatures. With increasing supercooling (i.e., the difference between the melting temperature and T_C), the exothermal peaks become more intense, sharper, and thinner. Consequently, the time needed to complete crystallization decreases with the isothermal crystallization temperature, regardless of the material's formulation. It can be noted that, for each crystallization temperature, PBS/MCC takes less time to saturate its crystallization as compared to n-PBS and PBS/CA. The profile of the PBS/CA/MCC seems a little bit complex to describe. This point will be addressed hereafter. Other researchers have reviewed or reported equivalent results (Barletta et al., 2022; Frollini et al., 2013; Rafiqah et al., 2021; Vorawongsagul et al., 2021).

The representative Avrami plots of all formulations are illustrated in **Figures 50(m, n, p, q)**. The characteristic parameters **n**, **k**, and **$t_{0.5}$** were calculated from the slopes and intercepts, as summarized in **Table 12**. Note that the crystallization parameters for PBS significantly evolved with the addition of either or both fillers.

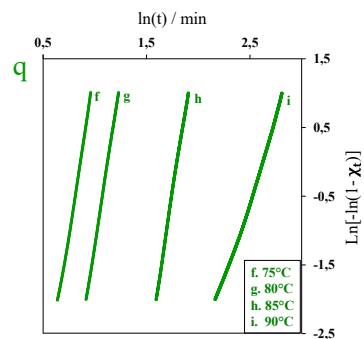
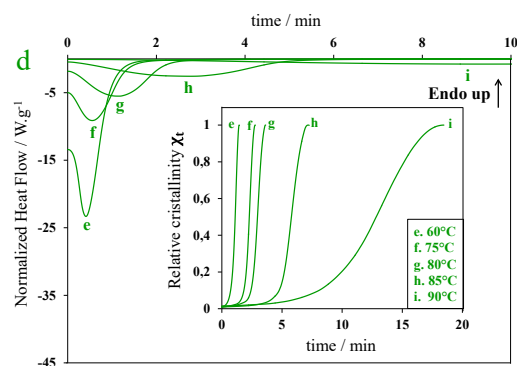
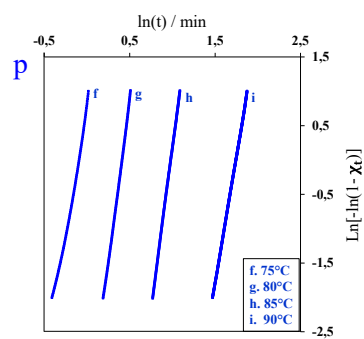
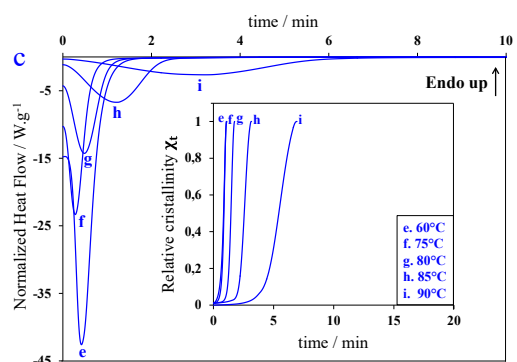
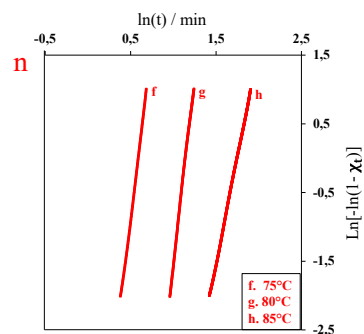
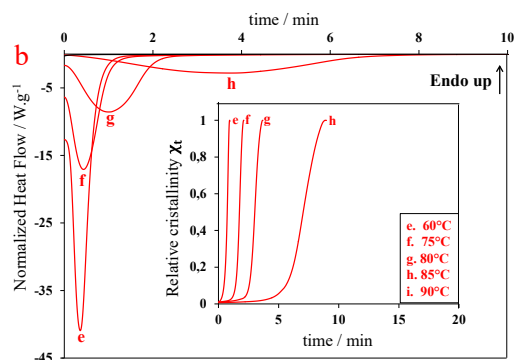
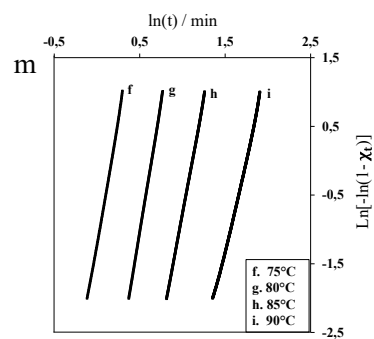
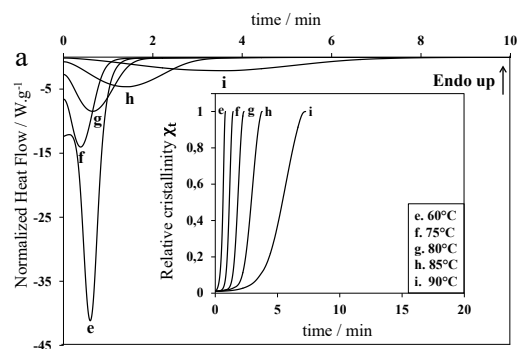


Figure 50

Crystallization kinetics obtained from DSC thermograms for a. n-PBS, b. PBS/CA, c. PBS/MCC, and d. PBS/CA/MCC. Avrami plots of $\ln[-\ln(1-\chi_t)]$ against $\ln(t)$ at different isothermal crystallization temperatures: m. n-PBS, n. PBS/CA, p. PBS/MCC, and q. PBS/CA/MCC.

The n values fluctuate between 2 and 3, regardless of the formulation, suggesting an instantaneous emergence of nucleated axialites and sporadic growth of three-dimensional truncated spherocrystals (Aliotta et al., 2022; Kuan et al., 2006; Li et al., 2017; Zhang et al., 2018). As the crystallization mechanism remains relatively unchanged for all specimens, the addition of CA and/or MCC to PBS appears to have slight influence on the spatial crystal growth of PBS.

Tableau 12

DSC kinetics parameters (n , k , and $t_{0.5}$) for n-PBS and PBS-based blends.

Samples	T / °C	k min ⁻¹	$t_{0.5}$ (min)	n	n_{average}	R ²
n-PBS	75	0.5304	1.13	2.19	2.46	0.985
	80	0.1747	1.81	2.33		0.988
	85	0.0412	2.89	2.66		0.991
	90	0.0037	5.38	2.64		0.999
PBS/CA	75	0.1950	1.74	2.29	2.51	0.989
	80	0.0406	3.02	2.57		0.991
	85	0.0079	5.39	2.66		0.999
	90	-----	-----	-----		-----
PBS/MCC	75	0.9984	0.87	2.62	2.76	0.984
	80	0.2406	1.45	2.83		0.987
	85	0.0454	2.56	2.90		0.986
	90	0.0076	5.43	2.67		0.998
PBS/CA/MCC	75	0.1598	2.28	1.78	2.24	0.982
	80	0.0642	2.96	2.19		0.988
	85	0.0157	5.78	2.16		0.999
	90	0.0005	12.83	2.82		0.989

For the same T_C , the crystallization half-time ($t_{0.5}$) is shorter for n-PBS than for PBS/CA, while the $t_{0.5}$ is significantly longer for n-PBS than for PBS/MCC. The $t_{0.5}$ is conventionally used to compare crystallization rates. These results are in agreement with previous non-isothermal DSC outcomes, i.e., the capacity of CA to delay

crystallization and the ability of MCC fibers to accelerate the nucleation rate of polyesters (Číhal et al., 2018; Kuan et al., 2006; Li et al., 2017; Zhou et al., 2012; Zhou et al., 2016). The results for the $t_{0.5}$ in the ternary system seem mudding and confusing, because for the same T_C , the $t_{0.5}$ for PBS/CA/MCC and PBS/CA are quite similar. At the same time, the $t_{0.5}$ for the hybrid blend is meaningfully prolonged by over 50% compared to n-PBS. It is worth mentioning that the evolution of the crystallization constant k corroborates the fluctuation of the $t_{0.5}$: k decreases as T_C increases, regardless of the material. For each T_C , the k values for CA-filled specimens are lower than those for n-PBS, while those for PBS/MCC are higher. Taken together, these findings strengthen the assumed enrobing-like interface activity of CA (see **Figure 48h**) between MCC fibers and PBS in the hybrid, CA forming a co-continuous layer.

Based on the aforementioned results, there are strong physical affinities between CA chains and MCC fibers in the hybrid (see **Figure 48h**): the MCC fibers appear to be enrobed by CA chains through H-bonding, while the CA macromolecules are entangled with PBS chains, restricting their molecular mobility. This wrapping activity weakens the nucleation ability of MCC fibers because their direct contact with PBS chains restricts the formation of spherocrystals. Zhang et al. (2018) have observed similar behavior in a ternary hybrid composite made of PLA/PBS/cellulose nanocrystals (CNCs). In that case, the CNC effect on PLA crystallization was inhibited by the addition of PBS to the hybrid. The authors justified the restriction of PLA heterogeneous nucleation by encapsulating CNCs in the PBS. In the present study, the overall crystallization process (primary nucleation and superstructural crystal growth) in the hybrid appears to be influenced more by CA than MCC, indicating that the growth of heterogeneous nuclei is activated similarly in PBS/CA as well as in the PBS/CA/MCC.

4.3.4 Thermal degradation for n-PBS and PBS-based blends

Figures 51(a-f) shows the TGA-DTG thermograms for MCC, CA, n-PBS, and PBS-based blends at four heating rates (10, 20, 30, and 40°C.min⁻¹). The analysis of the TGA-DTG curves reveals that the maximum thermal degradation rate increases with the increasing heating rate. Zhang and co-workers (2020) obtained similar results for wood/polycarbonate composites. The TD results for the PBS-based materials indicate only one decomposition stage for MCC-free formulations [**Figures 51(a-b)**], but two decomposition stages for MCC-filled materials [**Figures 51(c-d)**]: the first degradation step is attributed to the pyrolysis of cellulose fibers, which occurs in the 250–480°C temperature range. In contrast, the second degradation step, which occurs between 270 and 520°C, is assigned to the pyrolysis of the PBS polymer. As the temperature increases, depolymerization reactions take place; the component polymerization degrees are reduced; cellulose anhydro-glycosidic bonds and PBS ester functions are broken; carbon-carbon bonds are cleaved; free radicals appear; H₂O, CO, and CO₂ are formed; and finally, inorganic ashes, and coal are released (Mothé and de Miranda, 2013; Zhang et al., 2020).

The results for MCC-loaded materials (PBS/MCC and PBS/CA/MCC) are noteworthy: the DTG thermograms for PBS/MCC show a kind of "Russian-mountain" profile, while the hybrid shows a staircase-like profile, regardless of the heating rate. This indicates that there is a physical cross-linked continuity between MCC fibers, CA, and PBS in the hybrid composite: it seems that there are strong physical affinities between CA chains and MCC fibers in the hybrid due to a highly densified H-bond network, confirming that the MCC fibers are encapsulated in the CA polymer. As shown in **Figures 51(e-f)**, CA is more thermally stable than MCC fibers, regardless of the heating rate (Boulven et al., 2019). It seems that CA behaves like a co-continuous layer between MCC and PBS, thereby delaying the degradation of the cellulose fibers. This will be demonstrated in the following sub-sections.

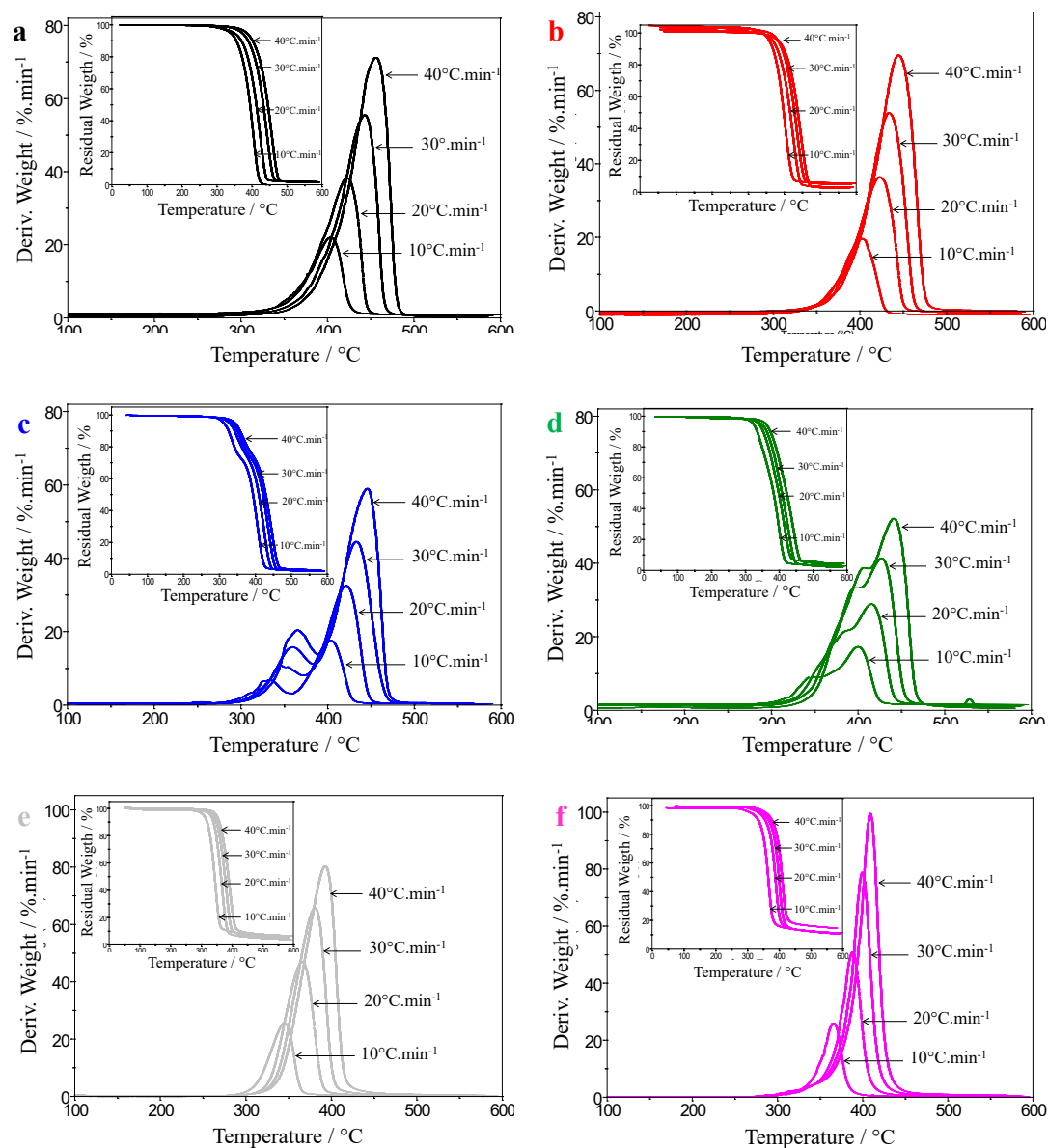


Figure 51

TGA-DTG thermograms for a. n-PBS, b. PBS/CA, c. PBS/MCC, d. PBS/CA/MCC, e. MCC, and f. CA.

To better understand the TD behavior of the hybrid, the activation energies (E_a) for MCC, CA, n-PBS, and PBS-based blends were determined using the Kissinger and F–

W–O models. The kinetic parameters determined by different approaches are comparable when calculated on similar scales (Zanatta et., 2016).

4.3.5 Kinetics of thermal degradation: the Kissinger model

Figures 52(a-b) displays the linear plots of $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ against $\frac{1}{T_m}$ using the Kissinger method for MCC, CA, n-PBS, and PBS-based blends: **a.** First maximal degradation step (pyrolysis of the MCC fibers), **b.** Second maximal degradation step (pyrolysis of the PBS). All E_a values were determined from the MCC and PBS degradation peaks of the DTG curves using the maximum thermal decomposition temperature ($T_{d,max}$) for each heating rate. The calculations yielded two types of E_a for each MCC-filled specimen and one E_a for each MCC-free specimen. $E_{a,1}$ values can be correlated with the thermal degradation of MCC in the pure form and in the composites. In contrast, $E_{a,2}$ values represent the second activation energies corresponding to PBS degradation in the neat polymer and in all the blends. The E_a ($E_{a,1}$, $E_{a,2}$) values were calculated from the linear slope data, as plotted in **Figure 52(a-b)** and presented in **Table 13**.

Tableau 13

Activation energy ($E_{a,1}$, $E_{a,2}$) values calculated using the Kissinger method for MCC, CA, n-PBS, and PBS-based blends.

Samples	Kissinger method	
	$E_{a,1}$ (kJ.mol ⁻¹)	$E_{a,2}$ (kJ.mol ⁻¹)
MCC	104±8	-----
CA	112±7	-----
n-PBS	-----	98±9
PBS/CA	-----	114±8
PBS/MCC	105±17	116±5
PBS/CA/MCC	107±2	118±4

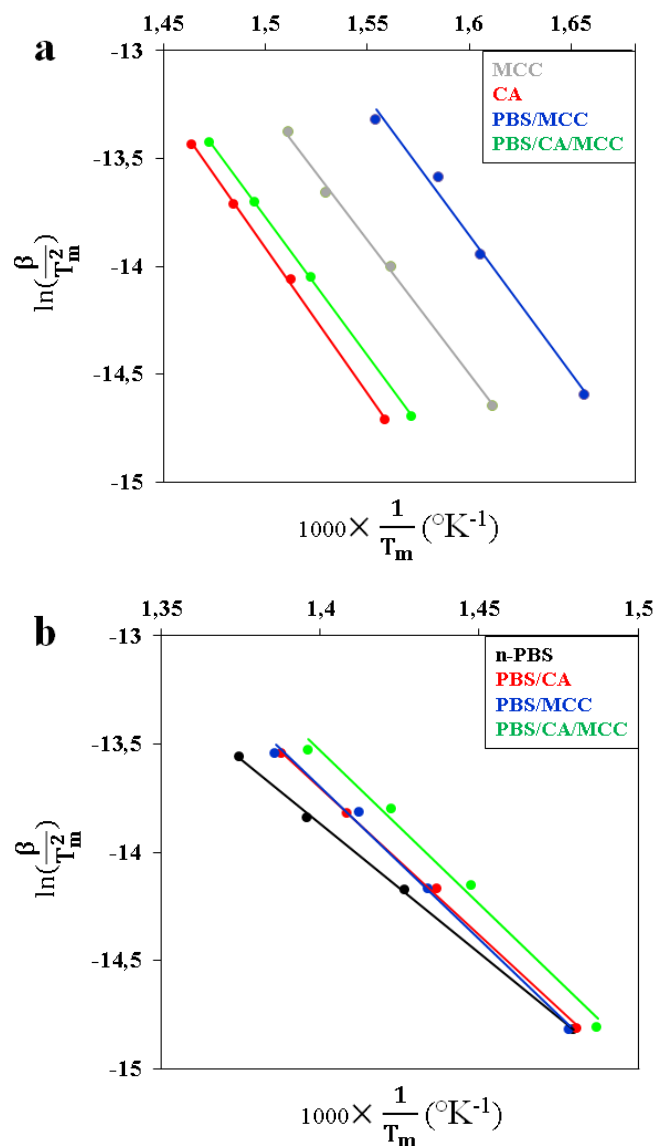


Figure 52

Linear plots of $\ln(\beta/(T_m^2))$ against $1/T_m$ from the Kissinger method for CA, MCC, n-PBS, and PBS-based blends: a. First maximal degradation step (pyrolysis of the MCC fibers), b. Second maximal degradation step (pyrolysis of the PBS polymer).

The second PBS activation energy ($E_{a,2}$) for the n-PBS is lower than that for PBS in the PBS-based blends. Furthermore, if the standard deviations of the Kissinger parameter values are considered, the degradation of the PBS polymer in PBS-based

materials increases with the addition of each and both fillers (MCC and CA). This is consistent with the outcomes of Zhang et al. (2020) whom have reported similar trends. The first activation energy ($E_{a,1}$) value for MCC in PBS/MCC is slightly lower ($\sim 2\%$) than that for MCC in PBS/CA/MCC. This indicates that the CA layer surrounding the fibers in the hybrid may delays the degradation of the embedded MCC phase which degrades at a higher energy, thus leading to a higher $E_{a,1}$ ($107 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) value (Zanatta et al., 2016; Zhang et al., 2020). Although the Kissinger model helped to understand the organization of ingredients (MCC, CA, and PBS) in the hybrid, it is important to note that this method is limited at the maximum thermal degradation temperatures of the DTG curves because, in the Kissinger model, the apparent E_a value is calculated at the point of maximum reaction rate, using different heating rates for the same conversion. Thereby, the F–W–O model is more informative because it provides reliable insights into the kinetics and mechanisms of complex reaction processes. Thus, the F–W–O model considers the evolution of the E_a with the conversion degree (α) along the entire heating domain (Sun et al., 2016).

4.3.6 Kinetics of thermal degradation: the Flynn–Wall–Ozawa model

Under the F–W–O model, the E_a values were determined using the data from the isoconversional linearization slopes, as presented in **Figures 53(a-f)**. The straight slopes, referring to isoconversions, show higher parallelism across the entire temperature range. The lines were plotted in the conversion rate range between $\alpha=0.1$ and $\alpha=0.9$, the domain where the components of the specimens decomposed. The calculated E_a values for MCC, CA, n-PBS, and PBS-based blends are reported in **Figure 54**. The thermal decomposition behavior of a material may be approximated as the sum of the contributions of its components (Mothé and de Miranda, 2013; Sun et al., 2016). Moreover, the organization of the ingredients in the material can be revealed through changes in the reaction media. These changes are caused mainly by intrinsic interactions between the components at random points and heterogeneity in the materials.

Figure 54 can be divided into two degradation sections: the transient section which is located between $\alpha=0.1$ and $\alpha=0.25$ corresponds to the conversion rate range where all ingredients and PBS-based materials reach the potential barrier so that the pyrolysis can start. The second section ($\alpha \geq 0.25$) corresponds to the conversion rate range where materials are entirely degraded.

The analysis of the activation energy profiles for PBS-based materials (PBS/CA, PBS/MCC, PBS/CA/MCC) shows that all their activation energies are higher than those for the ingredients (CA, MCC, PBS) taken alone; particularly in the conversion rate region of $\alpha \geq 0.33$. This indicates that the blending of PBS with each of both fillers generates new interactions which increase the stability of the blends. From **Figure 54**, it can be observed that CA is more stable than MCC and n-PBS in the conversion rate range between $\alpha = 0.2$ and $\alpha = 0.9$. According to **Table 14**, the conversion rate of the CA polymer requires higher E_a because of the residual H-bonds and the huge volume of the acetyl groups grafted on the main skeleton. Moreover, MCC showed E_a values higher than those for n-PBS. This is ascribed to the huge density of stabilizing H-bonds present between the hydroxyl groups in the fibers. n-PBS contains very few H-bonds because the thermoplastic polymer has only two hydroxyl groups at the ends of each macromolecule. The cleavages of the carbon-carbon (C – C), the carbon-oxygen (C – O, C = O), and the cellulose anhydro-glycosidic bonds, which occur between 300 and 470°C, is less energy-consuming in n-PBS than in MCC fibers, CA being more energy-consuming than MCC fibers. The n-PBS presents a small shoulder between $\alpha = 0.1$ and $\alpha = 0.4$. This is assigned to the main depolyesterification of the thermoplastic polymer chains.

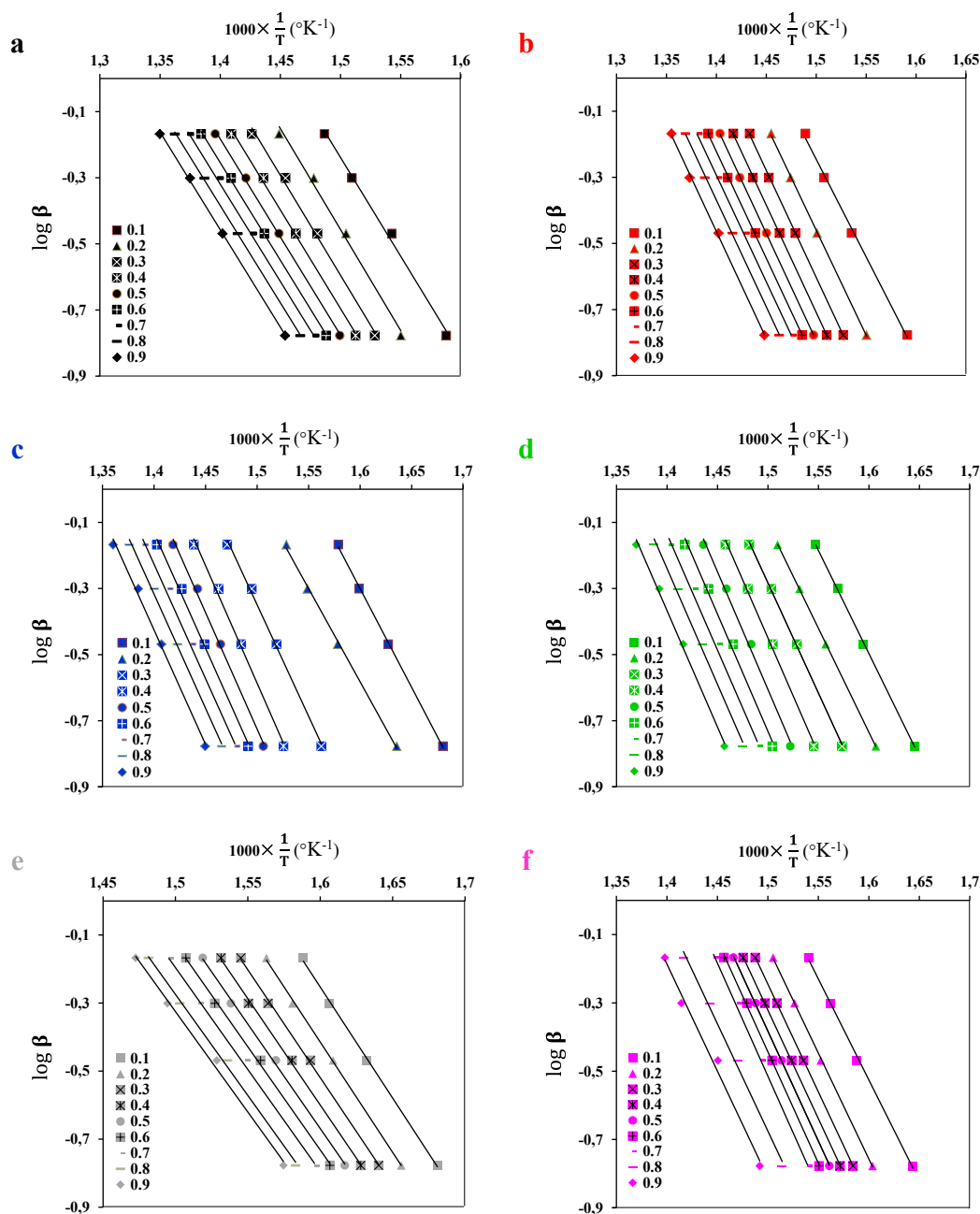


Figure 53

Isoconversional lines for predefined conversion rate α increasing from right to left, obtained by the F-W-O model for the calculation of the activation energies of a. n-PBS, b. PBS/CA, c. PBS/MCC, d. PBS/CA/MCC, e. MCC, and f. CA.

It is noteworthy that n-PBS and MCC activation energies drop gradually with increasing conversion rate ($\alpha \geq 0.2$) while the CA activation energies increase with the conversion rate up to $\alpha = 0.7$ and slightly drop afterwards. These specific behaviors are observed in polysaccharides due to their complex pyrolysis mechanism which involves multiphase reactions, highly unstable intermediate, heat, and mass transfer (Antal Jr. and Varhegyi, 1995; Lin et al., 2009).

Tableau 14

Data on the dependence of the conversion rate α with the temperature T(°C) at the different heating rates.

Microcrystalline Cellulose (MCC)									
α	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$T_{10^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	321.7669	330.7275	336.4753	341.1135	345.2768	349.2505	353.3887	358.5548	361.9331
$T_{20^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	339.4569	348.3896	354.4934	359.5469	364.0398	368.3692	372.7520	377.8538	381.0710
$T_{30^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	349.5425	359.4344	366.2635	371.8383	376.9108	381.6491	386.6343	392.1130	395.9748
$T_{40^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	356.4085	366.7041	374.0225	379.7915	385.2255	390.3178	395.5103	401.9114	405.9383
Cellulose Acetate (CA)									
α	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$T_{10^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	335.2339	350.4130	358.0427	363.2007	367.4919	371.6982	376.5657	387.2739	397.1222
$T_{20^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	356.6409	370.9797	378.1709	383.2291	387.4455	391.6473	396.6153	407.1719	416.2794
$T_{30^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	367.0153	381.9961	389.5002	394.7974	398.8975	402.8650	407.2789	420.0628	433.9015
$T_{40^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	375.8782	391.1781	399.0948	404.5976	409.0536	413.3588	418.3337	432.8819	442.2060
n-PBS									
α	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$T_{10^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	356.5774	371.9503	381.1087	387.9892	393.7613	398.8703	403.7310	408.7356	414.6580
$T_{20^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	375.0575	391.4876	402.1486	410.4200	417.0221	422.8492	428.2858	433.7815	440.1783
$T_{30^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	389.2593	403.5289	414.4766	423.2220	430.3850	436.5460	442.2057	447.8647	454.1901
$T_{40^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	399.4722	416.9789	427.9811	436.4268	443.1999	449.2986	455.0622	460.9382	467.6954
PBS/CA									
α	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$T_{10^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	355.2352	371.8364	381.6607	388.8515	394.7107	399.9037	404.9292	410.3726	417.4656
$T_{20^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	378.1663	393.1899	402.9495	410.2758	416.3812	421.8238	427.2118	432.8782	440.0581
$T_{30^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	390.0309	405.1626	415.3026	422.9652	429.3758	435.3691	441.0266	447.1026	455.1051
$T_{40^\circ\text{C.min}^{-1}}(^{\circ}\text{C})$	398.3103	414.1838	424.5075	432.6170	439.2828	445.2717	451.1408	457.2247	464.8703
PBS/MCC									
α	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

$T_{10^{\circ}\text{C.min}}^{-1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	321.9581	338.2756	366.9054	382.3172	390.7825	397.3670	403.2538	409.1693	416.6805
$T_{20^{\circ}\text{C.min}}^{-1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	341.3445	360.4787	385.2236	400.4244	409.6365	416.9644	423.3474	429.7327	437.4620
$T_{30^{\circ}\text{C.min}}^{-1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	352.2187	372.5049	395.8079	410.5953	420.1744	427.6672	434.3251	440.9872	448.9800
$T_{40^{\circ}\text{C.min}}^{-1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	360.2160	381.1267	406.6279	421.9334	431.8135	439.6899	446.6758	453.5522	461.9737
PBS/CA/MCC									
α	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$T_{10^{\circ}\text{C.min}}^{-1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	334.6600	349.2018	362.4064	373.9849	383.7940	391.6019	398.2642	404.8203	413.2624
$T_{20^{\circ}\text{C.min}}^{-1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	354.0218	369.0528	380.9831	391.3506	400.9486	409.1655	416.4414	423.7184	433.0035
$T_{30^{\circ}\text{C.min}}^{-1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	364.1394	379.8651	392.0200	402.5757	412.3023	420.7883	428.2794	435.6848	445.0199
$T_{40^{\circ}\text{C.min}}^{-1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	373.1982	389.2688	401.8137	412.7753	423.1959	432.1861	440.1745	447.7083	457.0086

The analysis of PBS/CA red profile shows that its E_a values are 4 – 12% higher than those for n-PBS in the conversion rate range between $\alpha = 0.2$ and $\alpha = 0.9$. The apparent E_a for PBS/CA jump from 109 kJ.mol⁻¹ ($\alpha = 0.1$) to a ceiling of 124 kJ.mol⁻¹ for all the conversion rates α higher than 0.28. As mentioned above, the CA activation energy increases with the conversion rate while the activation energy of n-PBS decreases from $\alpha = 0.2$ to $\alpha = 0.9$. This clearly indicates that the E_a profile for PBS/CA is highly dependent of the CA filler in the entire conversion rate range. As mentioned above, this is attributed to the miscibility between PBS and CA and the development of H-bonds and chain entanglements which stabilize the binary system. These findings agree with the results of Sango et al. (2023), where infrared spectroscopy and rheology measurements demonstrated strong physical interactions between PBS and CA via a high density of H-bondings. These new H-bonds which stabilize the binary blend are responsible for the increased PBS/CA E_a values.

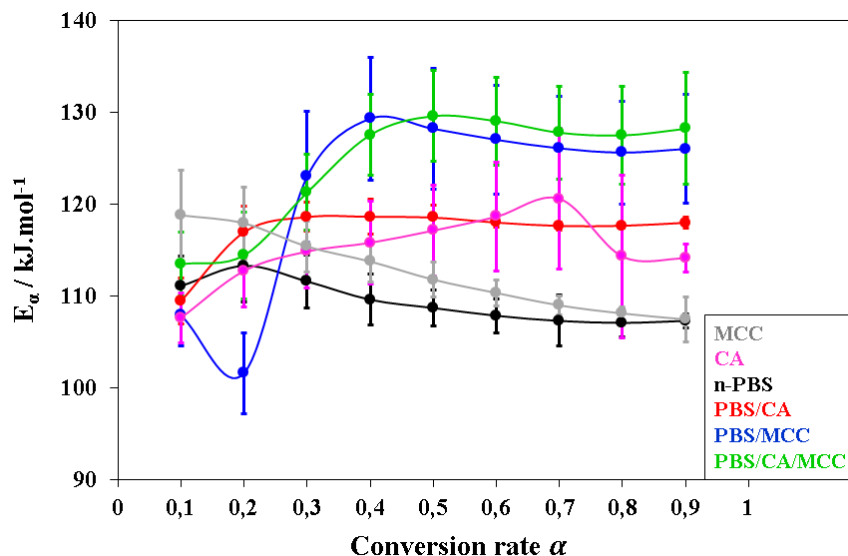


Figure 54

Dependence of the activation energy E_a on the conversion rate α for the thermal degradation of MCC fibers, CA, n-PBS, PBS/CA, PBS/MCC, and PBS/CA/MCC.

The evolution of the activation energy for the PBS/MCC binary composite shows that its values drop from 108 kJ.mol $^{-1}$ at $\alpha = 0.1$ to a minimum of ~ 102 kJ.mol $^{-1}$ at $\alpha = 0.18$. This reduction of the activation energy values may be imputed to the poor interfacial adhesion between the hydrophilic MCC fibers and the hydrophobic PBS as evidenced in the **Figure 48f** micrograph. This lack of interfacial continuity weakens the system and provokes the diminution of E_a values. Afterwards, the E_a value jumps abruptly from ~ 102 kJ.mol $^{-1}$ ($\alpha = 0.18$) up to a maximum of ~ 130 kJ.mol $^{-1}$ ($\alpha = 0.42$) then it slightly decreases to 126 kJ.mol $^{-1}$ at $\alpha = 0.9$. In the transient section, the hybrid E_a values at $\alpha = 0.2$ are 13% higher than that for PBS/MCC. This confirms that the thermal degradation of MCC fibers was delayed by the enrobing activity of CA. It is obvious that the synergy between MCC and CA has a positive effect on the hybrid thermal stability in the first degradation section. It was interesting to note that in the conversion rate range between $\alpha = 0.46$ and $\alpha = 0.9$, the E_a values for the PBS/CA/MCC are $\sim 2\%$, 9% , and 20% higher than those for PBS/MCC, PBS/CA, and n-PBS respectively. This result is in accordance with SEM observations [**Figures 48(d-g)**] because, contrary to

the PBS/CA blends, adding fibers to the MCC-filled PBS-based materials brings heterogeneity. Although the MCC fibers are enrobed in the CA polymer, the PBS pyrolysis in the hybrid is delayed in the second conversion rate section ($\alpha \geq 0.25$) due to the synergistic effect of both fillers. Fortunately, it was satisfying to see that the PBS phase pyrolysis in the hybrid takes more conversion rate because it requires the highest E_a value ($\sim 130 \text{ kJ.mol}^{-1}$) at $\alpha = 0.5$ compared to the E_a value ($\sim 128 \text{ kJ.mol}^{-1}$) of the PBS/MCC composite. It seems that the carbon layers generated from CA and MCC degradation protect the PBS phase, thereby postponing the onset of its degradation mechanism (Barletta et al., 2022; Giri et al., 2020; Monika et al., 2019; Sun et al., 2016). This knowledge is the first step towards the development of new biobased polymer materials for thermal insulation. The exploration of hybrid PBS/CA/MCC thermal degradation in a context where CA and MCC are pre-treated with fire-retardant (boron-based or phosphorous-based) chemicals is an interesting avenue for further investigation (Zhang et al., 2020).

It is worth noting that the E_a values obtained from the F–W–O method were higher than those from the Kissinger method. This may be due to the intrinsic differences in the approximations used to develop each mathematical model (Monika et al., 2019; Wellen and Canedo, 2014; Zanatta et al., 2016).

The study proposed here showed a limitation of the nucleation activity of MCC fibers in both PBS/MCC and PBS/CA/MCC. Furthermore, the nucleation mechanism of PBS chains by encapsulated MCC fibers in the PBS/CA/MCC is very complex because the crystallization activity of the neat MCC fibers is very poor (Giri et al., 2020; Hu et al., 2017). Contrarily, cellulose whiskers (also known as cellulose nanocrystals) highly nucleate thermoplastic polymers (Azman Mohammad Taib et al., 2022; Li et al., 2017; Zugenmaier, 2008). The substitution of MCC fibers by cellulose whiskers may yield better results.

One novelty aspect of this study is that it investigates the kinetic behaviour of a cohesive ternary composite in which the components are configured in a particular way: CA was proven to behave like an active co-continuous compatibilizing agent between PBS and MCC fibers. MCC fibers were enrobed in the CA polymer. No other chemical reagent (like malleated reagents: PBS-co-MAH, PBAT-co-MAH) was needed to optimize the interfacial adhesion between the ingredients. Another finding of this work is that the enrobing activity of CA has shown a positive effect in delaying the thermal degradation of MCC fibers and in restraining the diffusivity of water molecules in the first immersion stage of the hybrid PBS/CA/MCC. This is an extreme condition that doesn't correspond to real life conditions. Generally, polymer-based materials are in contact with water molecules in the ambient humidity not in direct contact with liquid water. It can be reasonably assumed that if the hybrid is used in such reduced or moderate conditions, the enrobing activity will significantly delay the water uptake of the hybrid material.

The analysis of the hybrid's micrographs (**Figure 48g**) indicates that it still has some voids. As noted above in **Figure 48f** and **Figure 48g**, the PBS/CA/MCC has a less hollow structure than the PBS/MCC. Nevertheless, it is important to determine the porosities (or the relative densities) of both materials to confirm the previous assertion. Future prospects on this subject envisage the optimization of the encapsulating activity of CA. It is expected that the polymerization of relatively small polycaprolactone (PCL) graftings in place of CA residual HO – groups will increase the number of grafted methylene ($-\text{CH}_2-$) groups. This may provide more hydrophobicity, enhance the interpenetration of melted CA particles in the PBS polymer, and improve the efficiency of CA as a compatibilizer agent.

4.4 Conclusions

A ternary PBS-based hybrid composite (PBS/CA/MCC) was successfully prepared via twin-screw extrusion and injection molding to investigate the influences of CA and MCC on changes in WAP, crystallization, and TD kinetics. For comparison purposes, n-PBS, PBS/CA, and PBS/MCC were prepared similarly. The results demonstrate that the synergistic and/or interference effects of CA and MCC on the PBS/CA/MCC kinetic rates strongly depend on the hybrid microstructure. The SEM micrographs of the hybrid evidenced that MCC fibers were whitish-coated by a CA layer. The coating impact was obvious in the crystallization mechanism, the thermal degradation process, and the water absorption dynamic for the hybrid. The CA encapsulation activity prevented MCC fibers from interacting directly with PBS chains in the hybrid, thereby increasing the half-crystallization time. The CA coating activity limited the WAP in the first immersion stage. On the contrary, a synergistic effect of the combined fillers was observed in the second conditioning phase of the water absorption process due to the high plasticization effect of water molecules. The enrobing activity of CA around MCC particles helped to delay the TD of both fibers and PBS polymer as proven by the E_a values obtained from the Kissinger and the F–W–O models. Overall, this study provides comprehensive, well-mastered data to support the management and optimization of industrial processes involving ternary cellulose-based hybrid composites exposed to humidity or heat.

4.5 *Bilan du chapitre 4*

Le chapitre 4 s'inscrit dans la continuité du chapitre 3. Les hypothèses des objectifs spécifiques 3, 4 et 5 de la campagne 2 ont été étudiées. L'effet hybride de couplage du CA a été évalué, soit dans un environnement chaud, soit dans une enceinte hydrique immergée. Les études cinétiques d'absorption d'eau, de cristallisation et de dégradation thermique ont été choisies pour atteindre cet objectif. Les résultats obtenus ont permis de démontrer que le CA forme bien une couche co-continue entre le PBS et les fibers MCC. Il y a là une approche non chimique d'hydrophobation des fibers MCC qui permet non seulement de restreindre la capacité de l'hybride PBS/CA/MCC à absorber l'humidité de l'air, mais aussi de retarder sa pyrolyse. Ce composite hybride biosourcé peut bien être utilisé comme matériau de construction pour l'habillage intérieur.

Une analyse de la **Figure 49** montre que si les matériaux injectés à 78°C l'avaient été à 90°C on développerait très peu de cristaux dans les matériaux PBS. Les cinétiques de cristallisation ont bien montré qu'à 90°C les matériaux contenant le CA cristallisaient complètement après environ 17 min ; tandis que ceux ne contenant pas de CA cristallisaient après 7 min. Vu que le temps d'injection des matériaux était de 2 s et le temps de maintien était de 14 s, il est évident que si les matériaux avaient été injectés à 90°C les propriétés thermiques et mécaniques seraient plus faibles que celles obtenues à 78°C. Cette étude indique bien qu'en jouant sur la température du moule d'injection on peut bien ajuster les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux qu'on veut fabriquer.

**5. DEVELOPPEMENT DE COMPOSITES HYBRIDES À BASE DE
CELLULOSE ET DE POLYBUTYLÈNE ADIPATE-CO-
TEREPHTHALATE : ACTIVITÉ ENROBANTE DE L'ACÉTATE DE
CELLULOSE, IMPACT DE LA TENEUR EN CELLULOSE
MICROCRISTALLINE SUR LES INTERACTIONS DES COMPOSANTS
ET LES RELATIONS STRUCTURE-PROPRIÉTÉS**

**DEVELOPMENT OF CELLULOSE-BASED HYBRID COMPOSITES MADE
POLY(BUTYLENE ADIPATE–CO–TEREPHTHALATE): ENROBING
ACTIVITY OF CELLULOSE ACETATE, INFLUENCE OF
MICROCRYSTALLINE CELLULOSE CONTENT ON COMPONENTS'
INTERACTIONS AND STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS**

In preparation for submission in **Advanced Composites and Hybrid Materials**

Thomas Sango^{a,b}, Ahmed Koubaa^a, Martin Claude Ngueho Yemele^c, Mohamed Ragoubi^b, Nathalie Leblanc^b.

^a Research Forest Institute (Institut de recherche sur les forêts–IRF), University of Québec in Abitibi–Témiscamingue (UQAT), 445 Boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, J9X 5E4, QC, Canada

^b UniLaSalle, Unité de recherche Transformations & Agro-Ressources, VAM²IN (EA 7519 UniLaSalle-Université d'Artois), Mont Saint Aignan, France. France.

^c Natural Resources Canada, Natural Climate Solutions Division, 580 Booth St, Ottawa, K1A 0E4, ON, Canada.

Résumé

Les enjeux mondiaux liés à la pollution des plastiques d'origine fossile ouvrent la possibilité d'une transition urgente vers des alternatives biosourcées pour l'industrie de l'électronique souple. L'une des solutions durables consiste à développer de nouveaux matériaux à base de hautes teneurs de fibres de cellulose microcristalline (MCC) et d'acétate de cellulose (CA) en mélange avec le polybutylène adipate-co-terephthalate (PBAT). Dans cette étude, une méthode durable a été utilisée pour extruder jusqu'à 30 wt.% de fibres MCC avec un mélange binaire de PBAT et de CA (20 wt.%). Le PBAT pur (n-PBAT) et les mélanges composites hybrides à base de PBAT ont été moulés par thermocompression. L'effet enrobant du CA et les relations structure-propriétés des matériaux ont été étudiées par mesures rhéologiques, par calorimétrie à balayage différentielle (DSC), par analyses thermogravimétriques (TGA-DTG) et par microscopie électronique à balayage (SEM). Les analyses morphologiques ont montré que la porosité était développée dans les matériaux contenant le CA, les tailles des micro-vides et des cavités augmentant avec la teneur en fibres MCC. Les mesures rhéologiques ont révélé des interactions physiques (ponts hydrogènes et enchevêtrements) entre le CA, les fibres MCC et les macromolécules PBAT. Les analyses TGA-DTG et DSC ont confirmé les analyses morpho-structurales, démontrant que l'activité d'enrobage des fibres MCC par le CA a diminué avec l'augmentation de la teneur en fibres MCC ; ce qui a abouti au développement d'agrégats de fibres MCC dans les systèmes hybrides hautement renforcés.

Mots clés: Acétate de cellulose, Cellulose microcristalline, Composites hybrides, cristallisation, Extrusion, Poly(butylène Adipate-co-Terephthalate), Propriétés thermogravimétriques, Thermocompression

Keywords: Cellulose Acetate, Crystallization, Extrusion, Hybrid Composites, Microcrystalline Cellulose, Polybutylene Adipate-co-Terephthalate, Thermocompression, Thermogravimetric properties.

Abstract

The global issues concerning the pollution of fossil-based plastics open the opportunity for an urgent transition towards biobased alternatives for the flexible electronic industry. One of the sustainable solutions consists of blending high volume fractions of microcrystalline cellulose (MCC) and cellulose acetate (CA) with Poly(butylene Adipate-co-Terephthalate) (PBAT). In this study, a sustainable and industrially scalable method was used to extrude up to 30 wt.% of MCC fibers with a blend of PBAT and CA (20 wt.%). Neat PBAT (n-PBAT) and hybrid specimens were produced using thermocompression moulding. Morphological analyses showed that CA exhibits an enrobing activity within CA-filled PBAT-based materials. The sizes of micro-voids and cavities increased with the increasing MCC content, yielding saturated systems with the formation of aggregates in highly loaded hybrids. Rheological measurements showed a one decade jump of the complex viscosity between Hybrid 10 and Hybrid 20 composites thanks to the percolation that resulted from the formation MCC agglomerates. TGA-DTG and DSC analyses confirmed that MCC fibers (and aggregates) were encapsulated in the CA polymer, the CA wrapping activity being inefficient with increasing MCC content.

Keywords: Cellulose Acetate, Crystallization, Extrusion, Hybrid Composites, Microcrystalline Cellulose, Polybutylene Adipate-co-Terephthalate, Thermocompression, Thermogravimetric properties.

5.1 *Introduction*

The complexities behind the current global issues concerning political crises on raw material resources; peculiarly fossil feedstocks, prove that it is not possible to fully get rid of petroleum-sourced plastic materials in short or medium terms (Bharti and Sharma, 2021; Evode et al., 2021; Thompson et al., 2009). Nowadays, natural and/or functionalized biomass-sourced molecules emerge as promising substances for the development of future sustainable materials. Nevertheless, the absolute necessity to wisely manage forest crops and preserve lignocellulosic resources for future generations raises the challenge to conceive new kinds of multiphase polymer biomaterials like cellulose-based hybrid fillers composites (Mazur et al., 2022; Rosenboom et al., 2022; Shamsuyeva and Endres, 2021). These materials for the ecological transition should be imagined in a context where, for some specific applications, the ingredients will come from fully compostable fossil-sourced synthetic copolyester – like the PBAT – and from native and/or functionalized lignocellulosic fillers – such as MCC fibers and CA – (Li et al., 2023). The demand for such advanced technical biocomposites is increasingly high for biobased electronic packagings, sustainable (non-structural) building construction parts, etc. (Arrieta et al., 2015; Mazur et al., 2022).

The hybridization of different types of complementary fillers (CA and MCC fibers) in a biocopolyester, like PBAT, is an interesting approach in a research frame where the development of high-value compostable parts is targeted. Many studies have yielded promising results with hybridization of natural and/or functionalized fillers for interphase adhesion and reinforcement (Pickering et al., 2016). These biobased fillers are renewable resources that act as carbon and energy pools in the nature (Mazur et al., 2022). They are beneficial for the current environmental concerns, lightening of semi- or non-structural parts, reduction of materials' production costs and energy consumption, positive reinforcing impact, and facilitation for post-service recycling (Hou et al., 2024).

Depending on its degree of substitution (DS), CA can be used in the production of a variety of commercial commodities including textile fibers, plastic products for packaging, thin films for cigarette filters, optical devices, and filler for composite materials (Imre and Pukánszky, 2013; Krasaekoopt and Bhandari, 2012). Lowly acetylated ($DS < 1.5$) cellulose fibers can be used as excellent reinforcements for polyesters (Lin et al. 2011), while highly acetylated cellulose ($DS \geq 2.45$) are well-known as interesting low-cost filler in the preparation of biobased membranes and miscible polymer blends (Bahremand et al., 2017; Číhal et al., 2018; Uesaka et al., 2000; Zhou et al., 2012). Further, highly acetylated cellulose can be used also as the main polymer matrix component in the fabrication of fully biobased binary composite materials (Boulven et al., 2019; Buchanan et al., 2003). Unfortunately, as said before, the presence of H-bondings from residual HO —, D-glucopyranose segments, and acetyl functions in the CA macromolecular backbone generates brittleness and restrains its application possibilities. Although mixing CA with other biocompostable polyesters is widely studied in the literature, it is still challenging to fabricate commercially feasible CA-based materials because it is complicated to predict whether or not the resulting blend will present a good cohesion and densification, especially for polymers with non-similar chemical structures. Moreover, most researches have been performed using non cost-effective production methods, as phase inversion or casting methods (Fialho e Moraes et al., 2017). To overcome the previous drawbacks, CA can be melt-blended with highly ductile polyesters such as polybutylene succinate (PBS), poly ϵ -Caprolactone (PCL), and PBAT. This will improve the malleability of the resulting binary blend (Bai et al., 2021; Li et al., 2021).

Wu (2012) has reported that blending high CA concentrations (20 wt.%) with PBAT yields a less homogeneous blend. This is due to the fact that PBAT chains exhibit peculiar steric encumbrance that obstructs interfacial interactions with CA (Chen et al., 2024b). However, according to Bumbudsanpharoke et al. (2022), the PBAT/CA melt-mixing can lubricate CA chains through the development of entanglements in the

binary blend networks, facilitating the addition of MCC fibers. Thereby, since $CA_{DS=2.45}$ macromolecules have a chemical constitution similar to cellulose chains in MCC fibers, it is expected that the melt-extrusion of MCC fibers with the PBAT/CA binary blend can enhance the distribution of CA in the PBAT in order to produce cohesive hybrid composite materials with properties similar to those of commercial polystyrene (Fialho e Moraes et al., 2017; Hou et al., 2024; Li et al., 2023).

As mentioned earlier, PBAT is an aliphatic block copolyester containing randomly organized monomers (Chen et al., 2024b; Chen and Yang, 2015; Jian et al., 2020). Its chemical synthesis involves the preparation of two precursor copolymers via the direct polycondensation of 1,4-butanediol with dimethyl terephthalate (precursor 1), and of 1,4-butanediol with adipic acid (precursor 2). The two precursors are finally polycondensed in the presence of a transesterification organocatalyst compound based on zinc, tin, or titanium to yield the PBAT (Jian et al., 2020). At the ambient temperature ($T=25^{\circ}\text{C}$), PBAT has a remarkable rubber-like behaviour because its glass transition temperature (T_g) is relatively low (between -32 and -29°C) (Chen et al., 2024b). PBAT is a semicrystalline thermoplastic copolyester that hardly crystallizes due to the absence of a well-defined repeating order of its chain monomers (Li et al., 2018). It exhibits a good processability, excellent compostability, and softenability brought by the good flexibility of the aliphatic (succinate chain) segments, and the good toughness provided by the aromatic (adipate-co-terephthalate groups) unit (Jian et al., 2020; Kim et al., 2023; Xu et al., 2020). PBAT narrow processing window, coupled with its expensive cost, are the main constraints for its large-scale application compared to polyethylene terephthalate (PET) and polyolefins (Bai et al., 2021; Kim et al., 2023). Thereby, using the solely neat PBAT isn't interesting for situations where the production of low-cost cellulose-based materials is desired (Jian et al., 2020; Kim et al., 2023; Chen et al., 2024b). Nevertheless, due to its relative high ductility, PBAT is an interesting flowability and softenability enhancer, thus a suitable candidate for the development of high-performance cellulose-filled hybrid systems. As a strategy to

minimize the total production costs of PBAT and address these prior structural limitations, high contents of available cheap biomass fillers like MCC fibers and CA can be melt-blended with the PBAT without a negative impact on the copolyester structure (Li et al., 2021; Kim et al., 2023). However, the filler quantity used is an interesting issue because it influences the interaction state between components and thereby, the resulting performance of the blends.

Many researchers have explored the possibility to elaborate sustainable multiphase blends by using only natural or functionalized occurring ingredients. Several works in the literature report interesting results concerning composites made from alkylated polysaccharide (starch, xanthan, cellulose and hemicellulose) matrices and reinforcements like cellulose or starch (Boulven et al., 2019; Buchanan et al., 2003; Chen et al., 2024b). Unluckily, their approaches were proven inefficient for thermomechanical properties without the use of softenability adjuvants like external plasticizers (Bourmaud et al., 2015; Quintana et al., 2013). Chen et al. (2024b) reported that contrary to unstable external plasticizers which can leak out of the material, ductile PBAT can strongly interact with other components (MCC fibers) and stabilize the system for a relative long term (Li et al., 2023). Fialho e Moraes et al. (2017) prepared ternary hybrid composites with PBAT, plasticized CA, and thermoplastic starch (TPS). They studied the effect of the composition and processing conditions of these biobased materials. Even though the authors reported the occurrence of strong intermolecular interactions via ingredient's melt-extrusion at 200°C, their mechanical results were found inconsistent since they revealed a significant diminution of the tensile Young's moduli (stiffnesses) and the tensile stress strengths for all the formulations prepared. Nonetheless, it is worth mentioning that Fialho e Moraes et al. (2017) used external plasticizers which are commonly known to decrease mechanical properties (Pickering et al., 2016; Quintana et al., 2013). Furthermore, the reinforcing strength of starch isn't as strong as that of MCC fibers (Reis et al., 2017). To sum up, the surface adhesion and interface interactions between polymer matrices and biobased fillers play an important

role in enhancing composite mechanical properties (Li et al., 2023). Thus, the neat hydrophilic filler isn't conducive to its distribution in the hydrophobic PBAT without "fixing" the filler at a matrix site through a high density of H-bonds. In this work, a non-plasticized CA (20 wt.%) was melt-extruded with PBAT in order to prepare an optimized uniform PBAT/CA co-matrix blend. Then, MCC fibers were added with the aim to investigate how hybrid's microstructure evolves with the increasing reinforcement content. To the best knowledge of the authors, the evolution of such PBAT-based composites' microstructure and its impact on thermo-mechanical properties hasn't yet been addressed in the literature. This new challenge is examined in this study.

This report addresses the evolution of the CA enrobing activity in relation to the increasing MCC fibers content in PBAT-based hybrid composites, with an emphasis on the components' interactions and overall structure-performance relationships. PBAT-based materials (i.e. the neat PBAT (n-PBAT), PBAT/MCC, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid systems) were prepared alike using melt-extrusion and thermocompression. The specimens were subjected to tensile testings, SEM observations, rheological measurements, DSC, and TGA-DTG analyses with a focus on interface synergistic interactions between the ingredients to meet the best thermomechanical performance.

5.2 *Materials and Methods*

5.2.1 *Materials*

PBAT white pellets (commercial grade F Blend C1200) were obtained from the German BASF under the trade name Ecoflex®. According to the ISO 1133 and the ISO 1183 standards, the copolyester has a mass density of $1.25 - 1.27 \text{ g.cm}^{-3}$, a melt flow index (MFI) lower than 6 g/10 min (190°C; 2.16 kg), and $M_w = 126,000 \text{ g.mol}^{-1}$. CA and MCC are the same that were presented in *sub-section 3.4.1* of Chapter 3.

5.2.2 Preparation of n-PBAT and PBAT-based hybrid composites

The preparation route was executed following the steps schematized in **Figure 55**. Prior to the first extrusion, PBAT and CA – used as the co-matrix – were oven-dried at 70°C for 24 h. MCC fibers – used as reinforcements – were dehydrated likewise at 103°C overnight. The codes and composites' compositions prepared are shown in **Table 15**.

Tableau 15
Codes and compositions of PBAT-based materials.

	Filler content (%)	Ingredients		
		Co-matrix		Fibers
		PBAT (wt.%)	CA (wt.%)	MCC (wt.%)
Materials' Codes				
n-PBAT	0	100		
PBAT/MCC ₃₀	30	70	0	30
PBAT/CA ₂₀ /MCC ₀ / Hybrid 0	20	80	20	0
PBAT/CA ₂₀ /MCC ₅ / Hybrid 5	25	75	20	5
PBAT/CA ₂₀ /MCC ₁₀ / Hybrid 10	30	70	20	10
PBAT/CA ₂₀ /MCC ₂₀ / Hybrid 20	40	60	20	20
PBAT/CA ₂₀ /MCC ₃₀ / Hybrid 30	50	50	20	30

According to each formulation in **Table 15**, the CA (20 wt.%) flour and its corresponding amount of PBAT pellets were melt-blended using a counter rotating twin-screw extruder (HAAKE PolyLab OS Rheodrive 7, HAKKE, Karlsruhe, Germany) operating at 50 rpm.

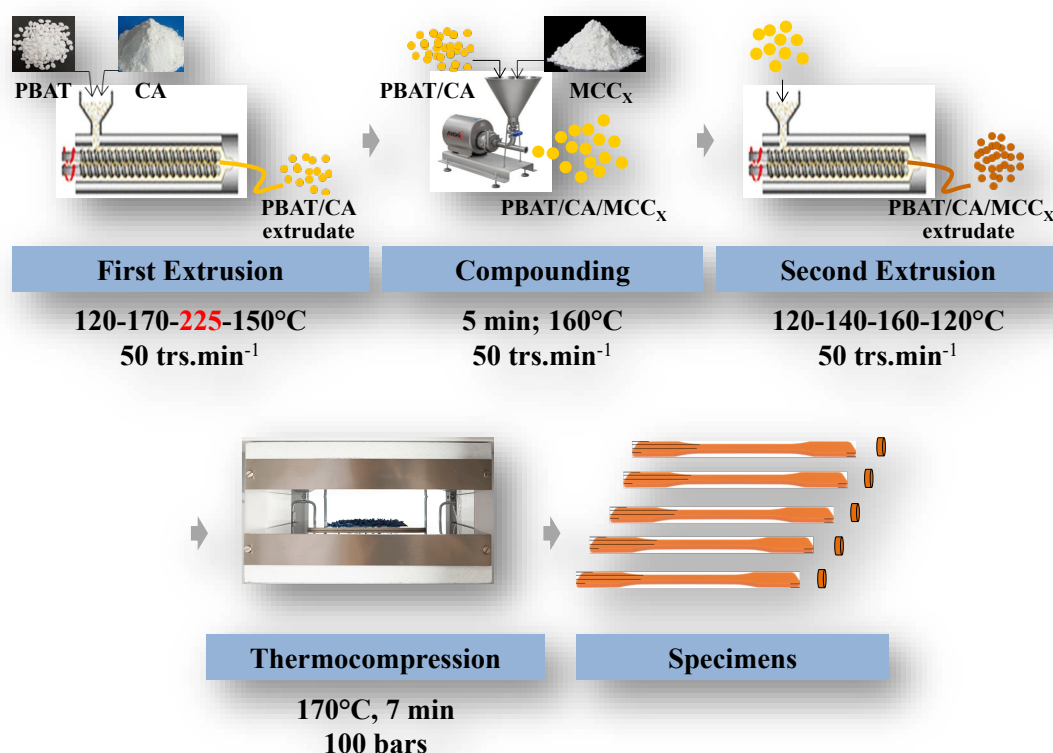


Figure 55
Schematic illustration of the preparation route (melt-extrusion, melt-compounding, additional melt-extrusion and thermocompression) for PBAT-based materials.

Based on the results reported by Fialho e Moraes et al. (2017), the temperature profile of the first extrusion line was set at 120–170–225–150°C. The temperature of the third zone (225°C) was particularly high due to the necessity to optimize the melting of all CA crystals and the homogeneity of PBAT/CA mixtures in the molten state. Following the first extrusion step, the PBAT/CA extrudates obtained were pelletized and melt-compounded (5 min, 160°C, 50 rpm) with the corresponding quantity of MCC fibers using a Haake (HAAKE Rheomix, Karlsruhe, Germany) mixer filled at a capacity of 80%. The aim of these two first steps was to homogeneously disperse MCC fibers in the hybrid systems. The blends produced were then finely crushed and extruded again (as in the first extrusion step) following a new low temperature profile (120–140–160–

120°C). It should be emphasized that these temperature profiles were chosen based on optimization processes. Finally, all PBAT-based formulations were thermocompressed (185°C, 7 min, 100 bars) using a Fontijne hydraulic press (LabEcon300, Fontijne, Delft, The Netherlands) and gradually cooled to 30°C within the press plates in order to prevent sample from twisting. It is important to precise that the thermocompression parameters have been optimized also to produce the less defected samples. Specimens were stored at room temperature (RT – 20°C) in Ziploc bags until required further tests.

5.2.3 Morphological observations

The cross-sectioned surfaces were observed using a scanning electron microscope (SEM SU1510, HITACHI, Japan) operating at an accelerating voltage of 15 kV and a working distance between 15 and 20 mm. All PBAT-based materials were freeze-fractured in liquid nitrogen (N₂) for 15 min and then manually broken. The samples showing quite smooth surfaces were selected and gold sputter-coated before observations to prevent image distortion due to surface charging effect.

5.2.4 Rheological measurements

Rheological measurements were used to investigate and understand the evolution of specimens' flow behaviour in the molten state considering a framework where the reinforcement (MCC) content increases. The rheograms (see **Figure 56**) of all PBAT-based materials were registered at 185°C on disk-shaped samples (25 mm diameter and 2 mm thick) using a modular rheometer (MCR302, Anton Paar Instruments, Austria) equipped with a parallel plate-plate geometry system of 25 mm in diameter.

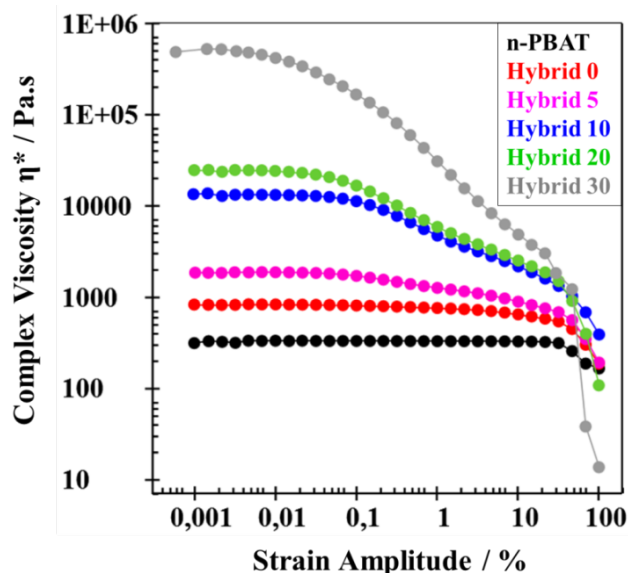


Figure 56
Strain amplitude (%) dependence of complex viscosities (η^*) for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites.

The viscoelastic data were collected at fixed strain amplitude of 0.01% over the angular frequency sweep ranging from 10^{-1} to 10^3 rad.s^{-1} . Before measurements, an amplitude sweep test was realized in the strain range between 0.001 and 100% at constant angular frequency of 10 rad/s and the selected strain amplitude (0.01%) was chosen at the point where all specimens showed a quite linear viscoelastic response. The tests were carried out under dry N_2 flow to limit samples' thermo-oxidation.

5.2.5 DSC analysis

DSC thermograms for n-PBAT and its PBAT-based hybrids were recorded using the same procedure as the one described in the *sub-section 3.4.6* of Chapter 3. The device was calibrated in temperature and energy using indium according to standard procedures. For each measurement, samples (mass lower than 18 mg) were placed into an aluminium crucible and scanned from -40°C to 170°C at a heating rate of $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ under dry N_2 purge. The samples' thermal histories were assessed from the first

heating cycles where the melting temperature (T_m), heat of melting (ΔH_m), and degree of crystallinity (χ_c) within the PBAT fraction were determined. The first cooling cycles allow calculating the hot crystallization temperature (T_{hc}), heat of hot crystallization (ΔH_{hc}), and degree of crystallinity (χ_c). The PBAT crystalline weight fractions were computed by integrating the melting endotherms between 60 and 155°C and the cooling exotherms between 40 and 110°C. In both cases, the cold (χ_m) and hot (χ_c) crystallization degrees have been calculated using **Equations (22) and (23)**:

$$\chi_m = \frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^0} \times 100 \quad (22)$$

$$\chi_c = \frac{\Delta H_c}{w\Delta H_m^0} \times 100 \quad (23)$$

where ΔH_m and ΔH_c are melting and crystallization enthalpies, respectively. $\Delta H_m^0 = 114 \text{ J.g}^{-1}$ is the standard melting enthalpy corresponding to infinitely thick perfect PBAT α -crystals and w is the mass fraction of PBAT in the formulation (Chen et al., 2024b).

5.2.6 Thermogravimetric analyses

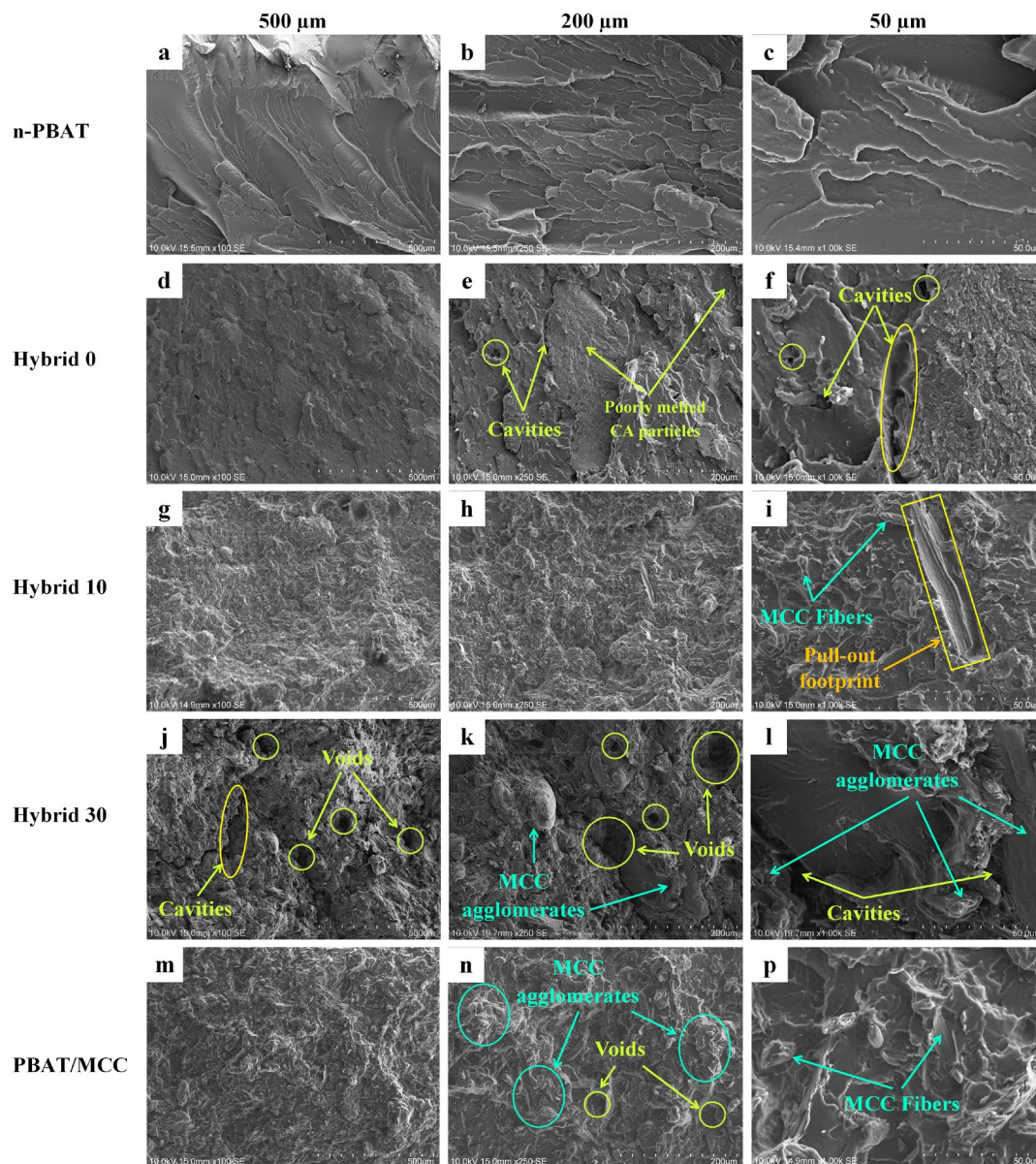
Thermogravimetric analyses were performed using a TGA Q500 (TA Instruments, USA) thermal analyzer. The specimens were analyzed following the procedure described in sub-section 3.4.8 of Chapter 3. The thermal stability of each PBAT-based material was assessed by recording the mass loss as a function of temperature.

5.3 Results and discussion

5.3.1 Morphological observations for PBAT-based materials

The enrobing activity of CA and the influence of the MCC content in hybrids' morphologies were investigated by comparing the visual analyses of the SEM cryo-fractured surfaces for n-PBAT, PBAT/MCC, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites presented in **Figure 57**.

Figures 57(a-c) depict the n-PBAT surface topographies. The micro-images show rough continuous surfaces without microstructural defects (voids or cavities) as similarly reported by Chen et al., (2024b) and Techawinyutham et al. (2024). As visualized in **Figure 57d**, the Hybrid 0 (PBAT/CA/MCC₀) binary blend presents a less rough texture obviously different of that for the neat copolyester: the melt extrusion of CA (20 wt.%) with PBAT yielded a fair monophasic homogeneous blend. Note that the two components are known as carbohydrates, i.e. their centesimal compositions are mainly made of carbon (C), hydrogen (H), and oxygen (O) atoms. Therefore, it is very difficult to discriminate the contrast between the two fused ingredients in a polymer blend. The 200 and 50 μm high-resolution micrographs in **Figure 57e** and **Figure 57f**, respectively, revealed discontinuous phases (cavities) indicating that PBAT and CA seem sparsely miscible. Wu (2012) also noticed similar poor dispersion of CA in the PBAT: the author explained the phenomenon by the unevenly distribution of CA in the PBAT due to poorly melted CA particles (see **Figure 57e**). Even though the hydrophobic segments in CA interact with hydrocarbon chains in PBAT, the surface tensions' differences of the two biocompostable components limit the dispersion of melted CA chains in PBAT during solidification from the molten state (Chen et al., 2024b, Wu, 2012). Further, **Figure 57f** reveals some micro-voids and cavities of about 2 μm identified by yellow arrows: this confirms that the miscibility between PBAT and CA is not perfect.

**Figure 57**

SEM micrographs of freeze-fractured cross-sections for (a, b, c) n-PBAT, (d, e, f) Hybrid 0, (g, h, i) Hybrid 10, (j, k, l) Hybrid 30, and (m, n, p) PBAT/MCC showing voids and cavities (in yellow), MCC fibers and MCC agglomerates (in aqua-cyan).

It turns out that the configuration of the PBAT structure (aromatic rings, two monomers in the repeating unit) generates an important steric encumbrance with the chains of the melted CA fraction, prohibiting perfect interactions between the two components (Wu, 2012). Similar outcomes reported by Fialho e Moraes et al. (2017) and Wu (2012) support these observations. This behavior of CA in the PBAT seems confusing for the development of hybrid composites when adding MCC fibers.

Figure 57g exhibits a completely modified texture due to the addition of MCC fibers (10 wt.%) in the PBAT/CA co-matrix. The magnification at 200 μm (**Figure 57h**) presents quite defectless biphasic morphology with no cavitation phenomenon and a uniform landform where MCC fibers are difficult to pinpoint. Li and colleagues (2023) observed same topographies with binary PBAT/MCC composites. In the 50 μm high-resolution micrograph (**Figure 57i**), the Hybrid 10 showed neither micro-defects nor discontinuities between MCC fibers and the PBAT/CA co-matrix. This indicates effective wetting and strong interfacial adhesion between CA chains and MCC fibers; both fillers being embedded and uniformly dispersed in the PBAT. It was satisfactory to see that the addition of MCC fibers to the co-matrix helped to improve the dispersion of the CA polymer in the Hybrid 10 system since none poorly fused CA particles were distinctly observed in **Figures 57(d-f)**.

Hybrid 30 micrographs [**Figures 57(j-l)**] depict heterogeneous dispersion state of fillers with MCC fibers and agglomerates (identified by aqua-cyan arrows) and well discontinued hollow morphologies. Compared to the Hybrid 10, this highly loaded hybrid system seems saturated with a clear phase separation and cavitation phenomena expressed by micro-defects (**Figure 57l**) (Bumbudsanpharoke et al., 2022). Similar micro-defects' topographies were reported by Fialho e Moraes et al. (2017) for ternary hybrids made PBAT/PCA/TPS. Before opting for thermocompression, the mould injection has been used first. Unfortunately, mould injection didn't help to shape cohesive specimens since they showed many micro-defects. Moreover, the injection

parameters have been optimized in order to minimize the development of these defects, but any quality improvement has been noticed. Fortunately, the thermocompression helped to produce quite perfect samples. The temperature of 170°C has been selected on the base of the optimizations made during the extrusion of PBAT-based formulations. The authors observed that it was difficult to extrude the formulations at a temperature under 170°C. It is noteworthy to precise that the Hybrid 30 is loaded with a filler content of 50 wt.% (20 wt.% for CA and 30 wt.% for MCC fibers). It seems that the increasing MCC content favors MCC-MCC interactions – instead of preferable MCC-CA affinities observed in the Hybrid 10 – causing MCC fibers coalescence into larger clumps due to ingredients' favorable arrangements to minimize surface area. This promotes the formation of MCC aggregates and yields micro-defects that jeopardize the Hybrid 30 cohesion (Bumbudsanpharoke et al., 2022). Similar observations were noted by Kim et al. (2023).

The PBAT/MCC micrographs [**Figures 57(m-p)**] exhibit a random distribution of MCC fibers (30 wt.%) in the PBAT with no gap between both phases. Techawinyutham et al. (2024) reported similar morphologies for composites made PBAT and mangosteen or durian powder. Compared to the Hybrid 10 system (which has also a total filler content of 30 wt.%), the PBAT/MCC binary composite shows very few micro-defects (~10 µm) even in the 50 µm high-resolution micrograph (**Figure 57p**); while the Hybrid 30 presents a lack of cohesion and physical discontinuity between ingredients as said earlier. From these analyses, it can be inferred that the increasing MCC fibers content from the Hybrid 0 co-matrix to the Hybrid 30 improved the CA distribution in the PBAT; the CA dispersion state evolving with the increasing MCC content. Unfortunately, this study confirms the assertion that loading the PBAT with a filler content higher to 30 wt.% isn't interesting because of its configuration that causes steric encumbrance (Techawinyutham et al., 2024).

5.3.2 Melt-rheology behaviours for PBAT-based samples

Figure 58 illustrates the angular frequency (ω) dependence of the complex viscosities (η^*), storage (elastic, G'), and loss (viscous, G'') moduli for n-PBAT and PBAT-based hybrid specimens.

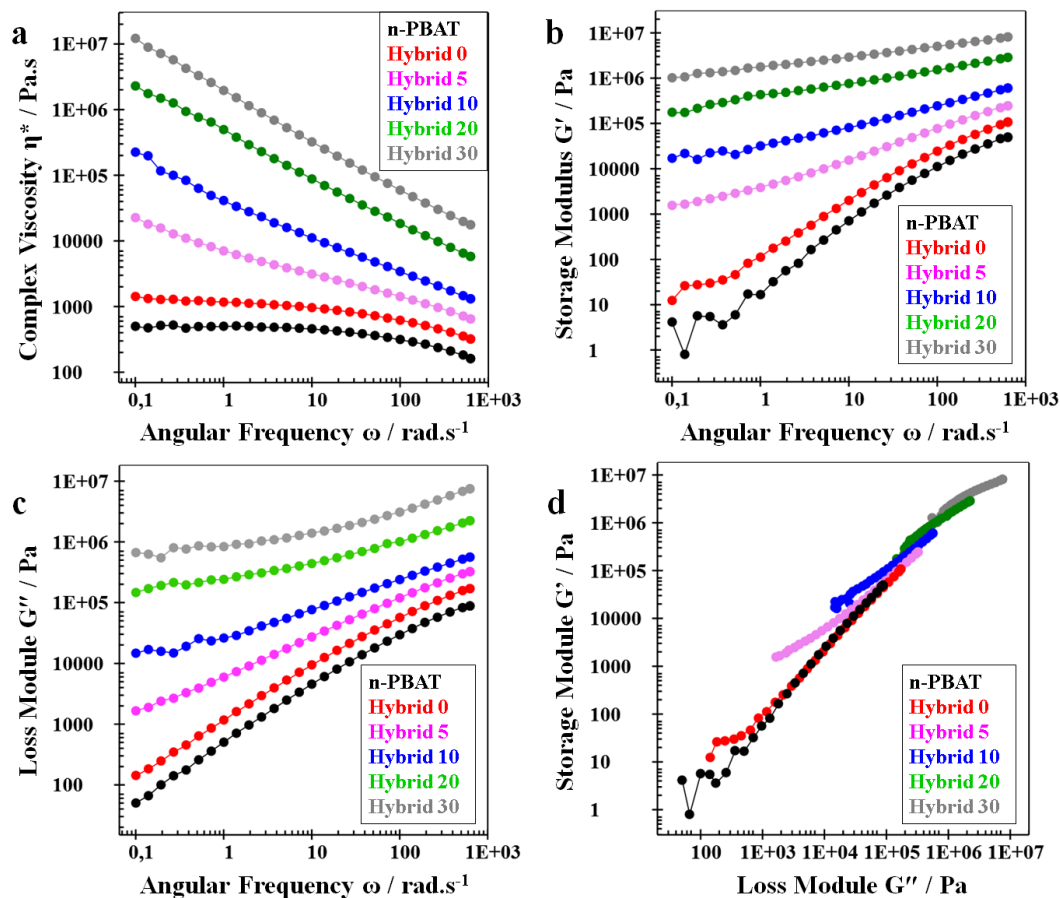


Figure 58
Rheological measurements: a. complex viscosity (η^*), b. storage modulus (G'), c. loss modulus (G''), and d. Cole–Cole plots of n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrids.

Generally, it can be noticed that the flow resistance of the specimens significantly evolves with the addition of CA (20 wt.%) and the increasing MCC fibers content in the PBAT. These changes of rheofluidifying behaviours for PBAT-based materials are directly correlated with microstructure, i.e. the dispersion state of ingredients, the

development of intrinsic configurations (entanglements between CA and PBAT, voids, cavities, etc.), and components' interactions in composites' mixtures (Behera et al., 2021; Kim et al., 2021; Kim et al., 2023; Wu et al., 2024).

From **Figure 58a**, it can be seen that the complex viscosities (η^*) of n-PBAT and Hybrid 0 aren't dependent on the ω since both rheograms remain constant and quite parallel within the entire ω range ($10^{-1} - 10^3 \text{ rad.s}^{-1}$). It is evident that the two MCC-free PBAT-based materials exhibit a Newtonian (liquid-like) fluid behaviour from 10^{-1} to $\sim 50 \text{ rad.s}^{-1}$ followed by a slight shear thinning behaviour at higher ω : the Hybrid 0 shows a η^* at least half decade higher than that of n-PBAT for all tested frequencies, as expected (Fourati et al., 2018). This can be interpreted by the occurrence of tie-entanglements – as illustrated in **Figure 60b** – with the addition of CA to n-PBAT. These new internal configurations restrain the flow of Hybrid 0 chains and increase the co-matrix complex viscosity (Fialho e Moraes et al., 2017; Imre and Pukánszky, 2013; Wu, 2012). These outcomes are similar to those presented by Li and colleagues (2021). It turns out that morphological observations [**Figures 57(a-c)**] and rheological measurements (**Figure 58**) clearly confirm the fair miscibility between both ingredients. It seems that PBAT behaves like a dispersant medium (dispersing agent or a fluid "solvent") for CA macromolecules and MCC fibers via a lubrication and a gel mechanisms (Alhanish, and Abu Ghalia, 2021 ; Bonifacio et al., 2023 ; Bocqué et al., 2016). This is consistent with the pseudo-plasticizing activity of PBAT mentioned above.

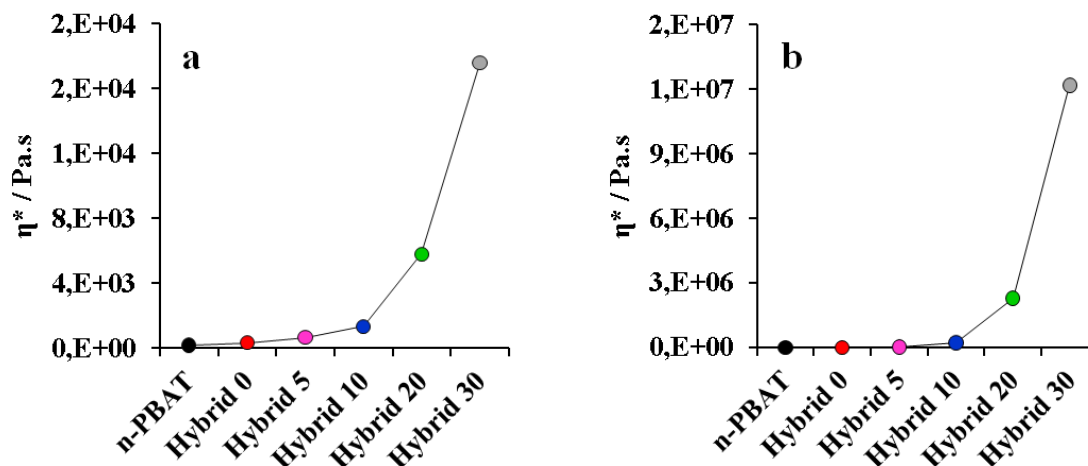


Figure 59

Schematic illustrations of the rheological percolation upon increasing MCC content for n-PBAT, Hybrid 0, and MCC-filled PBAT-based hybrids showing the complex viscosity values at a. 628 rad.s⁻¹ and at b. 0.1 rad.s⁻¹.

MCC-filled PBAT-based hybrids display two kinds of rheological responses: on the one hand, **Figure 58a** shows that low MCC-loaded (MCC content ≤ 10 wt. %) hybrids present slightly curved profiles where their complex viscosities are ~ 1 to ~ 3 decades higher than that of the n-PBAT upon the entire frequency range. This agrees with the aforementioned SEM observations where results proved that MCC fibers were finely dispersed in lowly loaded hybrids: Hybrid 5 and Hybrid 10 exhibit perfect shear thinning viscoelastic behaviours indicating preferable MCC-CA interactions via H-bonds and a good distribution of MCC fibers in MCC-loaded hybrids. On the other hand, high MCC-loaded (MCC content ≥ 20 wt. %) hybrids indicate a straight linear dependence of the ω with the η^* ; the η^* decreasing with increasing ω . At 0.1 rad.s⁻¹, Hybrid 20 and Hybrid 30 show a η^* of about 1.5 to 5.4 orders of magnitude (decades) higher than that of the Hybrid 10. The illustrations schematized in **Figures 59(a-b)** demonstrate that the sudden drastical η^* jump, also called rheological percolation, at 0.1 rad.s⁻¹ and 628 rad.s⁻¹ may come from the combined activities of internal configurations (CA/PBAT tie-entanglements, stacking of trapped PBAT macromolecules) developed with the increasing MCC content.

Tableau 16
G' and G'' data for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrids.

Frequency (rad.s ⁻¹)	0.1			628		
	G' (Pa)	G'' (Pa)	G''/G'	G' (Pa)	G'' (Pa)	G''/G'
Samples						
n-PBAT	4.13	4.98×10^1	12.06	5.02×10^4	8.78×10^4	1.75
Hybrid 0	1.24×10^1	1.42×10^2	11.48	1.08×10^5	1.70×10^5	1.57
Hybrid 5	1.55×10^3	1.64×10^3	1.06	2.45×10^5	3.24×10^5	1.32
Hybrid 10	1.71×10^4	1.47×10^4	0.86	6.05×10^5	5.61×10^5	0.93
Hybrid 20	1.77×10^5	1.46×10^5	0.83	2.87×10^6	2.23×10^6	0.78
Hybrid 30	1.02×10^6	6.66×10^5	0.65	8.14×10^6	7.50×10^6	0.92

Figures 59a and **Figures 59b** show a quite linear relationship between the filler content and the complex viscosity values for n-PBAT, Hybrid 0, and low MCC-filled PBAT-based hybrid composites. This may confirm the uniform dispersion of the fillers (CA and MCC fibers) in the PBAT and even the good interaction between CA and MCC fibers. Contrarily to previous PBAT-based materials where a law of mixtures was identified, high MCC-filled PBAT-based hybrids exhibit a percolation phenomenon due to the microstructure disorganization caused by the development of MCC agglomerates. This is consistent with the findings of Wu and co-workers (2024) who also noticed similar percolation phenomenon with the addition of high MCC contents. As schematized in **Figure 60d**, the phenomenon may be explained by the shear forces between MCC aggregates and the co-matrix macromolecules. These forces restrain the mater flow because of the development of an increasingly higher density of H-bonds with the increasing MCC content (Song et al., 2018; Yu et al., 2019). This corroborates the assertion that the CA enrobing efficiency is gradually weakened due to the development of preferable MCC-MCC interactions in highly loaded hybrids. This drastically increases the η^* because of more structural configurations developed in the vicinity of MCC aggregates.

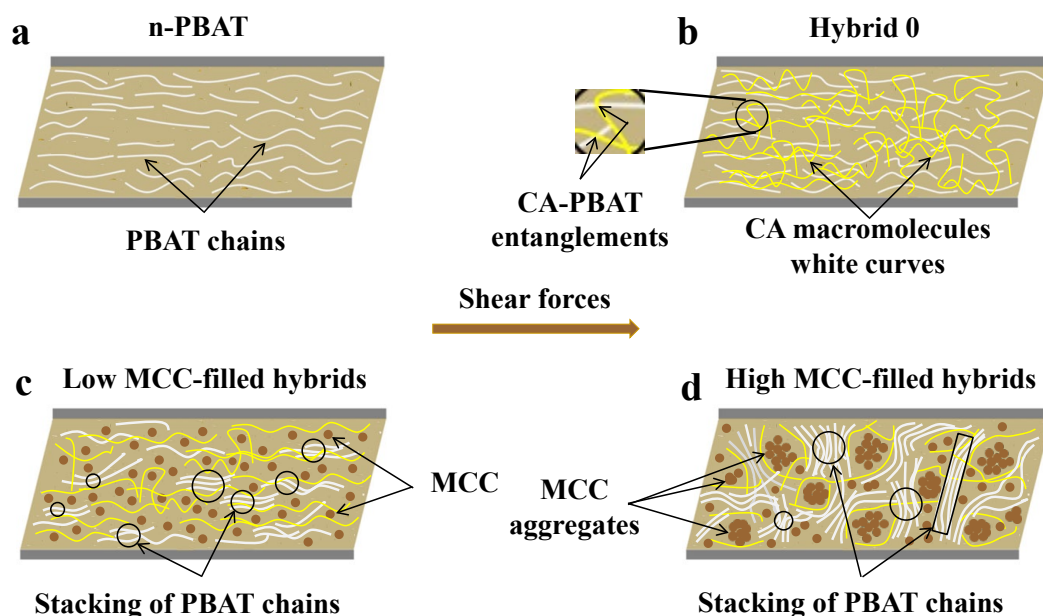


Figure 60
Schematic illustrations of materials' rheological evolutions upon increasing MCC content for a. n-PBAT, b. Hybrid 0, c. low-filled MCC hybrids, and d. high-filled MCC hybrids.

Figures 58(b-c) display the ω dependence of storage (G') and loss (G'') moduli for PBAT-based materials. The two G' and G'' increased with increasing ω for all specimens. Kim et al. (2023) explained that these moduli evolutions are ascribed to the reinforcing effect of the fillers in the PBAT-based multiphase material systems. As portrayed in Table 16, the comparison between both moduli at 0.1 and 628 rad.s^{-1} reveals that, for the Hybrid 5 and MCC-free specimens, G'' values are higher than G' values. This means that the predominant viscous behavior is controlled by the co-matrix portion in the Hybrid 5: the high strength provided by the network of entanglements between CA chains and PBAT macromolecules accounts well for the higher moduli' values of Hybrid 5 compared to those of Hybrid 0 and n-PBAT. Conversely, for each frequency (0.1 and 628 rad.s^{-1}) presented in Table 16, G' values are higher than those of G'' for other MCC-loaded hybrid composites, except the Hybrid 5. Noticeably, increasing the MCC content resulted in a sudden 2 to 5 decades

jump of G' values and a gradual flattening of MCC-filled hybrids' G' slopes, particularly at low frequencies ($\omega \leq 10 \text{ rad.s}^{-1}$). As mentioned above, this rheology percolation is consistent with topological configurations developed upon the gradual increment of the MCC content; suggesting a solid-like (non-Newtonian) behavior of MCC-filled hybrids due to the emergence of MCC-MCC aggregates which restrict the motion of stacked PBAT chains (Behera et al., 2021). Kim et al. (2023) highlighted similar results for PBAT/Kraft lignin films. The hybrid composites displayed smaller slope values compared to the MCC-free PBAT-based materials, signifying the increased elastic nature of composites.

Figure 58d depicts the loss modulus (G'') dependence of the storage modulus (G') – also called the Cole–Cole plots – for n-PBAT and PBAT-based hybrids. The slope for hybrid 0 binary blend didn't show a significant change compared to n-PBAT, except at very low frequencies ($\omega \leq 1 \text{ rad.s}^{-1}$) where the plot for Hybrid 0 shifted slightly upward, confirming the fair homogeneity between CA and PBAT (Fialho e Moraes et al., 2017; Imre and Pukánszky, 2013). Concerning lowly loaded hybrid composites, it was conclusive to remark that both curves (Hybrid 5 & Hybrid 10) kept drastical shifting upward; the slope of each curve decreasing gradually with increasing MCC fibers content. This outcome validates the development of interconnected H-bond networks via interfacial physical-adhesion between CA macromolecules and MCC fibers in the PBAT; MCC fibers being finely dispersed in each lowly loaded MCC hybrid systems (Behera et al., 2021; Wu et al., 2024). The Cole-Cole slopes for highly MCC-loaded hybrids strengthened a significant evolution in Hybrid 20 and Hybrid 30 microstructures as Chen and colleagues (2015) noticed, indicating the appearance of MCC clusters which disorganized the systems' cohesion above the percolation threshold.

5.3.3 CA enrobing impact on thermal stability of PBAT-based samples

The thermograms for the thermal stability of MCC, CA, n-PBAT, and PBAT-based hybrid composites are shown in **Figure 61**.

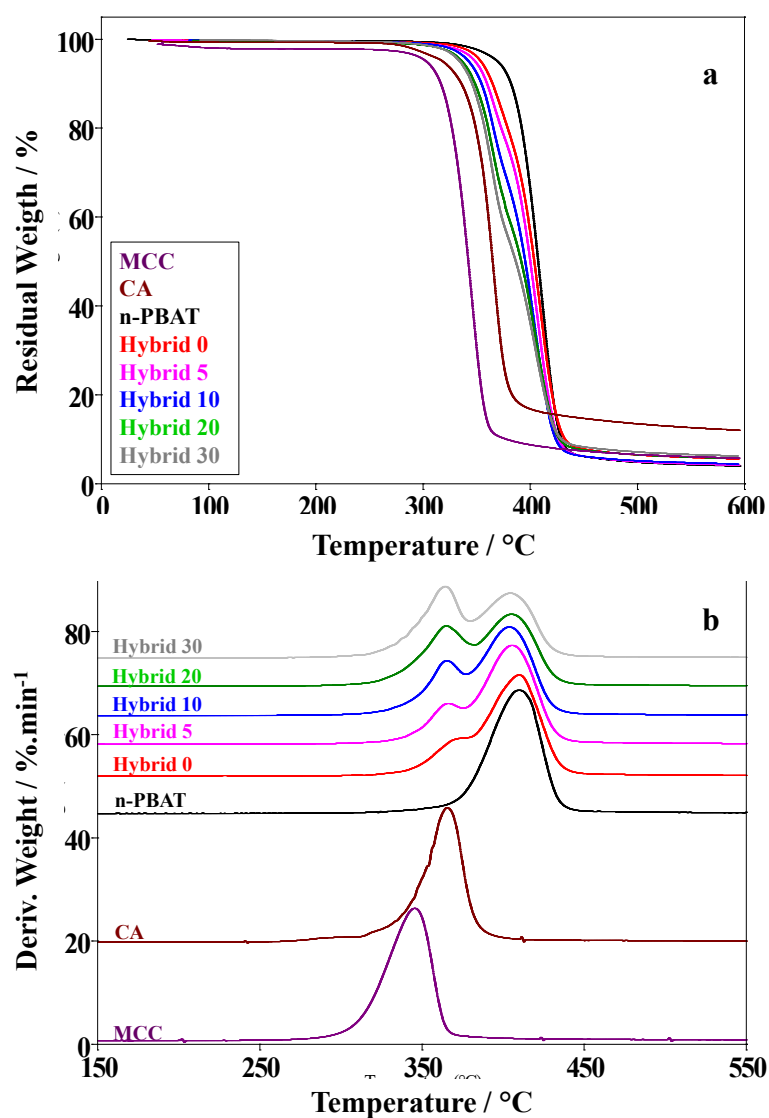


Figure 61

a. TGA and b. DTG thermograms for MCC, CA, n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites.

The characteristic temperature values (and standard deviations), i.e. the onset temperature ($T_{5\%}$), the half-life temperature ($T_{50\%}$), the first ($T_{\max, 1}$) and second ($T_{\max, 2}$) maxima DTG peak temperatures, and the temperature difference (ΔT , $\Delta T = T_{50\%} - T_{\max, 1}$) between $T_{50\%}$ and $T_{\max, 1}$ are listed in **Table 17**.

Tableau 17

Characteristic temperatures ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$, ΔT , $T_{\max, 1}$, $T_{\max, 2}$) of the thermal degradation for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrids.

	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	ΔT (°C)	$T_{\max, 1}$ (°C)	$T_{\max, 2}$ (°C)
Samples					
CA	319±8	365±3	-2 (0)	367±3	-----
MCC	304±9	342±2	-2 (0)	346±2	-----
n-PBAT	366±4	403±4	-----	-----	407±3
Hybrid 0	353±1	402±1	29	373±3	410±2
Hybrid 5	346±2	399±3	32	367±1	406±1
Hybrid 10	341±2	395±1	30	365±2	405±3
Hybrid 20	334±2	389±2	25	364±3	404±1
Hybrid 30	334±1	386±1	22	364±1	404±2

From a general viewpoint, the thermal decomposition of composites can be considered as the combined phenomenon of thermal degradation of each of its components (Fernandes et al., 2015). **Figure 61a** shows that n-PBAT is more thermally stable than CA, and CA being more thermally resistant than MCC. All ingredients' TGA thermograms exhibit one-stage weight loss step as expected while all PBAT-based hybrids' plots reveal only two-stage degradations: this also indicates that there are physical cross-interactions between MCC, CA, and PBAT. For instance, note that as the MCC content increases, hybrid composites' TGA thermogram onsets are strictly shifted from the n-PBAT TGA curve towards that of the CA polymer. This evidences strong physical affinities between MCC fibers – and even MCC aggregates – with CA polymer as schematized in **Figure 62**. In that sense, the derivative thermogravimetric curves in **Figure 61b** are more informative.

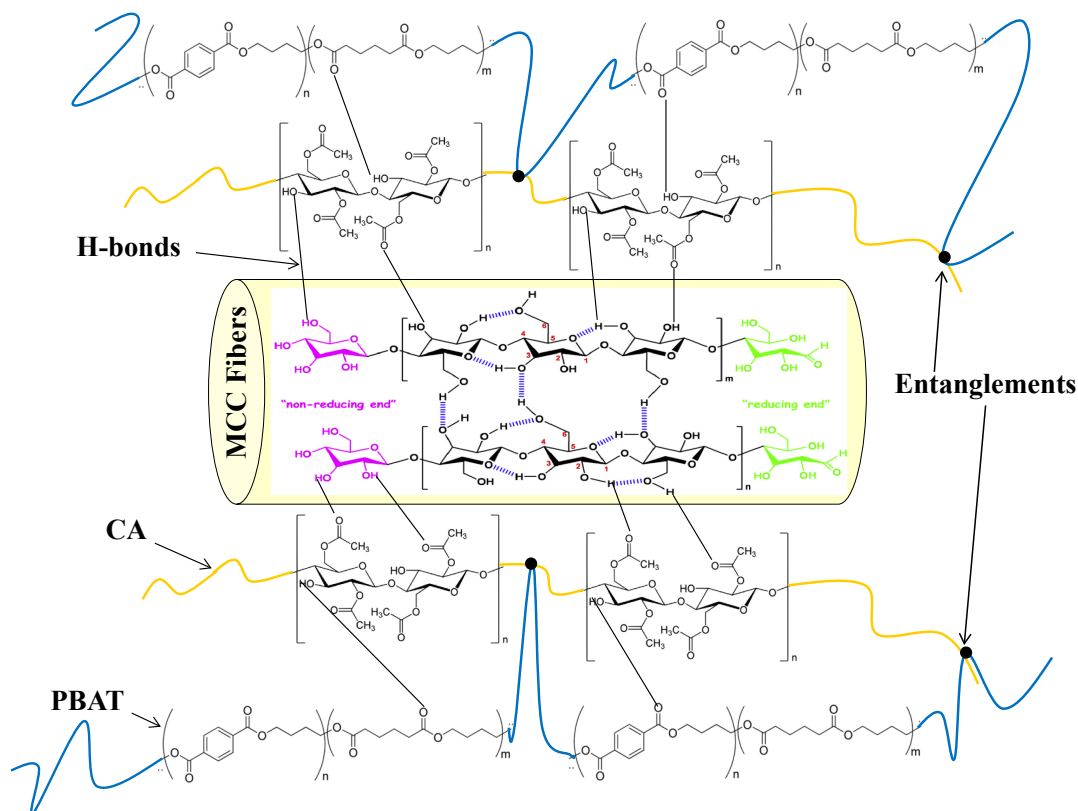


Figure 62

Proposed microstructural organization between MCC fibers, CA macromolecules, and PBAT chains.

Figure 61b shows the DTG thermograms of CA, MCC, n-PBAT, and PBAT-based hybrid composites. Basically, DTG outcomes are consistent with the rheological measurements: MCC, CA, and n-PBAT degrade in a one weight loss event, and they reach their maximum degradation rate at 346°C, 367°C, and 407°C, respectively. It was interesting to note that all PBAT-based hybrid composites' DTG thermograms exhibit two decomposition peaks in their thermal degradation processes instead of three: the first degradation peak is assigned to the decomposition of both fillers while the second is attributed to the pyrolysis of the PBAT polymer. Even though all characteristic temperatures reported in **Table 17** decrease significantly with increasing MCC content due to fibers' low thermal stability, it is important to remark that the first optimum

DTG peak temperatures ($T_{\max, 1}$) for all hybrid composites fluctuates around $367\pm 3^\circ\text{C}$; which corresponds to the $T_{\max, 1}$ of CA. Moreover, it should be noted that all onset temperatures ($T_{5\%}$) for hybrids are at least 30°C higher than that for the MCC fibers (304°C) while they appear between the $T_{5\%}$ of CA (319°C) and n-PBAT (366°C) ones. It seems that when MCC-filled hybrids are pyrolyzed, the CA layer is detected and degraded first, inducing the flash pyrolysis of MCC fibers (or MCC aggregates) after. As the temperature increases, the carbon layer produced from filler's pyrolysis protects the PBAT phase thermal degradation since the second optimal DTG peak temperatures ($T_{\max, 2}$) decrease slightly from $407\pm 3^\circ\text{C}$ for n-PBAT to $404\pm 1^\circ\text{C}$ for all highly loaded MCC hybrids.

Based on aforementioned factual informations, it can be said that this gradual evolution of hybrid's thermogravimetric behavior upon increasing MCC content reveals that fibers' surfaces are thoroughly encapsulated in a layer of CA polymer. This clearly indicates that there are physical cross-interactions (also called physical reticulation) between MCC, CA, and PBAT: MCC fibers (and MCC aggregates) seem completely wrapped in a thick CA layer; the same CA polymer chains being sparsely entangled with the PBAT macromolecules. Compared to the results reported by Lendvai et al. (2017), the coating efficiency of CA in the hybrids studied here is obviously satisfying. This self-organization between ingredients and the evolution of their interactions (in the hybrids) with the increasing MCC content were further comprehended by comparing and analysing the characteristic temperatures portrayed in **Table 17**. The Hybrid 0 DTG thermogram exhibits a shoulder at $T_{\max, 1} = 373^\circ\text{C}$ corresponding to the degradation of un-melted CA particles and a main intense peak at $T_{\max, 2} = 410^\circ\text{C}$ corresponding to the pyrolysis of PBAT chains. Note that these two temperatures are significantly higher than the maximum temperatures of n-PBAT ($T_{\max, 2} = 407^\circ\text{C}$) and CA ($T_{\max, 1} = 367^\circ\text{C}$). This may indicate that by pre-mixing PBAT and CA, the co-matrix (PBAT/CA/MCC₀) produced is somehow thermally stabilized via the

development of a low density of tie-entanglements as demonstrated in rheological measurements.

Further informations are given by the temperature difference (ΔT) between the half-life temperature ($T_{50\%}$) and the first maximum DTG peak temperatures ($T_{\max, 1}$), i.e. $\Delta T = T_{50\%} - T_{\max, 1}$. The ΔT for CA and MCC are inferior to 0°C . In a physical standpoint, this means that the lignocellulosic fraction of ingredients is quite completely charcoaled at the pyrolysis half-life of the hybrid sample considered. Concerning the Hybrid 0 and the lowly MCC-filled hybrids, the ΔT is around $\sim 30^{\circ}\text{C}$, while for highly MCC-filled hybrids, the ΔT is decreased to 22°C for the Hybrid 30. This is further consistent with the assertion that the enrobing efficiency of the CA polymer is weakened in highly loaded hybrids due to the saturation of MCC fibers. Note that 20 wt.% of the CA polymer was used in the hybrid blends. It was difficult to melt efficiently higher CA quantities with PBAT. Thereby, prospects can address the optimization of the CA enrobing efficiency through the chemical grafting of long aliphatic segments like n-octadecyl isocyanate or PCL grafts (Krasaekoopt and Bhandari, 2012; Li et al., 2023).

5.3.4 Calorimetric measurements: melting and crystallization studies

Thermal transitions provide relevant information about structural characteristics for PBAT-based materials. DSC thermograms for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrids are depicted in **Figure 63** and the key data (T_m , ΔH_m , χ_m , T_c , ΔH_c , χ_c) values and standard deviations for n-PBAT and hybrid blends are summarized in **Table 18**. Note that the thermograms and key data presented in this study are the responses of PBAT under the influence of both (CA and MCC) lignocellulosic components and their interactions within the hybrid systems.

Figure 63a shows the DSC thermograms of the first heating ramps for n-PBAT and PBAT-based hybrid composites. The first heating scans were chosen because they

unveil the PBAT-based materials' real structures that were obtained after second extrusion and thermocompression steps.

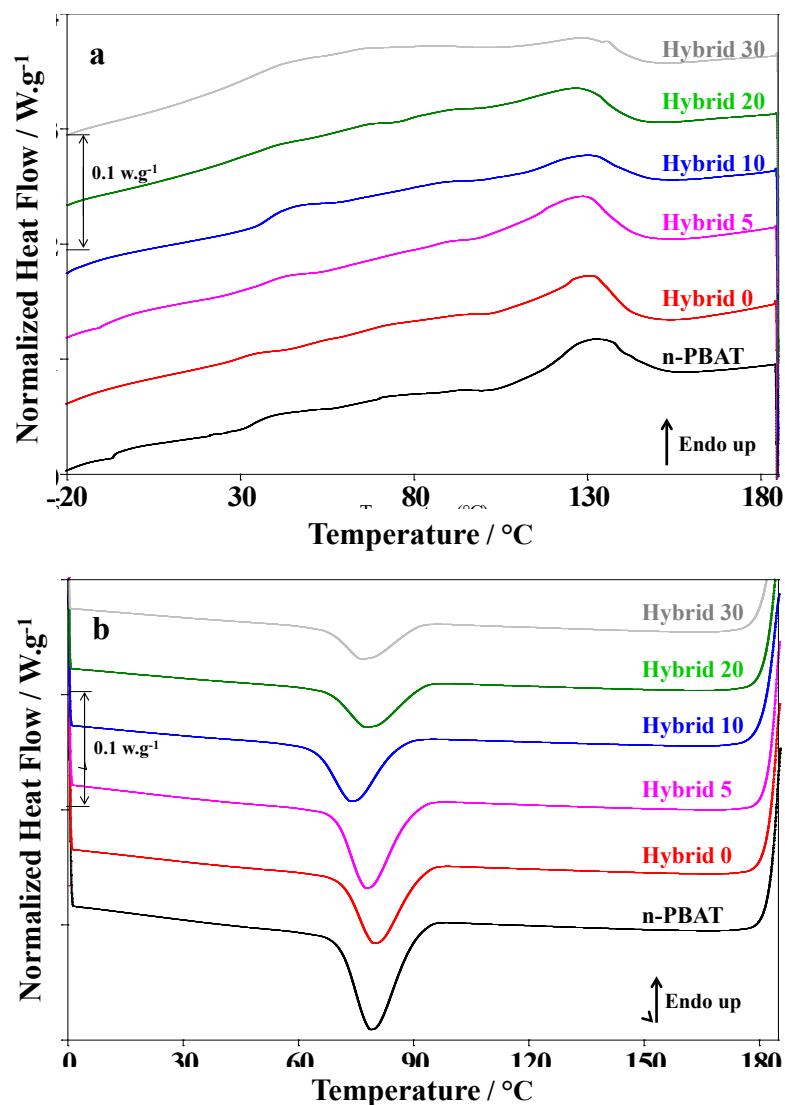


Figure 63
DSC thermograms for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites:
a. first heating curves; b. first cooling curves.

From **Figure 63a**, it is evident that dispersing both fillers in the PBAT hasn't a substantial influence on the DSC thermal behavior of the pure biopolyester: blending 20 wt.% of CA with PBAT revealed the presence of tie-entanglements between these

two components as shown above in rheological measurements. Generally, these structural configurations hinder the crystallization ability of polymer chains (Kim et al., 2023). In the present study, any significant change was noticed upon the addition of CA. Additionally, the increasing MCC fibers content in MCC-filled PBAT-based hybrids didn't bring a change either during the heating or the cooling step. Li et al. (2023) registered same calorimetric outcomes for PBAT/MCC_x composites.

Tableau 18

Key DSC data (T_m , ΔH_m , χ_m , T_c , ΔH_c , χ_c) of the thermal degradation for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrids.

Samples	Melting step			Crystallization step		
	T_m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	χ_m (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	χ_c (%)
n-PBAT	70 – 155	6.5±0.7	5.7±1.2	35 – 100	16.9±2.3	14.8±1.9
PBAT/MCC	70 – 155	8.0±0.4	10.0±0.9	35 – 100	12.1±0.8	15.2±2.1
Hybrid 0	70 – 155	6.1±0.2	6.7±0.9	35 – 100	12.9±1.4	14.1±1.5
Hybrid 5	70 – 155	6.4±0.5	7.4±0.8	35 – 100	12.8±1.7	14.9±1.9
Hybrid 10	70 – 155	6.8±0.3	8.5±1.3	35 – 100	10.2±0.9	12.8±1.1
Hybrid 20	70 – 155	6.5±0.3	9.6±0.6	35 – 100	8.6±1.5	12.6±2.2
Hybrid 30	70 – 155	6.8±0.2	11.9±0.5	35 – 100	7.1±1.1	12.5±1.9

The results reported in **Table 18** show that, even though melting (T_m) and crystallization (T_c) temperatures are slightly different at the optima heating and cooling flows, n-PBAT, Hybrid 0, and MCC-filled PBAT-based hybrids melt (70 – 155°C) and crystallize (35 – 100°C) quite in the same temperature ranges. Moreover, an analysis of the evolution of the PBAT melting enthalpy (ΔH_m) with the increasing MCC fibers content shows that the preparation of all PBAT-based materials – through thermocompression – exhibit low crystallized structures because their ΔH_m and cold crystallization degree (χ_m) values are less than 7 J.g⁻¹ and 12%, respectively. Li et al. (2023) and Lendvai et al. (2017) noticed same trends for crystallization degree values.

It seemed confusing to remark that the χ_m values progressed of ~109% from the n-PBAT (5.7%) to the Hybrid 30 (11.9%). This can be explained by the fact that, based on previous morpho-rheological and thermogravimetric findings, PBAT chains interact sparsely with CA macromolecules which in turn encapsulate MCC fibers and agglomerates. Note that the PBAT polymer shows a rubbery behavior for all PBAT-based specimens since they were stored and characterized at room temperature (20 – 25°C), far above its T_g (-32°C). In this context, the cooperative mobility of PBAT chains facilitates the gradual formation of a greater number of PBAT crystals with the increasing MCC content; the macromolecules being restrained in highly loaded hybrids (Fialho e Moraes et al., 2017; Li et al., 2023).

The results reported by other authors (Ferreira et al., 2019) demonstrated that PBAT crystalline structure is hardly tunable even with the addition of common known nucleating nano-entities like cellulose nanocrystals – also called cellulose whiskers – (Li et al., 2017), bacterial cellulose (Pinheiro et al., 2017), organo-silicates (Ferreira et al., 2019; Li et al., 2018), carbon nanotubes (Behera et al., 2021), etc. Along with its expensive cost, this may explain why small quantities of PBAT are generally used as a softening or a "plasticizing" agent in the preparation of polymer blends, composites, and hybrid systems (Yu and Li, 2014). Concerning the crystallization step (**Figure 63b**), the increasing MCC content in hybrid composites resulted in a diminution of the crystallization enthalpy (ΔH_C) from 16.9 J.g⁻¹ for the n-PBAT to 7.1 J.g⁻¹ for the Hybrid 30. Even if the hot crystallization degree (χ_C) has also the same tendency, its values remain relatively low (as in the melting step). As mentioned earlier, the restriction of crystallization can be explained by the configuration of PBAT segments whose co-monomers are irregularly arranged in macromolecule skeletons (Hou et al., 2024).

5.4 *Conclusions*

PBAT-based materials, i.e. n-PBAT, PBAT/MCC, and PBAT-based hybrid systems, were prepared alike using twin-screw extrusion and thermocompression with the aim to understand the efficiency of CA enrobing activity and comprehend the influence of the MCC fibers' content on components' synergistic interactions to meet the best thermomechanical properties. The outcomes revealed an effective, but weak, dispersion state of CA in PBAT. Fortunately, the increasing MCC fibers content in the PBAT/CA co-matrix improved the distribution of CA in MCC-filled hybrids yielding good cohesion in lowly loaded MCC hybrids and porous systems for highly loaded composites. The CA polymer coats MCC fibers and aggregates in the hybrids: the acetate chains slightly interpenetrate with PBAT macromolecules via a low density of entanglements, while its residual hydroxyls interact strongly with MCC fibers' hydroxyls via a huge density of H-bonds. The impact of structural defects on the evolution of PBAT-based hybrids' thermal performance was detrimental to their stretchability. Finally, it can be said that this study is financially and environmentally gainful since without using external plasticizers more interesting thermal results have been obtained. Practically, MCC-filled hybrids could be applied in the fabrication of new soft cellulose-based electronic insulators as it will be developed and discussed in the following chapter (Chapter 6).

5.5 *Bilan du chapitre 5*

Dans le chapitre 5, l'hypothèse de l'objectif spécifique 6 de la campagne 3 a été vérifiée. Contrairement au PBS, le PBAT ne contient pas de fonctions hydroxyles dans sa structure chimique. Comme indiqué plus haut, le PBAT est intéressant parce qu'il est thermoréversible (polymère thermoplastique), compostable et ductile à 20°C. Il a donc été choisi afin de "plastifier" les mélanges hybrides, d'étudier et de comprendre comment l'acétate de cellulose pourrait se comporter dans un composite fortement renforcé en fibres MCC. Les résultats de cette étude ont permis de montrer que contrairement aux mélanges PBS, le CA dans les mélanges hybrides à base de PBAT n'agit pas comme un agent de couplage mais comme un agent d'enrobage pour les fibres MCC. Sur la base d'informations reçues d'analyses thermogravimétriques, des mesures rhéologiques et des observations MEB, une simulation de l'organisation interne des ingrédients dans les matériaux hybrides a été proposée.

Les analyses MEB et rhéologiques ont révélé une décohésion des structures hybrides avec le développement d'agglomérats MCC pour des teneurs en fibres supérieures à 10 wt.%. Les défauts de structure générés par cette décohésion pourraient rajouter des complexités lorsqu'il faudra comparer les résultats diélectriques et mécaniques (voir chapitre 6) avec ceux des hybrides contenant des teneurs en fibres inférieures ou égales à 10 wt.%. C'est la raison pour laquelle des composites à structures contrôlées (développés par impression 3D) sont de plus en plus sollicités.

Cette étude montre bien que les fonctions hydroxyles des fibres MCC peuvent être phagocytées par l'enrobé de CA sans que ce dernier puisse interagir avec le PBAT via des ponts H. Il y a là aussi une autre approche écologique de fonctionnalisation non chimique des fibres MCC qui peut être étendue à d'autres matériaux biosourcés ou lignocellulosiques.

Ces composites hybrides à base de PBAT pourraient être utilisés comme matériaux isolants électriques pour des applications d'emballages électroniques rigides. C'est cette idée qui fera l'objet de l'étude du chapitre 6.

**6. COMPOSITES DIÉLECTRIQUES HYBRIDES RIGIDES/ SOUPLES À
BASE DE POLYBUTYLÈNE ADIPATE-CO-TEREPHTHALATE :
INFLUENCE DE LA TENEUR EN FIBERS DE CELLULOSE
MICROCRISTALLINE ENROBÉES À L'ACÉTATE DE CELLULOSE**

**RIGID/FLEXIBLE DIELECTRIC HYBRID COMPOSITES BASED
POLYBUTYLENE ADIPATE-CO-TEREPHTHALATE: INFLUENCE OF
THE CONTENT OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE ENROBED
WITH CELLULOSE ACETATE**

In preparation for submission in **Advanced Composites and Hybrid Materials**

Thomas Sango^{a,b}, Ahmed Koubaa^a, Martin Claude Ngueho Yemele^c, Mohamed Ragoubi^b, Nathalie Leblanc^b.

^a Research Forest Institute (Institut de recherche sur les forêts–IRF), University of Québec in Abitibi–Témiscamingue (UQAT), 445 Boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, J9X 5E4, QC, Canada

^b UniLaSalle, Unité de recherche Transformations & Agro-Ressources, VAM²IN (EA 7519 UniLaSalle-Université d'Artois), Mont Saint Aignan, France. France.

^c Natural Resources Canada, Natural Climate Solutions Division, 580 Booth St, Ottawa, K1A 0E4, ON, Canada.

Résumé

Le développement de nouveaux matériaux électroniques durables est un défi majeur pour discriminer leur impact sur les relations structure-propriété. Dans cette étude, de fortes concentrations de fibres MCC ont été extrudées avec une co-matrice d'acétate de cellulose (CA, 20 % en poids) et un biopolymère ductile (polybutylène adipate-co-téréphtalate, PBAT). Des échantillons de PBAT pur (n-PBAT) et d'hybrides à base de PBAT ont été produits par thermocompression. La chimie de surface FT-IR a montré un décalage et une augmentation de l'intensité de la bande hydroxyle de 3412 cm^{-1} pour l'hybride 5 à 3333 cm^{-1} pour l'hybride 30 et les fibres MCC, révélant le développement de liaisons hydrogène intenses (liaisons H) et la formation d'agrégats de MCC avec l'augmentation de la teneur en fibres MCC. Les études morphologiques ont permis de déterminer que les fibres MCC du composite PBAT/MCC30 présentaient des microfibrilles longitudinales discernables non cachées par le polymère PBAT, tandis que dans l'Hybrid 30, ces microfibrilles étaient entièrement recouvertes d'une substance gris-parme qui a été raisonnablement identifiée comme étant l'acétate de cellulose fondu. Cela a été prouvé par des analyses thermogravimétriques où la différence de température (ΔT) entre le $T_{\text{max}, 1}$ ($364 \pm 1^\circ\text{C}$) des particules MCC enrobées au CA (CA@MCC) dans l'Hybrid 30 et le $T_{\text{max}, 1}$ ($345 \pm 3^\circ\text{C}$) des particules MCC dans le PBAT/MCC30 est égale à $\sim 20^\circ\text{C}$; indiquant ainsi que la stabilité thermique des particules MCC de l'Hybrid 30 est augmentée en raison de la fonctionnalité d'enrobage efficace du polymère CA. Toutes les constantes diélectriques ont été trouvées entre 2,5 et 3,5. Ces valeurs sont comparables aux faibles valeurs de permittivité des polyoléfines utilisés dans le marché. Les essais de traction uniaxiale ont confirmé ces configurations structurales : le R_m a d'abord diminué de 38 % lorsque 20 % en poids de CA ont été ajoutés au PBAT et il a ensuite augmenté de 17% de l'Hybrid 0 à l'Hybrid 30. La contrainte à la rupture hybride a diminué (de 250%) avec une teneur en MCC croissante de 30 wt.%. Ces matériaux présentent un grand potentiel pour le développement de gaines de câbles électriques, d'emballages électroniques, de semi-conducteurs biosourcés et de brosses à dents électroniques.

Mots clés : Acétate de cellulose, Cellulose microcristalline, Composites hybrides, Extrusion, Infrarouge à Transformée de Fourier, Polybutylène adipate-co-terephthalate, Propriétés diélectriques, Propriétés mécaniques, Thermocompression.

Keywords : Cellulose Acetate, Dielectric properties, Extrusion, Fourier Transform Infrared, Hybrid Composites, Mechanical properties, Microcrystalline Cellulose, Polybutylene adipate-co-terephthalate, Thermocompression.

Abstract

The development of new sustainable electronic materials is a key challenge to discriminate their impact on structure-property relationships. In this study, high concentrations of MCC fibers have been extruded with a co-matrix of Cellulose Acetate (CA, 20 wt.%) and a ductile biopolyester (Polybutylene adipate terephthalate, PBAT). Neat PBAT (n-PBAT) and PBAT-based Hybrid specimens were produced through thermocompression. The FT-IR surface chemistry showed a shift and the increasing of the hydroxyl band intensity from 3412 cm^{-1} for Hybrid 5 to 3333 cm^{-1} for Hybrid 30 and MCC fibers, revealing the development of intense hydrogen bonds (H-bonds) and the formation of MCC aggregates with the increasing MCC content. Morphological investigations ascertained that MCC fibers in the PBAT/MCC₃₀ composite indicate discernible longitudinal microfibrils not hidden by the PBAT polymer, while in the Hybrid 30 those microfibrils were entirely recovered with a greyish-parma substance which was reasonably identified as the fused CA polymer. This was further proven through thermogravimetric analyses where the temperature difference (ΔT) between the $T_{\text{max}, 1}$ ($364 \pm 1^\circ\text{C}$) of CA coating MCC (coded as CA@MCC) particles in the Hybrid 30 and the $T_{\text{max}, 1}$ ($345 \pm 3^\circ\text{C}$) of MCC particles in the PBAT/MCC₃₀ is equal to $\sim 20^\circ\text{C}$; thereby indicating that the thermal stability of Hybrid 30 MCC particles is increased because of the efficient enrobing functionality of the CA polymer. All dielectric constants were found between 2.5 and 3.5. These values are comparable with the low permittivity values of polyolefins used in the market. Uniaxial tensile testings confirmed these structural configurations: the R_m decreased firstly by 38% when 20 wt.% of CA was added to PBAT, and it increased by 17% afterwards from Hybrid 0 to Hybrid 30. The hybrid strain to break reduced (by 250%) with an increasing MCC content of 30 wt.%. These materials present a great potential for the development of electric cable sheaths, electronic packagings, biobased semi-conductors, and electronic toothbrushes.

Keywords : Cellulose Acetate, Dielectric properties, Extrusion, Fourier Transform Infrared, Hybrid Composites, Mechanical properties, Microcrystalline Cellulose, Polybutylene adipate-co-terephthalate, Thermocompression.

6.1 *Introduction*

Current worldwide products and services are becoming increasingly digitalized. Today's new technologies are profoundly changing the way people will live, work, learn, socialize, and do business. This ecosystem consumes many substances including dielectric materials which are used to design insulating products for advanced intelligent equipments and for electric or electronic devices such as capacitors, actuators, field-effect transistors, communication devices, etc. (Zha et al., 2021). These industries generate huge quantities of wastes in industrialized and even industrializing countries (Jose et al., 2024). For example, 62 million tons of electronic wastes (E-wastes) have been produced worldwide in 2022; this is equivalent to 7.8 kg per human being living on Earth. The production of e-wastes increases five times faster than recycling capacities: their content is divided in three categories: 50% for metals, 27% for polymers (plastics), and 23% for other materials (Baldé et al., 2024). E-wastes include widespread products such as electronic toothbrushes and toys, smart televisions, computers, solar panels, household appliances, medical devices, and popular e-cigarettes which are a growing part of the wastes mentioned above (European Bioplastics, 2023; Farkas et al., 2024). A large part of these e-wastes end up in the scrapyards of poor countries, causing health threats for populations and even generating chemical and visual pollutions in the environment. This trend could worsen if corrective sustainable measures are not implemented.

The development of polysaccharide-based dielectric materials has emerged as one of the most straightforward and promising ways to dwindle the ecological drawbacks previously quoted and even to produce low-cost electronics (Farkas et al., 2024; Luo et al., 2023). Native and/or functionalized cellulose stands out in the large-scale and low-cost engagements. For example, recent publications from the authors of the present work have shown that cellulose-reinforced polymer composites can be used for sustainable dielectric applications (Khouaja et al., 2021; Khouaja et al., 2024; Lecoublet et al., 2024a; Lecoublet et al., 2024b). These materials are mainly

characterized by dielectric parameters such as the conductivity (σ), the dielectric loss (ϵ''), the dissipation factor ($\tan \delta$), and the dielectric permittivity (ϵ'). For example, the ϵ' of dielectric materials is a critical parameter that controls the energy storage of a capacitor and affects the stress generated by electrostatic force from charges (Zha et al., 2021). Dielectric properties of composite materials can be influenced by physical parameters like temperature, humidity, frequency, chemical composition, etc. (Jose et al., 2024; Luo et al., 2023). Furthermore, factors such as the nature of components used, the composite microstructure (ingredients' interface quality, crystallinity, etc.), the size of reinforcements, and the fabrication method also have significant impacts on dielectrics' properties (Bhuvaneswari and Reddy, 2018; Zha et al., 2021).

Nowadays, polymer-based dielectrics are mainly made from conventional fossil plastics like polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC), polyvinylidene fluoride (PVDF), polyethylene terephthalate (PET), polydimethylsiloxane (PDMS), epoxy resin, low-density polyethylene (LDPE), and high-density polyethylene (HDPE) (Badia et al., 2017; Zha et al., 2021). These classic polymers, particularly polyolefins, have been widely studied because their relatively low permittivity values which are usually lower than 3.5, except for PVDF (Zha et al., 2021). However, the necessity to develop "clean" dielectrics imposes to explore also biopolyesters like polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT), polylactic acid (PLA), etc. The interest for such ductile polyester-based dielectric materials is that, for low temperature ($T < 200^\circ\text{C}$) applications, they should be as electrically insulating as possible. Unfortunately, several scientific publications have demonstrated that blending cellulose fibers like jute, Kraft, MCC, or cellulose whiskers (NCC) with biopolymer matrices results in an increase of dielectric parameter values (Farkas et al., 2024; Larguech et al., 2021). For example, Khouaja et al. (2024) have demonstrated that blending plasticized cellulose acetate (PCA) with 30 wt.% of MCC fibers on one hand and with 30 wt.% of Kraft fibers on another side yields a dielectric constant (ϵ') of 3.5, 3.1, 2.4 for the PCA/Kraft binary biocomposite and of 3.3, 2.9, 2.2 for the PCA/MCC binary biocomposite at 1,

10 and 1000 MHz, respectively. This is due to the fact that adding cellulose fibers in a polyester matrix increases the density of hydroxyl (HO —) polar groups; thereby intensifying the polarization mechanism and increasing the values of the σ , the ϵ' and the $\tan \delta$ (José et al., 2024). It is noteworthy to precise that these property values increase with increasing native or functionalized cellulose content as Lecoublet et al. (2024a), Badia et al. (2017), Khouaja et al. (2021), and Khouaja et al. (2024), have all demonstrated.

Dielectric properties can also be influenced by the microstructure of the studied polymer composite. In order to prove that, Lecoublet et al. (2024a) have shown that binary composites made from PLA and CA (20 wt.%) yielded superior σ and ϵ' values for injected specimens (PLA/CA₂₀: 9.12×10^{-13} S.cm⁻¹, 3.18 at 20°C and 100 Hz) than for 3D-printed samples (PLA/CA₂₀: 6.03×10^{-13} S.cm⁻¹, 2.69 at 20°C and 100 Hz). Their findings clearly established a direct relationship between the materials' internal porosities and their associated dielectric properties: the presence of structural defects (voids, cavities, or interface discontinuities) in a polymer composite diminishes the values of dielectric properties. Ten et al. (2012) have investigated the dielectric and mechanical performance of PHBV-based bio-nanocomposites using different contents of NCC fibers. They found that mechanical and dielectric property values increased with the NCC content up to an optimum between 2 and 2.3 wt.%. Above 2.3 wt.%, it was noted a decrease of mechanical and dielectric performance due to an occurrence of NCC aggregates as Luo and colleagues (2023) have also reported.

The blending of surface functionalized polysaccharide fillers with a biopolyester matrix can also influence the resulting biocomposite dielectric properties (Luo et al., 2023). For example, a hot-pressed binary composite made from PLA and CA (20 wt.%) has a ϵ' of 3.18 (20°C; 100 Hz) while a hot-pressed binary composite made from PLA and MCC (15 wt.%) has a ϵ' of 3.25 (20°C; 100 Hz). In this direction, it can be imagined that if MCC particles are phagocytized in a CA layer, this could restrain the

increase of dielectric property values (Luo et al., 2023). Shen et al. (2019), Yuan et al. (2024), and Wang et al. (2019b) have studied the dielectric properties of polymer composites using core/shell-like reinforcements (alumina or graphene) encapsulated with polydopamine. Their outcomes show that the enrobing activity of the reinforcing particles relatively evolves the dielectric values. However, these values are dependent of the microstructure and the diverse polarization mechanisms of the composite ingredients, i.e. the accumulation of charge within composite interfaces when the material is submitted to an external electric field (Wang et al., 2019b).

In the work presented in Chapter 5, it has been methodically demonstrated that MCC fibers and aggregates were well enrobed by the CA polymer in PBAT-based hybrid composites. In the present report, novel flexible PBAT-based hybrid composites reinforced with core-shell-like CA-enrobing-MCC particles (CA@MCC) were fabricated via melt-extrusion and melt-thermocompression as described in the *sub-section 5.4.2* of Chapter 5. The current study is expected to comprehend the effects of the microstructure, particularly the reinforcements' encapsulation, on dielectric and mechanical properties of PBAT-based hybrid composites.

6.2 *Materials and Methods*

6.2.1 Materials

The materials used in this section are the same that have been described in the *sub-section 5.4.1*.

6.2.2 Preparation of n-PBAT and PBAT-based hybrid composites

The procedure used to prepare and shape n-PBAT and PBAT-based hybrid composite specimen is the same that was described in the *sub-section 5.4.2*.

6.2.3 Interface chemistry

Fourier Transform Infrared (FT-IR) vibrational spectroscopy was used to investigate the interactions induced by the components' blending. FT-IR analyses were conducted

using a spectrometer (IRT racer-100, Shimadzu, Kyoto, Japan) equipped with a diamond crystal of an attenuated total reflectance (ATR) accessory.

All infrared spectra were recorded at R.T. (20°C) in an absorbance mode across the wavenumber region ranging between 4000 and 400 cm^{-1} using 64 accumulating scans with a resolution of 4 cm^{-1} . The noisy background of each spectrum has been removed using the atmosphere correction. The corrected spectrum has been normalized and smoothed.

6.2.4 Morphological observations

The evidence of CA enrobing MCC fibers has been demonstrated using the same microscope as described in the *sub-section 5.4.3*. All PBAT-based specimens have been prepared as described in the same section (*sub-section 5.4.3*).

6.2.5 Broadband dielectric measurements

The dielectric constant also assimilated as the permittivity (ϵ') and the electrical conductivity (σ) values have been measured using a broadband dielectric spectrometer (BDS) from the Novocontrol Technologies (Montabaur, Germany) company. Practically, disc-shaped specimens (10 mm diameter, 2–3 mm thickness) were inserted between two parallel gold plate electrodes positioned vertically. The device has been calibrated using an Agilent E4991 impedance analyser operating at 20°C between 1 Hz and 6.5×10^8 Hz frequency range. The whole system was monitored using WinDETA and WinFit softwares that control the execution of spectroscopic measurements.

6.2.6 Thermogravimetric analyses

Thermogravimetric analyses were performed on two specimens (PBAT/MCC₃₀ and PBAT/CA/MCC₃₀) in order to evidence the effect of the CA enrobing activity on the thermal properties of Hybrid 30. The specimens were characterized following the procedure described in *sub-section 4.4.6* of Chapter 4. The thermal stability of each

PBAT-based composite was assessed by recording the mass loss as a function of temperature.

6.2.7 Porosity

Porosity was determined using the method given by Baniyadi et al. (2021). The values were calculated by monitoring the amount of ethanol absorbed by the sample soaked in ethanol solution using **Equation (24)**. After 24 h immersion, all specimens were blotted off with paper towels and weighed immediately to the nearest 0.001 g.

$$\Phi(\%) = \frac{(w_f - w_0)}{\rho \times V} \times 100 \quad (24)$$

where w_0 (g) and V (cm³) are the weight and the apparent volume of the dried sample, w_f (g) is the weight of the sample 24 h after immersion in ethanol, and ρ is the density of ethanol (0.789 g.ml⁻¹).

6.2.8 Tensile testings

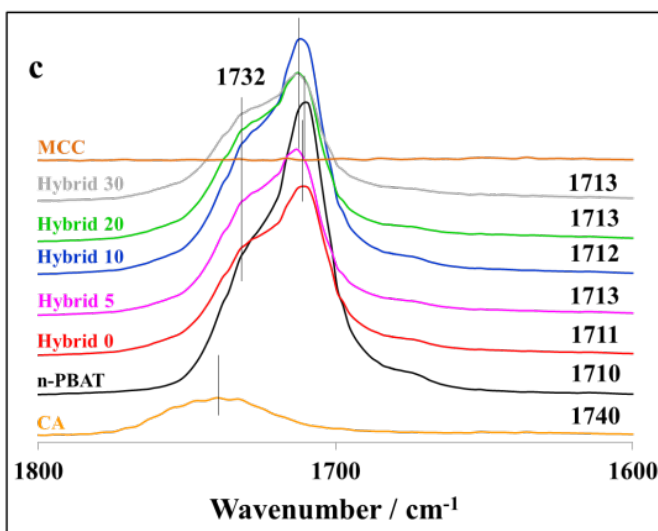
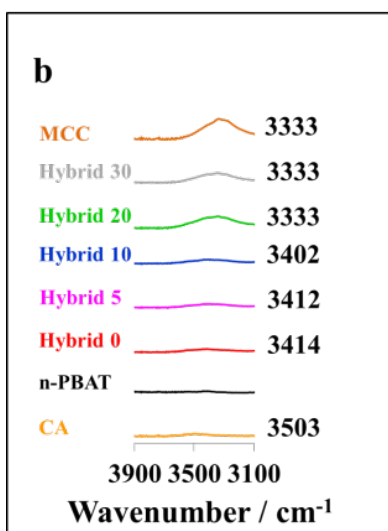
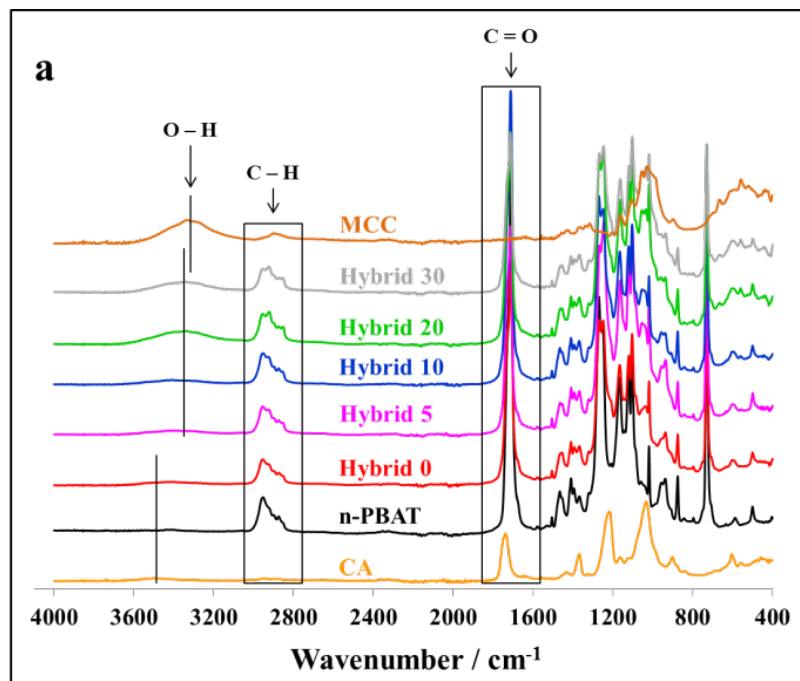
Uniaxial tensile tests of n-PBAT and its hybrid blends were realized at 20°C as described in the *sub-section 3.4.9*. For each formulation, yield stress strength (R_m), strain at break (ϵ), and tensile modulus (E) values were assessed by the average of at least five specimens in order to ensure the repeatability. The results were tabulated as mean values and standard deviations.

6.3 Results and discussion

6.3.1 Components' interactions

The FT-IR spectroscopy is an interesting technique to comprehend the specific interactions (miscibility or surface interactions) of polymer-based materials. The technique is sensitive to molecular configurations, local chemical and physical environment of components' chains (Chen et al., 2021). General knowledges concerning physical/chemical interactions between polyesters and cellulose-derived compounds inform that low-intensity physical interactions – such as van der Waals

interactions or H-bonds – can be expected between PBAT or CA ester functions and MCC or CA hydroxyl groups as Wu et al., 2024 and Yu et al., 2019 have also highlighted. In a given material, the intensities of such interactions are generally revealed by the shifting of a characteristic absorption band (Xu et al., 2023).



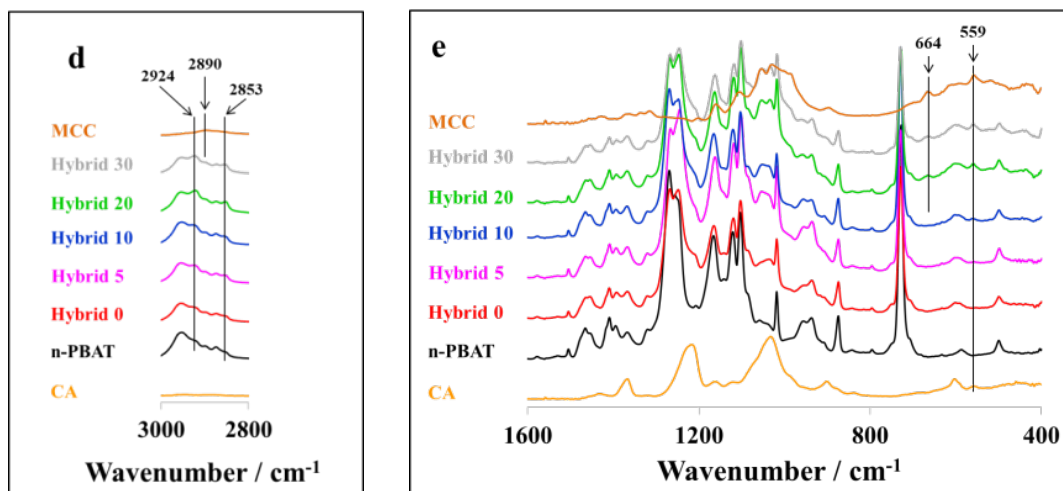


Figure 64

a. FT-IR absorption spectra of of CA, MCC, n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites, **b.** expanded view of FT-IR spectra (a.) in the 3900–3100 cm⁻¹ frequency range, **c.** expanded view of FT-IR spectra (a.) in the 1800–1650 cm⁻¹ frequency range, **d.** expanded view of FT-IR spectra (a.) in the 3000–2800 cm⁻¹ frequency range, and **e.** expanded view of FT-IR spectra (a.) in the 16800–400 cm⁻¹ frequency range.

In this work, only the vibration bands which evolve upon the increasing MCC fibers content are discussed. This is helpful to understand intermolecular and/or intra-molecular affinities between components (CA, MCC, PBAT) and even their dispersion state within the hybrids in a context of an increasing MCC content (Chen et al., 2024b).

Figure 64a depicts the recorded FT-IR absorbance spectra for MCC, CA, n-PBAT, and PBAT-based hybrid systems. In a general standpoint, except n-PBAT whose chemical structure doesn't have O – H functions, MCC, CA, and MCC-loaded hybrids spectra display characteristic broad bands between 3700 and 3000 cm⁻¹, corresponding to the typical overlap of O – H stretching vibrations (Akatwijuka et al., 2023). **Figure 64b** shows the maximum values of vibration frequencies for the O – H absorption bands: MCC-filled hybrids exhibit frequencies between the stretching vibration band of residual CA hydroxyls centered at 3500 cm⁻¹ and that of the MCC centered at 3325 cm⁻¹. Note that, with increasing MCC content, the intensities of MCC-filled hybrids'

hydroxyl bands significantly increase, and their frequencies gradually shift towards that of the neat MCC: the Hybrid 0 (PBAT/CA/MCC₀) shows a merged shoulder at 3414 cm⁻¹ whose O – H frequency value significantly reduced of 90 cm⁻¹ compared to that of neat CA (3503 cm⁻¹). This evidences a weak density of physical H-bond interactions between PBAT and CA, confirming a poor miscibility between both components as depicted in Hybrid 0 topographies [Figures 57(e-f)]. Some authors who have reported similar findings point out that PBAT structure isn't affected by such mixtures because of its conformational steric encumbrance (Bumbudsanpharoke et al., 2022; Wu, 2012).

The influence of the MCC content in the interactions' changes between ingredients is demonstrated in MCC-loaded hybrids spectra: the hybrids containing up to 10 wt.% MCC fibers show quite similar spectra compare to that of the Hybrid 0. The maximum O – H frequencies significantly decrease to 3412 and 3402 cm⁻¹ for Hybrids 5 and 10, respectively, while for highly loaded hybrids (MCC content $\geq$ 20 wt.%, the O – H frequency values coincide at 3333 cm⁻¹ with that of neat MCC. This behavior indicates that for MCC contents lower or equal to 10 wt.%, there are effective H-bond interactions between MCC fibers' O – H functions and CA residual hydroxyl and acetyl groups within the PBAT (Wu et al., 2024). It turns out that MCC-CA surface interactions are intensely developed in lowly loaded hybrids. This result is consistent with the compact structure and the uniform components dispersion state in the micrographs of Hybrid 10 [Figures 57(g-i)]. The fact that highly loaded (MCC content $\geq$ 20 wt.%) MCC hybrids show maximum O – H frequencies similar to that of the neat MCC (3333 cm⁻¹) confirm that, oppositely to MCC low content ($\leq$ 10 wt.%) hybrids, there are strong MCC-MCC affinities in these cases: these preferences of interactions agree well with the Hybrid 30 hollow structure presented in Figures 57(j-l). The shifting and the broadening of the ν_{O-H} band to lower wavelengths with increasing MCC contents indicate the weakening of covalent O – H bonds due to the increased occurrence of MCC–MCC intermolecular H-bonds in place of MCC–CA interactions (Fialho e Moraes et al., 2017). This behavior was also noticed by other

authors whom highlighted that the hollow structure can be ascribed to the lack of an effective interface adhesion between hydrophilic MCC fibers and hydrophobic PBAT, especially for high filler contents (Li et al., 2023).

The expanded views in the 1800–1600 cm^{-1} frequency (ϑ) range (**Figure 64c**) for CA and PBAT-based materials' FT-IR spectra reveal several slight changes with the increasing MCC content: the n-PBAT intense sharp band shows two populations of carbonyl ($\text{C} = \text{O}$) esters present in PBAT backbones: a merged shoulder at 1732 cm^{-1} attributed to the $\vartheta_{\text{C}=\text{O}}$ of the crystalline carbonyl in aliphatic units followed by the prominent band at 1710 cm^{-1} ascribed to the $\vartheta_{\text{C}=\text{O}}$ of the amorphous carbonyl in aromatic segments (Bumbudsanpharoke et al., 2022; Sangroniz et al., 2018). The blending of PBAT with CA (20 wt.%) and MCC (up to 30 wt.%) results in the broadening of the $\text{C} = \text{O}$ ester band – specifically the contractile vibrating shoulder at 1732 cm^{-1} – and the gradual shortening of its intensity, particularly for MCC content ≥ 20 wt. %. As suggested by Sangroniz et al. (2018), the lack of a new $\text{C} = \text{O}$ band attributed to the carbonyls linked by H-bond with the CA hydroxyls, may involve a fair miscibility between CA and PBAT; meaning that physical interactions between PBAT aliphatic $\text{C} = \text{O}$ esters and fillers' $\text{O} - \text{H}$ aren't well developed in the hybrids. As stated above, this can be imputed to the lack of interface adhesion between CA/MCCs and PBAT and to the steric encumbrance of phenyl rings in PBAT macromolecules which hinders the development of direct H-bonds (Yu et al., 2019). This strengthens the assertion that PBAT does not act as an active functional ingredient in the hybrids, but as a dispersing medium which facilitates effective interactions between MCC fibers and CA macromolecules (Mazur et al., 2022). These results agree with those reported by Fialho e Moraes et al. (2017) and Techawinyutham et al., (2024). Furthermore, this might also explain why for MCC contents ≥ 20 wt. % the hybrid systems seem saturated: MCC fibers interact preferentially each other instead with CA, yielding hybrids with discontinued morphologies (Mazur et al., 2022).

The expanded views in the 3000–2800 cm^{-1} frequency (ϑ) range (see **Figure 64d**) for MCC and PBAT-based materials' FT-IR spectra show a population of narrow C – H stretching vibration bands in methylene ($-\text{CH}_2-$) and methyl ($-\text{CH}_3$) groups for all the components (Akatwijuka et al., 2023; Behera et al., 2021; Garriba and Siddhi Jailani, 2023). The increase of the C – H absorption intensities which bands emerge at 2924 cm^{-1} (asymmetric) and 2853 cm^{-1} (symmetric) is consistent with the increasing MCC content. Note that the intensities of the absorption bands depend on components' ratios in the blends (Bumbudsanpharoke et al., 2022). Blending CA and MCC in the PBAT binder caused shifting of the MCC C – H band located at 2890 cm^{-1} . The emergence of these new bands were attributed to the C – H bonding polarization by a close electronegative atom, the charge on the labile H-atom in H – O – bond (of the ingredients) that was modified due to several mechanisms including hybridization of the O-atom, and negative charge transfer from a lone pair electronegative atom into the C – H bond (Gussoni and Castiglioni, 2000).

FT-IR absorption spectra in the fingerprint region (1600–600 cm^{-1}) (see **Figure 64e**) revealed the emergence of two absorption bands at 664 and 559 cm^{-1} (Garriba and Siddhi Jailani, 2023; Mazur et al., 2022). The band at 664 cm^{-1} appears only in the neat MCC and in highly loaded (MCC contents ≥ 20 wt.%) hybrids: it is attributed to C – H out-of-plane bending and the rocking deformation of $=\text{C} - \text{H}$ groups in MCC fibers (Chen et al., 2024b; Li et al., 2023; Techawinyutham et al., 2024). This strengthens the assertion of the development of MCC-MCC aggregates in those hybrids. This band isn't present in lowly loaded (MCC contents ≤ 10 wt.%) hybrids, proving that both systems are well stabilized by the MCC-CA affinities and uniform dispersion. The band at 559 cm^{-1} is attributed to C – C out-of-plane stretching in MCC fibers (Mazur et al., 2022).

6.3.2 Microscopic observations: evidence of CA enrobing MCC fibers

Figure 65 illustrates the SEM micrographs of the cryo-fractured cross-sections for the PBAT/MCC₃₀ [**Figures 65(a-b)**] binary composite and for the Hybrid 30 [**Figures 65(c-d)**]. It was noteworthy to compare the topographies of PBAT/MCC₃₀ and PBAT/CA₂₀/MCC₃₀ in order to discriminate the impact of the enrobing activity of the CA polymer around MCC fibers.

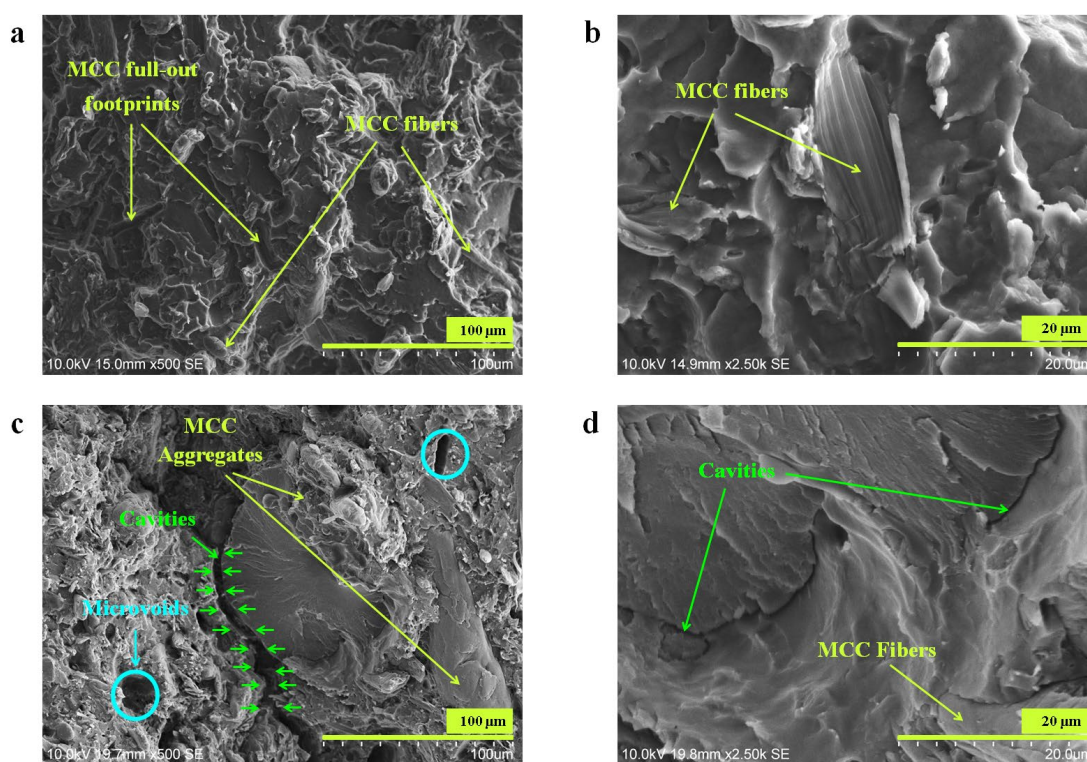


Figure 65
SEM micrographs for PBAT/MCC (a-b) and for Hybrid 30 (c-d) cross-sections showing the interactions at the interfaces between PBAT, CA, and MCC fibers.

Figure 65a shows that PBAT/MCC₃₀ binary composite has a rough microstructure with several footprints – indicated by the yellow arrows – ascribed to MCC fibers that have been pulled out during the cryogenic fracture. Even though **Figure 65b** presents quite perfect interface continuity between the hydrophobic PBAT matrix and the hydrophilic MCC fibers, the presence of footprints proves that the surface adhesion between those

two components is limited. It is also important to observe that the PBAT/MCC₃₀ cross-section doesn't present internal defects. Wang et al. (2019b) have reported that this intrinsic continued structure may facilitate the circulation of electronic charges across the composite when it is exposed to an external electric field.

Compared to the PBAT/MCC₃₀, the Hybrid 30 micrograph (**Figure 65c**) presents a hollow structure with microscopic voids (as indicated by aqua circles) and cavities (as pointed by green arrows). Moreover, Hybrid 30 exhibits a clear-cut discontinuity around unmelted CA particles. As for MCC fibers of the Hybrid 30, they show fairly smooth lateral surfaces (**Figure 65d**). Further, it should be noted that MCC fibers in the PBAT/MCC₃₀ composite (**Figure 65b**) indicate discernible asperities and ruggedness ascribed as MCC longitudinal microfibrils that are not hidden by the PBAT polymer (Abdhul Khalili et al., 2012), while in the Hybrid 30 those microfibrils are entirely recovered with a greyish-parma substance. This substance was reasonably identified as the melted CA polymer that enrobes MCC fibers. **Figure 65d** revealed also tiny cavities ($\sim 2 \mu\text{m}$) segregating the enrobed MCC fibers and the co-matrix. This confirms the suggestion that melted CA polymer interacts preferably with MCC fibers and aggregates than with the PBAT. From previous morphological analyses, it would seem evident that the PBAT/MCC₃₀ composite will give superior dielectric and mechanical properties compared to the Hybrid 30 (Lecoublet et al., 2024b). The presence of aforementioned structural defects, poorly melted CA particles, and CA@MCC particles will deeply influence the measured dielectric and mechanical properties.

6.3.3 Thermogravimetric analyses for PBAT/MCC₃₀ and Hybrid 30

Figures 66(a-b) displays the TGA and DTG thermograms for PBAT/MCC₃₀ and Hybrid 30. Key characteristic temperatures ($T_{\text{max}, 1}$, $T_{\text{max}, 2}$) of both composites are presented in **Table 19**.

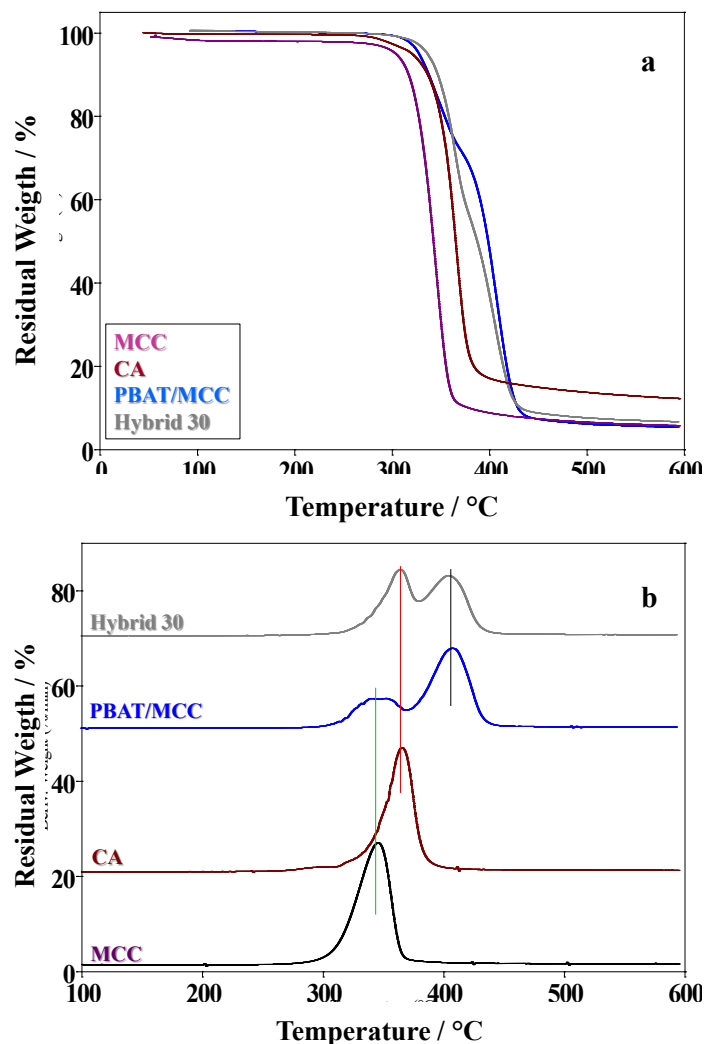


Figure 66
a. TGA and b. DTG thermograms for MCC, CA, PBAT/MCC₃₀, and Hybrid 30.

Figure 66a indicates that the blueish thermogravimetric history of PBAT/MCC₃₀ has two distinctive degradation steps: the first step is ascribed to the pyrolysis of MCC fibers whereas the second degradation stage is attributed to the pyrolysis of the PBAT polymer. Contrarily, up to 366°C, Hybrid 30 TGA profile shows that it is more stable than that of PBAT/MCC₃₀. Above 366°C, PBAT/MCC₃₀ becomes more thermally stable than Hybrid 30. This change of thermal histories indicates that, up to 362°C, the thermal degradation of MCC fibers and aggregates and PBAT polymer are delayed.

Figures 66b depicts the DTG curves of MCC, CA, PBAT/MCC₃₀, and Hybrid 30. It was conclusive to observe that, as indicated by the green vertical line, the $T_{\max, 1}$ ($346\pm 2^{\circ}\text{C}$) of neat MCC fibers coincides perfectly with the $T_{\max, 1}$ ($345\pm 3^{\circ}\text{C}$) of MCC fibers in PBAT/MCC₃₀ binary composite. The $T_{\max, 1}$ ($364\pm 1^{\circ}\text{C}$) of Hybrid 30 also coincides very well with the $T_{\max, 1}$ ($367\pm 3^{\circ}\text{C}$) of neat CA as shown by the red vertical line. As mentioned in *Chapter 5*, Hybrid 30 presents only two degradation peaks instead of three. On the base of this thermal outcome and considering morphological investigations for MCC particles (fibers and/or aggregates) in both composites (PBAT/MCC₃₀ and Hybrid 30), it can reasonably be said that during the first degradation stage of the Hybrid 30, CA@MCC particles are degraded first and the PBAT polymer is pyrolysed after. However, it is honest to note also that the $T_{\max, 2}$ ($407\pm 3^{\circ}\text{C}$) of PBAT in the PBAT/MCC₃₀ do not perfectly match with the $T_{\max, 2}$ ($404\pm 2^{\circ}\text{C}$) as shown by the black vertical line. This means that, even though the thermal degradation of the PBAT polymer (in the Hybrid 30) is somehow delayed up to 366°C , the pyrolysis of biopolyester chains is suddenly activated because, at 366°C , the wrapping activity of the CA polymer seems no more efficient around MCC fibers.

Tableau 19

Characteristic DTG temperatures ($T_{\max, 1}$, $T_{\max, 2}$) of the thermal degradation for PBAT/MCC and Hybrid 30.

Samples	$T_{\max, 1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\max, 2}$ ($^{\circ}\text{C}$)
CA	367 ± 3	-----
MCC	346 ± 2	-----
PBAT/MCC ₃₀	345 ± 3	407 ± 3
Hybrid 30	364 ± 1	404 ± 2

The temperature difference (ΔT) between the $T_{\max, 1}$ ($345\pm 3^{\circ}\text{C}$) of MCC particles in the PBAT/MCC₃₀ and the $T_{\max, 1}$ ($364\pm 1^{\circ}\text{C}$) of CA@MCC particles in Hybrid 30 is equal to $\sim 20^{\circ}\text{C}$. This thermal parameter is physically significant: it strengthens the

assertion that the thermal stability of Hybrid 30 MCC particles is increased because of the efficient enrobing functionality of the CA polymer.

6.3.4 Dielectric measurements

Polymer-based materials used in dielectric applications aren't only made of the sole polymer. They are generally mixed with other polymers (polymer blends) and/or with fillers (organic or inorganic) in order to modify (increase or decrease) the measured dielectric properties to fit with the targeted application. In the case of the hybrids studied in this report, it is crucial to investigate the dielectric features of such multiphase hybrid composites in relation with the content of MCC fibers. This can reveal important electrical data like the conduction process and the polarization behaviour as far as the microstructure is concerned (Xu et al., 2024).

Figure 67 depicts the frequency dependence of dielectric constant (permittivity) for n-PBAT, PBAT/MCC, and PBAT-based hybrids' biocomposites at room temperature. n-PBAT shows the lowest ϵ' values upon the frequency range studied. The addition of semi-polar CA and/or polar MCC fibers relatively increases the ϵ' values; all PBAT-based materials exhibiting similar behavior since the ϵ' decreases slightly as the frequency increases. Unfortunately, it was noticed that the evolution of the ϵ' did not increase with the increasing content of MCC fibers: the ϵ' of the binary PBAT/MCC was higher than that for the Hybrid 30 upon the entire studied frequency range. This agrees with microscopic observations. Xu et al. (2024) reported similar trends for Ramie fiber-reinforced composite. For example, at a frequency of 501 MHz, PBAT/MCC and Hybrid 30 have a ϵ' of 2.95 and 2.78, respectively. Primarily, this could have been ascribed to the enrobing barrier effect of the CA layer on the surfaces of Hybrid 30 MCC fibers which could have restrain the transfer of electric carriers (electrons) due to Coulomb blockade phenomena as Wang and co-workers (2019b) have reported for AO*/Ag/epoxy composites. Nonetheless, since the ϵ' of Hybrid 10

and Hybrid 20 are higher than that of PBAT/MCC, it seems obvious that the CA enrobing effect is less impactful than the microstructure effect.

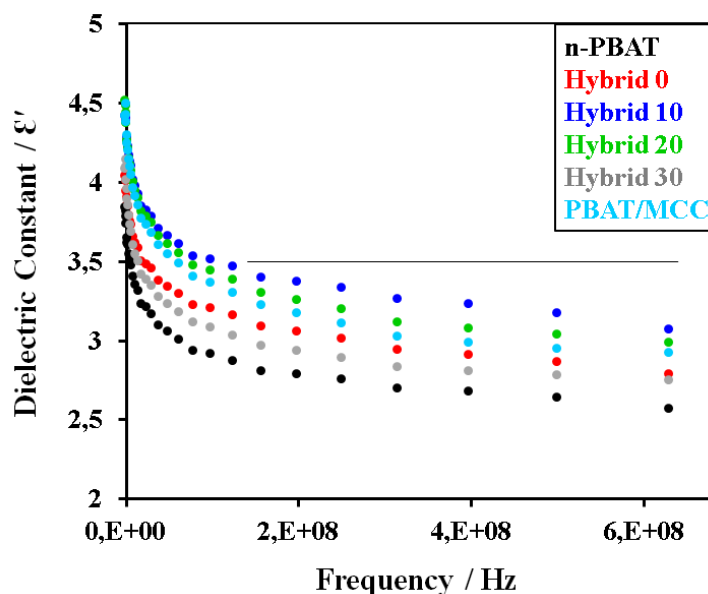


Figure 67

Dielectric constant (ϵ') as function of frequency (Hz) and fiber content for n-PBAT, PBAT/MCC, and PBAT-based hybrids' biocomposites.

The blending of a hosting polymer matrix with micrometer fillers generates many interfaces or grain boundaries. These internal discontinuities are electron concentration sites that diminish the ϵ' values of the resulting composite (Jose et al., 2018; Luo et al., 2023). **Figure 65c** shows that the Hybrid 30 has a hollow structure and several cavities around MCC aggregates. It is evident that this porous microstructure has the prominent effect on the ϵ' values due to interfacial polarization also called the Maxwell Wagner effect (Khouaja et al., 2024; Xu et al., 2024). The presence of air-filled microdefects (voids and cavities) explains the drastical drop of Hybrid 30 ϵ' value (3.03) at room temperature as compared to those for Hybrid 10 (3.51), Hybrid 20 (3.44), and PBAT/MCC (3.37) at 100 MHz (Xu et al., 2024). However, the ϵ' value for the Hybrid 30 (1.17) remains ~9% higher than that for n-PBAT (1.08) at 501 MHz. Regarding all the PBAT-based materials prepared and investigated here, the micrographs presented

in **Figure 57** clearly demonstrated that PBAT/MCC and Hybrid 10 have defectless and cohesive structures. Since CA is partially melted with PBAT, it seems that the enrobing CA layer amplifies the impact of MCC fibers in the permittivity response of the Hybrid 10. Further, the ϵ' value of Hybrid 20 (3.04 at 501 MHz and at 20°C) is 3% higher than that of PBAT/MCC (2.95 at 501 MHz and at 20°C) and lower than that of Hybrid 10. This could indicate that even though Hybrid 20 has a MCC content (20 wt.%) higher than that of Hybrid 10, it presents MCC aggregates as demonstrated by rheological measurements (**Figure 58**) and FT-IR analyses (**Figure 64**). As noted above, these aggregates are detrimental to the conduction of electric carriers in hetero-structured composites since they amplify the Maxwell Wagner effect. Obviously, this could explain why the Hybrid 20 has a ϵ' value lower than that of the Hybrid 10 upon the entire frequency range studied (**Table 20**).

Tableau 20
Data of the ϵ' and σ of n-PBAT and MCC-filled PBAT-based materials at 100 and 501 MHz.

Samples	Frequency (MHz)			
	100		501	
	ϵ'	σ (S.cm ⁻¹)	ϵ'	σ (S.cm ⁻¹)
n-PBAT	2.91	1.08×10^{-4}	2.63	4.61×10^{-4}
PBAT/MCC	3.37	1.33×10^{-4}	2.95	5.50×10^{-4}
Hybrid 0	3.20	1.24×10^{-4}	2.86	5.23×10^{-4}
Hybrid 10	3.51	1.41×10^{-4}	3.17	6.10×10^{-4}
Hybrid 20	3.44	1.37×10^{-4}	3.04	5.74×10^{-4}
Hybrid 30	3.08	1.17×10^{-4}	2.78	5.02×10^{-4}

To sum up this section, the CA enrobing activity can't explain the variation of the ϵ' values measured here. Rather, the microstructure evolution of the PBAT-based materials upon the increasing MCC fibers' content accounts well for the ϵ' values determined in this study. As argued by Bhuvaneswari and Reddy (2018) and by Wang et al. (2019b), the community of researchers who investigate on polymer dielectrics

recognize the importance of filler-matrix interfaces. However, this parameter remains less understood. Lecoublet et al. (2024b) noted similar behavior for 3D printed PLA/CA blends and explained that by convoking the porosity. Thus, the determination of porosity values for PBAT-based materials may help to better comprehend the phenomena observed here. Although the hybrids prepared in this work don't follow the law of blends (as far as dielectric properties are concerned), it is pleasing to see that the ϵ' of all PBAT-based hybrids are lower than 3.5 and higher than 2.5 (as indicated by the straight horizontal line in **Figure 67**). Note that these values are comparable with the low permittivity values of polyolefins which are widely used in the fabrication of electronic packagings (Zha et al., 2021; Luo et al., 2023).

Figure 68 depicts the variation of the conductivity (σ) as function of frequency (Hz) and MCC fibers content for n-PBAT, PBAT/MCC, and PBAT-based hybrids. The frequency varies between 0 Hz and 6.5×10^8 Hz. The AC conductivity was measured at room temperature as function of frequency to better comprehend the mechanism of electrical conduction in MCC-filled hybrid composites. It is already known that the polarization mechanism, and therefore the composite microstructure, in a heterostructured material are directly related to its capacity to facilitate the displacement of electric charges (Xu et al., 2024). **Figure 68** shows that, for all PBAT-based material, the AC conductivity exhibits a linear behaviour due to the well-known electron hopping mechanisms which states that more charge carriers are transferred between the segments when the frequency increases (Jose et al., 2024). This result is an increase of the electrical conductivity as reviewed by Tan (2020) and Wang et al. (2019b).

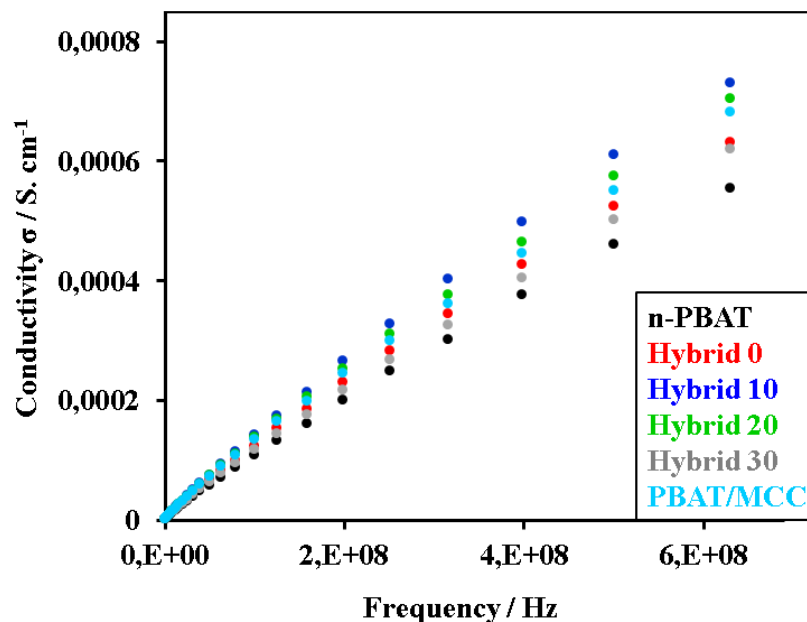


Figure 68
Conductivity (σ) as function of frequency (Hz) and fiber content for n-PBAT, PBAT/MCC, and PBAT-based Hybrids biocomposites.

Figure 68 indicates that AC conductivity profiles recorded at room temperature for PBAT-based materials follow the same trend as the dielectric constant. For example, the Hybrid 10 (1.41×10^{-4} and 6.10×10^{-4} at 100 and 501 MHz, respectively) has the highest AC conductivity; while n-PBAT (1.08×10^{-4} and 4.61×10^{-4} at 100 and 501 MHz, respectively) has the lowest one. The AC conductivities of all other PBAT-based composites are found between the values of the n-PBAT and Hybrid 10. It could seem confusing that the conductivity values did not evolve with the MCC content. Fortunately, as noted by Wang and co-workers (2019b), dielectric parameters may not evolve with the filler content; rather they always correlated with the microstructure of the studied materials. Conductivity is influenced by the homogeneity of the fillers' dispersion state. It was noticeable that Hybrid 10 had the best fillers' dispersion [see **Figure 57(g-i)**]: hybrid materials with higher filler content and without structural defects results in an increased contact surface between fillers and the biopolyester. This

optimized cohesive structure yields physical conductive pathways that enhance and facilitate the displacement of electric carriers (Khouaja et al., 2024).

DSC measurements of n-PBAT and PBAT-based materials revealed that the crystallinity (χ_m) of PBAT in the melted hybrids increased with the increasing MCC content. The χ_m values are tabulated in **Table 18**. It has been reported that the electrical conductivity of polymer materials (blends and composites) increases with the nucleating filler content (Larguech et al., 2021; Lecoublet et al., 2024; Tan, 2020; Ten et al., 2012). However, it should be noted that these values are very low since the highest crystallized materials (Hybrid 30) has a $\chi_m = \sim 12\%$ (see **Table 18**). On this base, even though electron displacements are more facilitated when the crystallinity degree of the polymer composite is higher, it can be said that the PBAT-based hybrids' crystallinities did not affect the values of AC conductivities. Rheology investigations of n-PBAT and PBAT-based materials unveiled the development of a percolation network for Hybrid 20 and Hybrid 30. However, it should be precised that rheology parameters are measured in the molten state while dielectric properties are recorded at room temperature using solid specimens. Thereby, it is obvious that the microstructures of PBAT-based hybrids influence more the conductivity values than either the crystallinity or the content of MCC fibers.

6.3.5 Correlation between porosity and dielectric properties for PBAT-based materials

Table 21 shows the determined porosities for n-PBAT and PBAT-based hybrid composites.

First, the analysis of the values in **Table 21** shows that the porosities are all found between ~ 0.4 and 1% . This clearly indicates that the thermocompression method used to shape the samples was well realized in all the cases. Secondly, even though the average porosity slightly increases between Hybrid 10 ($0.42 \pm 0.05\%$) and Hybrid 30 ($0.46 \pm 0.02\%$), the values are relatively low to significantly influence the evolution of

dielectric values reported above. It is important to recall that SEM observations have revealed very few visual porosity ($\sim 2 \mu\text{m}$) for PBAT/MCC₃₀ and Hybrid 10, while Hybrid 20 and Hybrid 30 showed clear-cut micro-cavities of $\sim 20 \mu\text{m}$. This variability of dielectric values cannot be ascribed to the enrobing activity of CA; rather it may be attributed to the state of porosity dispersion in PBAT-based materials: it seems that in PBAT/MCC₃₀ and Hybrid 10 the porosity dispersion is uniform (see **Figure 69**).

Tableau 21

Average porosities' values for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites.

Samples	Average Porosity (%)
n-PBAT	0.69 $\pm$ 0.04
PBAT/MCC ₃₀	0.38 $\pm$ 0.05
Hybrid 10	0.42 $\pm$ 0.05
Hybrid 20	0.44 $\pm$ 0.05
Hybrid 30	0.46 $\pm$ 0.02

This results in a quite compact and cohesive microstructure which offers a conduction pathway for the direct circulation of electric charges. Contrarily, as schematized in the **Figure 69**, Hybrid 30 presents a sea-islands-like porosity ($20 \mu\text{m}$) dispersion state where microdefects accumulate electric charges. This cavitation phenomenon results in the decrease of dielectric values for Hybrid 30. These states of porosity dispersion have been proposed based on the observations made from the scanning electronic microscopy analyses. The development of cavity islands in those highly loaded hybrids may explain the drop of their permittivity values as compared to the dielectric constant values of other PBAT-based materials where the conductivity values increase with the content of CA and obviously the content of MCC fibers.

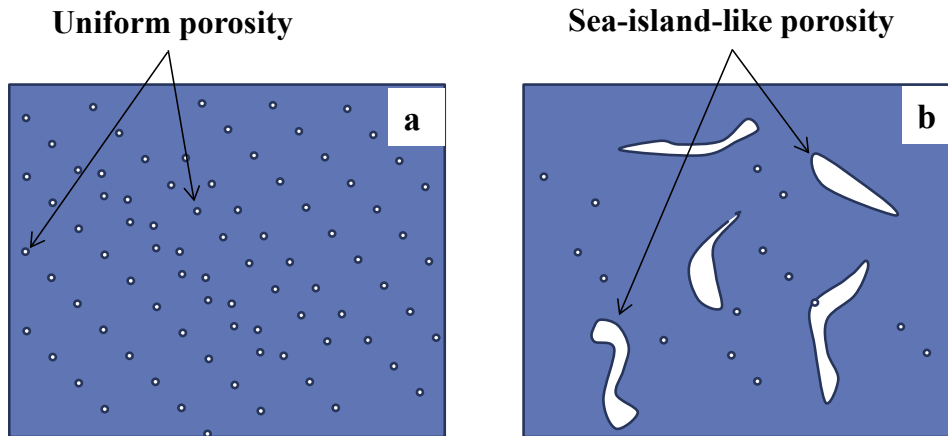


Figure 69
State of porosity dispersion in PBAT/MCC and Hybrid 10 (a.) and in Hybrid 30 (b.).

This study confirms the reports of Tan (2020) and Wang et al. (2019b). They have proven that even though the conduction capacity of composite reinforcements is hindered by an enrobing substance, the microstructure still remains the limiting factor that controls the evolution of dielectric properties. Even if Hybrid 30 has the highest ecological value – Hybrid 30 has the highest biobased filler content –, Hybrid 10 seems the best composite blend because it combines the best compromise between morpho-dielectric properties and tensile strength.

6.3.6 Uniaxial tensile properties for PBAT-based materials

Mechanical properties play a pivotal role in identifying the practical applicability of materials in a specific sector. They are essential to understand the behavior of materials in order to prevent premature damage or cracking during transportation, storage, handling, and service (Pickering et al., 2016). It is known that uniform dispersion and effective wetting of all components in a polymer matrix and strong interfacial adhesion between blend phases are required to obtain composite materials with satisfactory mechanical properties (Fernandes et al., 2015; Fialho e Moraes et al., 2017; Pickering et al., 2016). **Figure 70** illustrates representative static tensile stress-strain profiles for n-PBAT, Hybrid 0 and MCC-loaded PBAT-based hybrid composites. The elongation

at break (ϵ), the yield tensile strength (R_m), and the tensile Young's modulus (E_y) were determined from these plots.

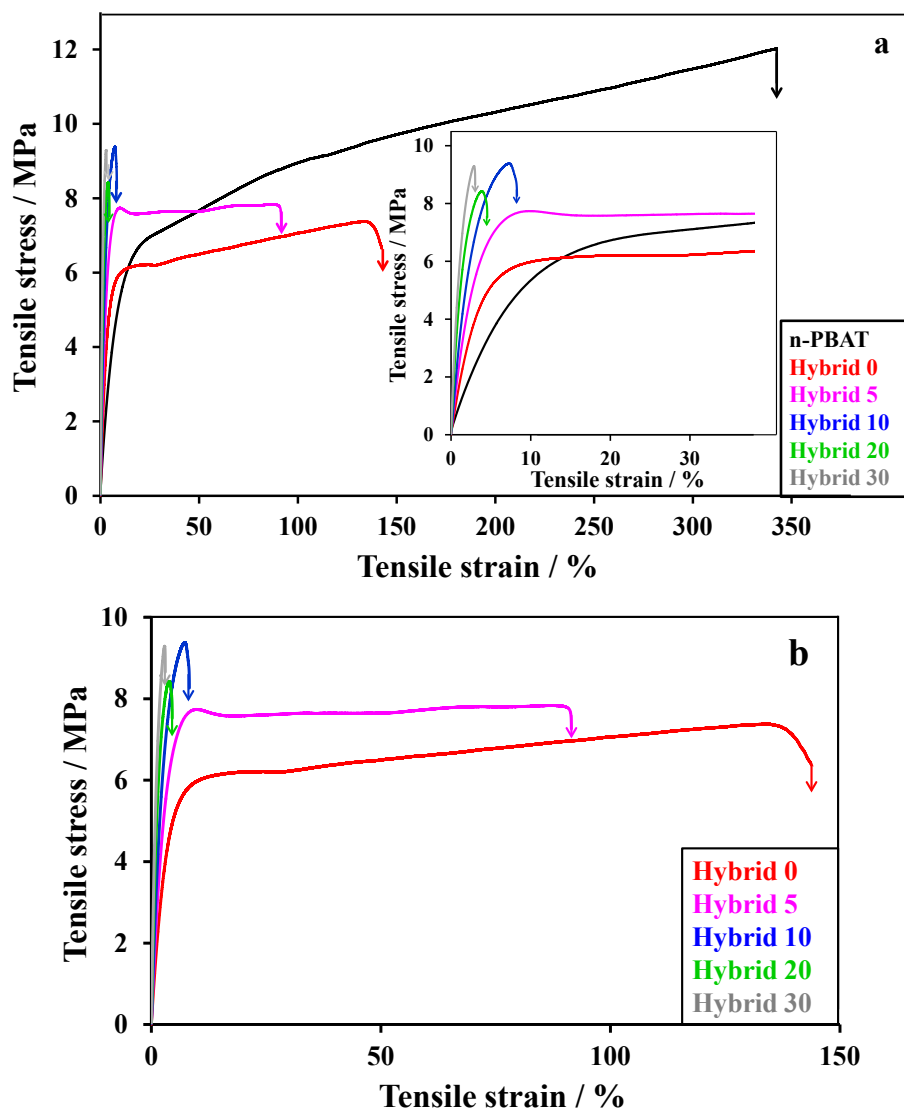


Figure 70

a. Stress-strain curves for n-PBAT, Hybrid 0, and PBAT-based hybrid composites. **b.** Stress-strain curves for Hybrid 0 and MCC-filled PBAT-based hybrid composites.

The results show that blending PBAT with CA and various quantities of MCC fibers enhance and relatively improve the mechanical properties of PBAT-based materials. These materials were stretched at R.T. (20°C) with an initial strain-rate of 0.01 s⁻¹. First, it is obvious that all materials present a linear-elastic section. The analysis of the strain sequence lower than ~15% (see the inserted figure in **Figure 70a**) indicates that the initial stiffness and the maximum stress of PBAT-based material increase with increasing filler (CA and MCC) content. This initial mechanical behavior can be reasonably correlated with the increasing crystalline degree assessed in the first heating DSC thermograms of PBAT-based materials (see **Table 18**). Moreover, the maximum strength of all PBAT-based materials is lower than 10 MPa. These results are consistent with the small values of χ_m portrayed in **Table 18**. Following the elastic section, n-PBAT, Hybrid 0, and Hybrid 5 stress-strain curves are characterized by a yield point, a necking propagation, plastic deformation, and failure. The hybrids containing at least 10% of MCC fibers present a typical brittle-like behavior due to the profuse crazing.

n-PBAT stress-strain curve exhibits the highest discernible stretchability ($\epsilon = 360\%$) due to its well-known ductile feature and a peculiar strain-induced hardening event after failure. This is sustained by the possibility of PBAT chains to interact each other through dipole-dipole and $\pi - \pi$ bonds (Hou et al., 2024; Kim et al., 2022). PBAT shows an initial elastic regime with a Young's modulus of 9 MPa and an ultimate tensile strength of 11.8 MPa. Hou et al. (2024) and Xu et al. (2020) also have published similar results. Hybrid 0 presents also a similar tensile profile with its strain-induced hardening level lower to that of n-PBAT. This is consistent with the rheological measurements: the occurrence of entanglement nodes between PBAT and CA locks the sliding of PBAT chains at RT, limits the interactions between PBAT adjacent macromolecules in the direction of the uniaxial tensile deformation, and inhibits the strain hardening phenomenon. This Hybrid 0 structural configuration results in a decrease of the ϵ and the R_m since entanglement nodes are detrimental at high deformation because they promote chain relaxation and thus act as recall forces on strained macromolecules (Liu

et al., 2017). It seems that the poor interpenetration between CA and PBAT obstructs the transfer of local stresses in the remaining PBAT phase, which in turn decrease the mechanical properties of the binary blend. Finally, the numbers of stretched PBAT chains (in Hybrid 0) were unable to settle in the conformational arrangement required for the completion of strain-induced crystallization (Stoclet et al., 2010). Kim et al. (2022) have noticed also similar behaviour. It is interesting to notice that Hybrid 0, which contains 20 wt.% of CA, kept good chains stretchability since it has been strained up to ~145%. This strengthens the assumption that doping PBAT with CA (20 wt.%) can be both gainful thermo-mechanically and environmentally.

The influence of the MCC volume fraction on hybrids' structure-property relationships was deeply analysed in **Figure 70b** where the n-PBAT stress-strain curve was reasonably deleted. In this framework, the binary Hybrid 0 is regarded as the polymer co-matrix and MCC fibers are considered as the reinforcement entities. From **Figure 70b**, it is obvious that the mechanical properties of MCC-filled composites are largely driven by the MCC content: the elongation at break decreased gradually with the increasing MCC content. It was satisfying to see that the yield tensile strength and the E_y substantially increase: Hybrid 0 and Hybrid 5 show a ductile-like behaviour; the presence of 5 wt.% MCC fibers in Hybrid 5 results in a gradual gain of the strain-induced softening phenomenon after the yield point and its stretchability decreases by 35% – from Hybrid 0 ($\epsilon = 147\%$) to Hybrid 5 ($\epsilon = 97\%$). Xu and colleagues (2020) explain this by the fact that MCC fibers hinder the stretch-induced α to β crystal transition of PBAT during strain softening stage. Highly loaded MCC-filled hybrid systems (Hybrid 10 – Hybrid 30) perform brittle-like patterns; the profuse crazing occurs faster with the increasing MCC content. These mechanical behaviours are correlated with morphological observations portrayed in **Figure 57**. It is evident that the uniform dispersion of wetted MCC fibers in the Hybrid 10 explains the good stress transfer in the system. But the progressive coalescence of MCC fibers in highly loaded MCC hybrids confined PBAT chains and generated surface voids and cavities. These

immense populations of structural defects act like stress concentration spots that can justify the gradual deterioration of hybrids stretchability due to the formation and the acceleration of cracks' propagation from defects' edges in the direction of the tensile fracture (Chen and Yang, 2015; Kim et al., 2023).

The histograms in **Figure 71** illustrate a statistical overview of the static mechanical results for n-PBAT, PBAT/MCC, Hybrid 0, and MCC-filled PBAT-based composites. The outcomes show that, when a filler content of 50 wt.% (20 wt.% for CA and 30 wt.% for MCC) is blended with PBAT, the tensile modulus (E_y) increases by 743% (see **Figure 71b**) while the strain (ϵ) drastically drops by 100% (see **Figure 71d**) compared to n-PBAT. The tensile stress (R_m) decreases firstly by 38% when 20 wt.% of CA is added to PBAT and it increases by 17% afterwards from Hybrid 0 to Hybrid 30 (see **Figure 71c**). The tendency of a polymer composite ϵ to decrease upon increasing filler content is a classic phenomenon that have been reported for various other polyester matrices, such as PBS, PHBV, PLA (Kim et al., 2022; Kim et al., 2023; Ku et al., 2011; Li et al., 2017; Li et al., 2021; Liang et al., 2011; Lin et al., 2011; Mazur et al., 2022).

Generally, the E_y of polymer composites increases upon increasing filler content, while the ϵ decreases. However, it is very complicated to increase the R_m (Ku et al., 2011; Pickering et al., 2016). In this study, when the n-PBAT stress-strain curve is removed (**Figure 70b**), the obtained R_m values increased by 17% with the increasing MCC fibers volume fraction. Many authors who have studied PBAT-based binary and ternary composites reported similar tensile trends for E_y and ϵ ; but any of them obtained an increase of the R_m (Bumbudsanpharoke et al., 2022; Kim et al., 2022; Li et al., 2017; Liang et al., 2011; Mazur et al., 2022). For example, the R_m of composites made from PBAT and torrefied coffee ground particles dropped by more than 70% when the filler content increased by 30 wt.% (Xu et al., 2020). The mechanical values obtained in this work were found higher than those found by Fialho e Moraes et al. (2017), but lower

than those published by other researchers on PBAT-based ternary hybrid composites (Bumbudsanpharoke et al., 2022; Li et al., 2021; Xu et al., 2020). The variability of results can be explained by the type of the preparation process used; the types of filler employed, and even the intrinsic organization of monomers' blocks in PBAT (Pickering et al., 2016; Pinheiro et al., 2017). It was interesting to see that the melt-extrusion of non-plasticized fillers with PBAT helped to improve mechanical properties.

Figure 71a presents the stress-strain curves for PBAT/MCC, Hybrid 10, and Hybrid 30. The idea here is to comprehend the nature of the interactions between the ingredients in PBAT/MCC and Hybrid 10 whose both contain a total filler content of 30 wt.% and in PBAT/MCC and Hybrid 30 whose both contain a MCC fiber content of 30 wt.%. As seen above, Hybrid 30 exhibits a E_y of 75 ± 3 MPa, a R_m of 8 ± 5 MPa, and a ϵ of 2.7 ± 0.3 while Hybrid 10 shows a E_y of 33 ± 8 MPa, a R_m of 9 ± 3 MPa, and a ϵ of 8.2 ± 0.7 . The two materials display a fragile fracture while the binary composite PBAT/MCC undergoes a plastic deformation after the necking at $R_m = 7.9 \pm 0.5$ MPa till the break at $\epsilon = 93 \pm 16$. This clearly indicates a direct stress transfer between PBAT chains and MCC fibers as confirmed by the micrographs of PBAT/MCC in **Figures 65(a-b)** where no internal defects were observed which is not the case for the Hybrid 30 blend. Considering the previous arguments, it might seem confusing for Hybrid 10 which doesn't display a substantial plastic deformation while its micrographs showed also no structural defects. This can be reasonably explained by the fact that at the microstructural scale, CA chains interact preferentially with MCC fibers than with PBAT chains as seen in FT-IR outcomes (**Figure 64b**).

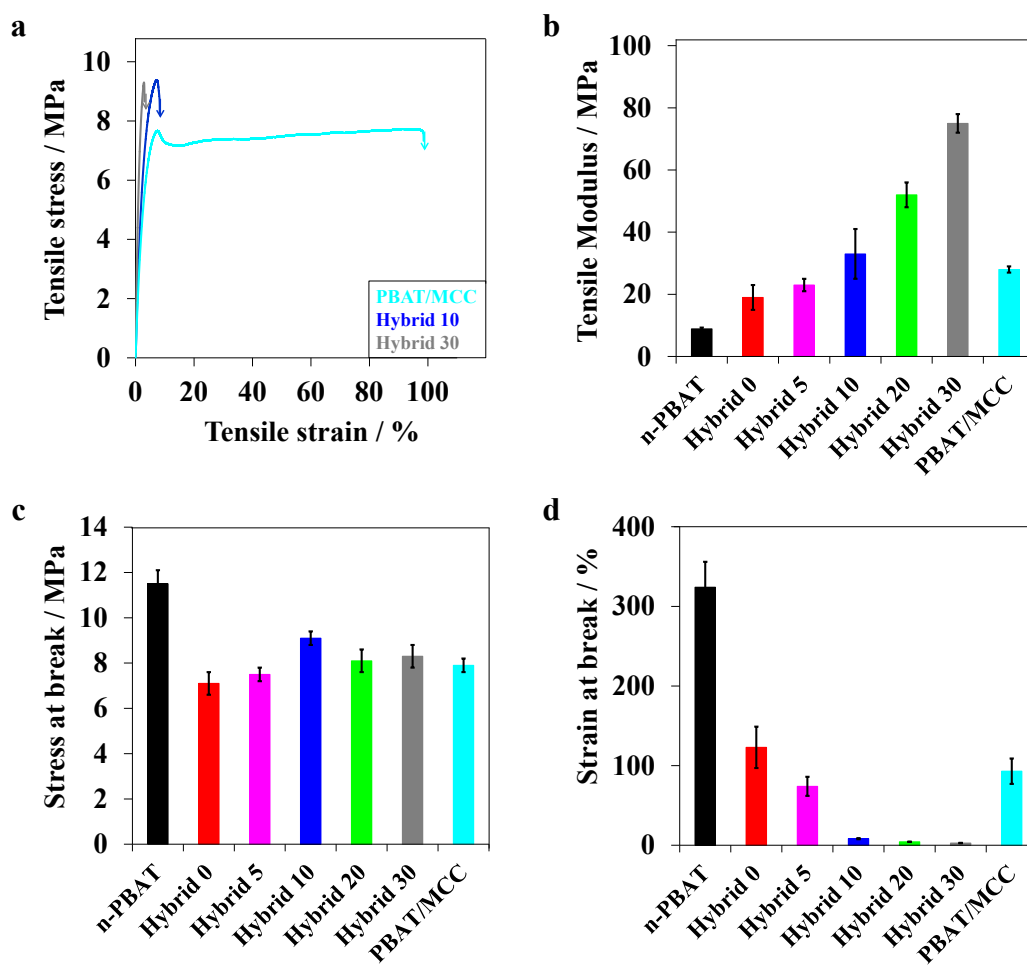


Figure 71

a. Stress-strain curves comparing the mechanical behavior of PBAT/MCC, Hybrid 10 and Hybrid 30. Tensile data: b. Young modulus E_y (MPa), c. yield strength R_m (MPa), and d. strain at break ϵ (%) for n-PBAT, PBAT/MCC, Hybrid 0, and MCC-filled PBAT-based composites.

Several limitations occurred in this study: even though the CA enrobing activity was still efficient in high MCC-filled hybrids, the encapsulation of MCC agglomerates led to the development of cavitation phenomena through the formation of internal microvoids and cracks. Further, it seems that the thermocompression process used to shape specimens was not the appropriated fabrication method. Future prospects will involve the use of mould injection as the sample fabrication method and the chemical

functionalization of CA in order to activate its enrobing activity and even its compatibilizing ability. Li et al. (2023) grafted n-octadecyl isocyanate molecules on MCC fibers surfaces in order to enhance their interfacial adhesion with PBAT. They reported an improvement of the thermo-mechanical properties due to the treatment of MCC fibers. The use of this chemical reagent in future prospects is expected to limit or even prevent the formation of MCC aggregates. Further, the production of specimen through injection moulding could have given better mechanical results. Moreover, many other acetylated polysaccharides can be used in place of cellulose diacetate. For example, pectins and hemicelluloses (xylan, glucan, arabinoxylane, etc.) are natural amorphous biopolymers. Thereby, blending their acetylated derivatives with pure cellulose or wood fibers and a ductile polyester (PCL, PBAT, PBS) is expected to yield less brittle hybrid composites with improved thermal and mechanical performance. The biobased dielectric materials investigated here are valuable because of their high filler content that accounts well for sustainability, lightweight, moderate electrical properties, and low cost (Luo et al., 2024).

This work presents an interesting finding: it shows an innovative non-chemical approach to increase the thermal stability of MCC particles through reactive extrusion with cellulose acetate. This can be applied to other reinforcing lignocellulosic materials such as wood fibers, NCC, NFC, starch, etc.

The PBAT-based materials explored in the present report can be applied in the development of sustainable electronic packagings that require low dielectric constant ($\epsilon' < 3.5$ for frequencies lower than 1 GHz), such as electric cable sheaths, integrated circuits, electric boxes, electronic toothbrushes, etc.

Prospects will focus on;

- studying the impact of the injection mould pressure on the microstructure of the hybrids and its influence on dielectric values,

- using 3D printing as the shaping method to control the microstructure and studying its impact on multi-physical properties,
- evaluating the porosity content and its dispersion state in the hybrids, and finally,
- studying the biodegradability kinetic of PBAT-based hybrids.

6.4 Conclusions

PBAT-based hybrid composites containing PBAT, CA (20 wt.%), and various contents of MCC fibers were designed and prepared using melt-extrusion. All the dumbbell-shaped specimens were moulded via melt-thermocompression. n-PBAT was also fabricated alike for comparison purposes. Surface chemistry, morphological, dielectric, and mechanical analyses were investigated with the aim to understand how the CA enrobing activity and the MCC fibers content influence the properties previously mentioned. The outcomes have demonstrated that the measured properties were mainly dependent of the microstructure. PBAT/MCC and Hybrid 10 showed well cohesive and defectless structures with uniform porosity dispersion. Contrarily, Hybrid 30 presented a hollow pattern with aggregated MCC fibers and a sea-island-like porosity dispersion: these microdefects hamper the dielectric constant of Hybrid 30 due to air inclusion. It was satisfying to note that, when the stress-strain curve of n-PBAT is deleted, hybrids' ultimate tensile stress strengths and Young's moduli gradually increase with the increasing MCC content. In a general standpoint, all dielectric constants were found between 2.5 and 3.5. These values are comparable with the low permittivity values of polyolefins which are widely used in the fabrication of electronic and semi-conductor packagings. This study provides comprehensive guidelines of structure-properties' relationships for biobased hybrid composite systems containing encapsulated MCC fibers.

6.5 *Bilan du chapitre 6*

L'hypothèse de l'objectif spécifique 7 a été vérifiée dans ce chapitre. L'objectif visé dans l'étude présentée ici n'a pas permis de démontrer directement que l'enrobé d'acétate de cellulose diminuait la conductivité des fibres MCC dans les systèmes hybrides. Bien que le composite Hybride 30 ait une constante diélectrique inférieure à celle du binaire PBAT/MCC₃₀, ce résultat est certainement influencé par la présence d'agglomérats MCC et le développement des cavitations comme en témoignent les valeurs mesurées de porosité. Cette microstructure poreuse diminue de fait la constante diélectrique des Hybrides 20 et 30. Les analyses MEB ont bien montré que l'Hybride 10 et le PBAT/MCC₃₀ avaient très peu de porosités visibles. Il est donc évident que si on comparait les résultats des propriétés mécano-diélectriques de l'Hybride 10 et celles du PBAT/MCC₁₀, on pourra discriminer l'effet enrobant du CA à diminuer ou pas la ϵ' des composites hybrides. Le développement des hybrides avec des microstructures prévisibles est aussi une approche qui permettra de comparer des résultats sur une base quasi identique. Toutefois, il sera difficile de travailler avec de fortes teneurs en polymère CA et en fibres MCC.

Les tests mécaniques ont montré que les matériaux contenant au moins 10 wt.% de fibres MCC avaient de valeurs de résistance à la traction uniaxiale inférieures à 15 MPa et ils ne se déformaient pas au-delà de $\epsilon = 10\%$. Ces matériaux peuvent être retravaillés en les déformant à la température de 50°C par exemple. Ce traitement thermomécanique pourrait aider à forcer les chaînes de PBAT à cristalliser sous traction dans la direction d'étirement ; ce qui pourrait avoir un impact direct sur les valeurs mécaniques car l'allongement à la rupture et la résistance à la traction pourraient augmenter. Il serait aussi intéressant de regarder l'effet de ce traitement thermomécanique sur l'évolution des propriétés diélectriques.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Bilan général : l'usage sélectives de hautes teneurs en ressources lignocellulosiques (natives et/ou fonctionnalisées), en substitution partielle des polymères d'origine fossile, est une stratégie efficace pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites polymères hybrides (donc multiphasés) avec un rapport performance thermomécanique et coût financier intéressant pour des applications dans le développement de supports plastiques rigides biosourcés pour les emballages électroniques.

C'est dans ce contexte de recherche que des matériaux composites hybrides à base de fortes teneurs de fibres de cellulose microcristalline (MCC) et d'acétate de cellulose (CA) ont été préparés en mélange avec des biopolyesters ductiles, en l'occurrence, le polybutylène succinate (PBS) et le polybutylène adipate-co-terephthalate (PBAT) avec pour objectif général de les mettre en forme, les caractériser, d'étudier leurs relations structures-propriétés.

De manière spécifique, il était question d'étudier :

- l'effet combiné du CA et de la MCC sur l'évolution structurale, i.e. l'évolution du taux de cristallinité du polybutylène succinate, et leur impact sur l'évolution des propriétés thermiques et mécaniques des mélanges composites hybrides ;
- l'effet de la variation de la température de refroidissement sur l'évolution des propriétés thermomécaniques des mélanges composites hybrides à base de PBS ;
- l'effet combiné du CA et de la MCC sur l'évolution des cinétiques de cristallisation, d'absorption d'eau et de dégradation thermique des composites hybrides à base de polybutylène succinate ;
- l'effet de l'augmentation du taux de charge en fibres MCC sur l'évolution de la microstructure et des propriétés thermique des mélanges composites hybrides à base de polybutylène adipate-co-terephthalate et

- l'effet de l'enrobage des fibres MCC (par le CA) sur l'évolution des propriétés morpho-diélectriques et thermomécaniques des mélanges composites hybrides à base de polybutylène adipate-co-terephthalate.

La première campagne de l'étude a permis d'investiguer deux grades d'échantillons à base de PBS qui ont été injectés dans un moule préalablement thermostaté à 22°C et 78°C, en faisant un focus sur les performances thermomécaniques du matériau composite hybride ternaire PBS/CA/MCC en comparaison avec celles du PBS vierge et des binaires PBS/CA et PBS/MCC. Les résultats ont permis de démontrer qu'en jouant sur la capacité du PBS vierge à cristalliser depuis l'état fondu, les structures cristallines des matériaux PBS pouvaient évoluer en variant sur la température du moule du banc d'injection. Les matériaux injectés à 22°C ont des taux de cristallinité plus élevé que ceux des matériaux PBS injectés à 78°C. Les fibres MCC interagissent préférentiellement avec le CA qui les enrobe tout en interagissant aussi avec le PBS via des ponts hydrogène. Pour la première fois, il a été démontré que l'acétate de cellulose (DS = 2.45) fondu a un effet hybride de couplage efficace à l'interface entre les fibres MCC et le polymère PBS mais pas avec le PBAT. Il était satisfaisant de constater qu'une grande teneur de CA (20 wt.%) pouvait être utilisée dans ce rôle. Le CA peut remplacer les agents de couplage classiques au maléate d'anhydride tels que PBS-co-MAH et PBAT-co-MAH. Toutefois, cet effet de couplage n'est efficace que si les autres ingrédients contiennent aussi des fonctions hydroxyles accessibles. Cette fonctionnalité du CA comme agent de couplage biosourcé est très liée à sa nature "amphiphile" ainsi qu'aux structures chimiques des fibres MCC et du PBS qui disposent de fonctions hydroxyles à leurs surfaces. Les résultats des tests mécaniques uni-axiaux étaient en accord avec les résultats calorimétriques et morphologiques. La possibilité d'ajuster la structure cristalline des matériaux PBS en jouant sur la température d'injection autour de la T_c du PBS indique qu'il serait possible de proposer des matériaux à la demande.

La deuxième campagne de cette thèse a permis d'évaluer l'effet de couplage du CA sur l'évolution des cinétiques d'absorption d'eau, de cristallisation et de dégradation thermique du composite ternaire. Cette démarche a permis de comprendre comment les ingrédients étaient organisés dans le système hybride PBS/CA/MCC. Le CA et les fibres MCC ont des effets de synergie ou d'interférence sur l'évolution des différentes cinétiques. Ces évolutions sont fortement influencées par la microstructure de l'hybride. Cette étude approfondie des cinétiques a bien démontré un effet hybride de couplage positif du CA dans la première semaine de conditionnement direct dans l'eau liquide. Ceci suggère que si l'on travaille dans un milieu moins agressif, l'effet de couplage de l'acétate de cellulose pourra tenir plus longtemps. Le CA a montré un effet hybride négatif dans la cristallisation du PBS parce que les fibres MCC n'étaient pas en contact direct avec les chaînes du polymère PBS. Cependant, un effet hybride de couplage positif a été observé dans les études de cinétique de dégradation thermique : l'enrobé de CA a retardé la dégradation thermique des fibres MCC pour les taux de conversion inférieurs 0,25 ; tandis que pour des taux de conversion supérieurs à 0,5, la synergie des deux charges a retardé la pyrolyse du PBS. Ces résultats montrent bien que le CA forme une couche co-continue entre les fibres MCC et le PBS.

La première partie de la troisième campagne de cette thèse a permis d'étudier l'effet d'enrobage de l'acétate de cellulose dans un contexte où la teneur des fibres MCC augmente de 5 wt.% à 30 wt.%. Le but était de comprendre comment les interactions inter-ingrédients évoluent avec la teneur (x) en fibres MCC et l'influence de ces évolutions sur les propriétés diélectriques, thermiques et mécaniques des composites hybrides. Les études ont indiqué que contrairement aux matériaux hybrides à base de PBS, le CA n'avait pas un effet de couplage dans les hybrides PBAT mais plutôt un effet d'enrobage évident sur les fibres MCC. L'effet d'enrobage était très positif dans les composites hybrides montrant une teneur en fibres MCC inférieure à 10 wt.% parce que ces matériaux présentaient un état de dispersion uniforme des charges. Par contre, les composites hybrides montrant une teneur en fibres MCC supérieure à 10 wt.%

indiquaient le développement de phénomènes de porosité, de cavitation et de coalescence des fibres MCC. Toutefois, il était satisfaisant de constater que même dans les systèmes hybrides hautement renforcés, les agglomérats MCC étaient enrobés par l'acétate de cellulose.

La deuxième partie de la troisième campagne de cette étude avait pour but d'évaluer l'effet d'enrobage du CA dans les composites hybrides à base de PBAT. Une étude morpho-structurale plus approfondie a permis de prouver que les fibres MCC du composite binaire PBAT/MCC₃₀ présentaient des microfibrilles longitudinales clairement discernables ; tandis que dans le composite hybride PBAT/CA₂₀/MCC₃₀, ces microfibrilles étaient entièrement recouvertes par une substance qui a été raisonnablement assignée à l'acétate de cellulose fondu. Malheureusement, les analyses diélectriques n'ont pas permis d'élucider l'impact de l'effet d'enrobage du CA sur les fibres MCC des composites hybrides. Il a été constaté que les constantes diélectriques étaient plus influencées par l'état de dispersion de la porosité dans les matériaux à base de PBAT. Toutes les constantes diélectriques ont toutefois été mesurées entre 2,5 et 3,5 pour des fréquences comprises entre 10⁶ et 10⁹ Hz. Ces valeurs sont similaires à celles des polyoléfines très utilisées dans les applications diélectriques. Les essais de traction uniaxiale ont indiquées que les hybrides ne peuvent être utilisés que dans la fabrication des substrats plastiques rigide de composants électriques/électroniques qui ne nécessitent pas de fortes sollicitations mécaniques, en l'occurrence, les gaines de câbles électriques, les emballages électroniques, les brosses à dents électroniques, etc.

En somme, les résultats obtenus dans ce travail de thèse montrent que l'effet de couplage du diacétate de cellulose (DS = 2.45) fondu dépend de la structure chimique des ingrédients mélangés ensemble : la fonctionnalité d'enrobage et/ou de couplage du diacétate de cellulose diffère dans les hybrides dépendamment du biopolyester utilisé. Le tableau de l'**annexe B** compare les observations faites pour les composites hybrides

PBS/CA/MCC₃₀ et PBAT/CA/MCC₃₀ en indiquant les similitudes et les différences déterminées. Il est important de mentionner que ces deux matériaux contiennent les plus hautes teneurs en charge (MCC et CA), i.e. 50 wt.%. Exceptée la technique de mise en forme qui impacte grandement sur les valeurs des propriétés mécaniques voire diélectriques, la comparaison des deux composites hybrides montre que la présence des fonctions hydroxyles à la surface des macromolécules de tous les ingrédients favorise la réticulation physique entre eux. Toutefois, la présence du cycle benzénique dans les motifs de répétition des chaînes alipharomatiques du PBAT crée un encombrement stérique à l'échelle moléculaire et donc très peu d'enchevêtrement avec le CA; ce qui n'est pas le cas des chaînes aliphatiques du PBS.

Recommandations et orientations : dans le cadre de ce travail de thèse, plusieurs aspects innovants ont été explorés et démontrés. Toutefois, certaines précautions doivent être prises afin de révéler ces innovations. Ce sont ces dispositions préalables (à prendre) sont les suivantes :

- Le CA – avec un DS compris entre 2.2 et 2.8 – peut bien agir comme un agent de couplage biosourcé entre des charges lignocellulosiques (amidon, fibres de cellulose, la chitine, le chitosan, etc.) et des biopolyesters ductiles contenant des fonctions hydroxyles comme le PCL, le PBS, le PBA. Le PLA est aussi un biopolyester contenant des fonctions hydroxyles en bout de chaîne ; toutefois, les analyses préliminaires ont montré que le PLA vierge ne peut pas être utilisé en l'état car c'est un polymère vitreux et donc très rigide à 25°C. Les macromolécules du polyvinyle alcool (PVA) contiennent aussi des fonctions HO –, autant en bout de chaîne que dans leurs squelettes. Malheureusement, le PVA est un polymère fragile et hydrophile. Comme avec le PLA, le PVA n'est pas recommandé ici.
- Le CA utilisé dans cette thèse a montré un effet hybride d'enrobage sur les particules MCC dans les composites PBAT. Aucun effet de couplage n'a été mis

en évidence parce que le PBAT ne contient pas de fonctions hydroxyles dans ses chaînes. Il a été intéressant de constater que la stabilité thermique des fibres MCC a augmenté de 20°C dans les mélanges composites hybrides. Ce résultat original indique bien une approche durable qui permet d'augmenter la stabilité thermique de particules lignocellulosiques. Cette nouvelle technique de fonctionnalisation physico-chimique peut être adaptée à d'autres renforts polysaccharidiques. La limite de cette approche est que les entités fonctionnalisées sont mélangées avec le polyester ductile dans la solution solide.

- Pour générer ses fonctionnalités de couplage et/ou d'enrobage, il est important de s'assurer que le CA est fondu légèrement au-dessus de sa T_m lors du mélange dans l'extrudeuse. Les mélanges "casting" n'ont pas mis en évidence ces effets de couplage ou d'enrobage. Ceci indique bien que l'extrusion est recommandée pour obtenir les fonctions physiques susmentionnées. Les forces de cisaillement de l'extrudeuse couplées à la température de la filière aident à créer des interactions physiques intenses entre les ingrédients.
- L'étude des hybrides PBAT à fortes teneurs en charges comme matériaux diélectriques n'a pas été concluante. Bien que le CA ait effectivement un effet d'enrobage sur les particules (fibres et agglomérats) MCC, le développement d'agglomérats et de phénomènes de cavitation avec l'augmentation de la teneur en charges MCC semble influencer plus l'évolution des valeurs des propriétés diélectriques que l'enrobage. Il est recommandé de travailler, soit avec des mélanges à faible teneur (≤ 10 wt.%) en charges lignocellulosiques, soit à utiliser une technique de mise en forme qui permet de contrôler la microstructure telle que l'impression 3D.
- Les résultats des travaux réalisés au cours de cette thèse peuvent être étendu à d'autres acétates tels que les acétates d'hémicellulose (acétates de xylane, de glucane, d'arabane, de xyloglucane, etc.), les acétates de pectines, etc. Ces polymères biosourcés sont amorphes ; contrairement au diacétate de cellulose qui

est un polymère très rigide et souvent cristallin (car il est produit à partir de la cellulose microcristalline). En substituant l'acétate de cellulose par ces autres polymères, il est possible d'obtenir des effets de couplage et/ou d'enrobage meilleures et donc des propriétés thermomécaniques probablement plus élevées.

En somme, le CA ($2.2 \leq DS \leq 2.8$) est un matériau biosourcé d'intérêt qu'il faut préalablement/techniquement traité afin de bénéficier de ses fonctionnalités.

Activités futures de recherche : les futurs travaux de recherche visent l'optimisation du potentiel de couplage ou d'enrobage du CA. À l'avenir, il sera question de remplacer les fonctions $-OH$ résiduelles du CA par des chainons hydroxy-aliphatiques ($-(CH_2)_n - OH$, n étant le nombre de segments méthylène). Un exemple de polymère greffé qui peut être utilisé est le PCL (voir l'**annexe C**). Le but de cette fonctionnalisation chimique est, d'une part, d'avoir des fonctions hydroxyles en bout de greffon du CA modifié qui vont interagir avec celles sur le PBS (par exemple) et celles sur les fibres MCC ; et d'autre part, d'optimiser la part hydrophobe du CA (via les segments méthylène) qui pourrait mieux se mélanger avec le polyester hydrophobe.

L'objectif ici est d'élaborer, de caractériser et d'étudier les relations structure-propriétés de nouveaux matériaux composites biosourcés en mélangeant des quantités variables ($x = 20; 40; 50$ % en masse) de fibres MCC avec le CA fonctionnalisé préalablement plastifié chimiquement par greffage de chainons de polycaprolactone (CA-g-PCL) comme indiqué dans l'**annexe C**.

Il sera donc question d'explorer ce sujet en formulant de nouvelles compositions de mélanges biosourcés afin de :

- valoriser les ressources de la biomasse locale issus de co-produits d'une activité agro-forestière principale;
- développer de nouveaux éco-matériaux et des technologies permettant de réduire

les impacts négatifs sur l'environnement.

Plus précisément, il sera question :

- de synthétiser, par greffage chimique, le copolymère greffé CA-g-PCL en polymérisant des monomères de caprolactone sur des chaînes de CA;
- de caractériser le copolymère CA-g-PCL et comparer ses performances thermiques à celles du CA naturel ;
- d'élaborer et caractériser les films composites $MCC_x/CA-g-PCL$ avec des quantités variables (x) de teneur en fibres MCC ($x = 20; 40; 50 \text{ wt.}\%$);
- d'étudier les relations structure–propriétés de films composites en explorant les évolutions des valeurs de paramètres diélectrique (constance et conductivité diélectriques), morphologique, mécanique, thermique, structurale et de biodégradation de mélanges binaires $MCC_x/CA-g-PCL$ et ternaires ($MCC_x/CA-g-PCL/CA$).

Les hypothèses de recherches sont :

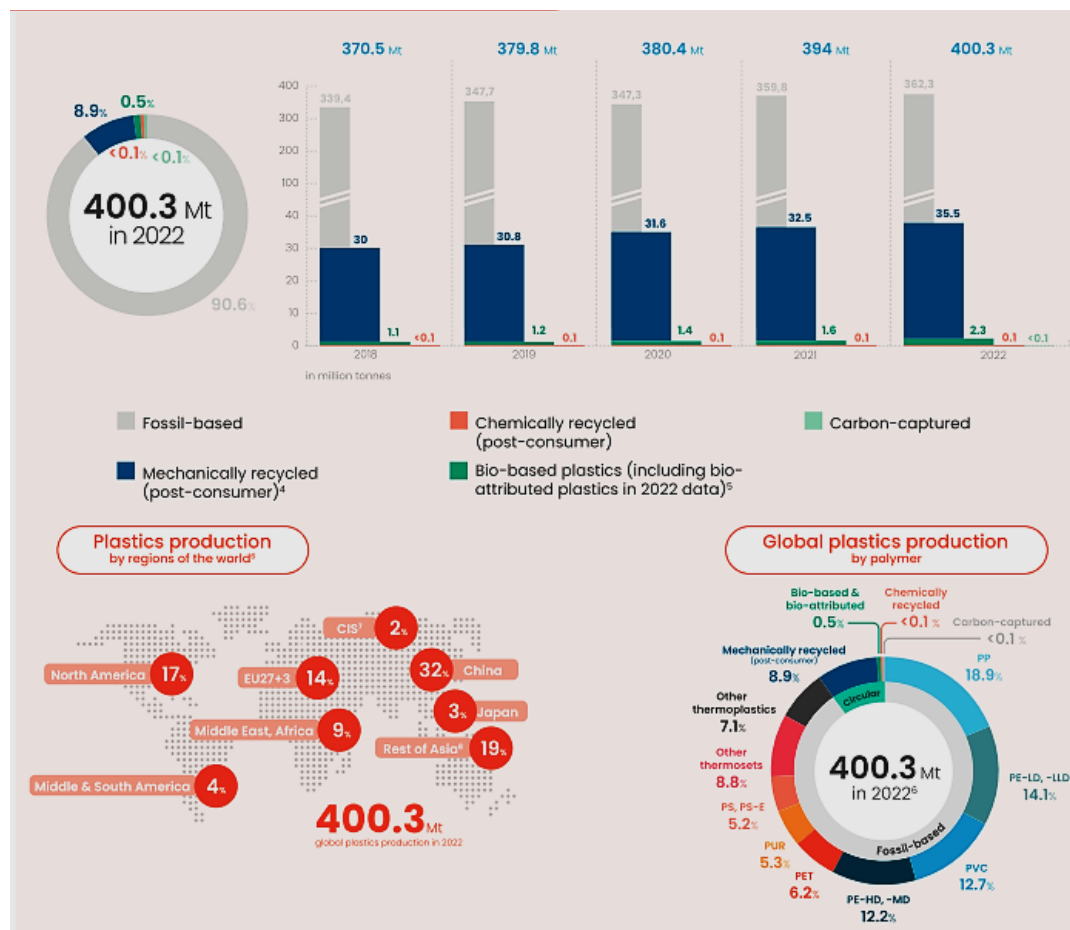
- La substitution chimique des fonctions hydroxyles résiduelles du CA ($DS = 2.45$) par des greffons hydrophobes de PCL améliore la dispersion de la charge MCC dans le copolymère CA-g-PCL. Les composites ($MCC_x/CA-g-PCL$ et $MCC_x/CA-g-PCL/CA$) qui en résultent ont des propriétés physico- chimiques, morpho-diélectriques, thermiques et mécaniques améliorées et supérieure au copolymère greffé vierge. Cette hypothèse sera vérifiée et validée par une pléthore de techniques de caractérisation dont les résultats comparés des analyses physico–chimiques (FT-IR, $^1H-$ & $^{13}C-$ NMR), morphologiques, thermiques (TGA, DSC), mécaniques (Traction et flexion statiques, DMA) et structurales (XRD) permettront de discriminer les performances des mélanges composites ($MCC_x/CA-g-PCL$ et $MCC_x/CA-g-PCL/CA$) à celui de l'acétate greffée vierge.
- L'addition de hautes teneurs en charges MCC au copolymère CA-g-PCL et la

durée des recuits des composites optimisent la cinétique de cristallisation des greffons PCL liés chimiquement au CA. La présence de hautes teneurs en MCC permet d'augmenter le taux de cristallinité du copolymère greffé et donc d'augmenter les performances physique, diélectrique, thermique et mécanique des mélanges composites comparativement au copolymère vierge. Cette hypothèse sera vérifiée et validée en comparant les résultats probants des analyses cinétique, diélectrique, thermique, mécanique et structurale des mélanges composites à celui du CA greffée vierge.

Une prochaine étude envisage aussi de fonctionnaliser le CA en substituant les fonctions acétyles par des groupements phosphorylés par exemple. L'idée est de proposer des composites polymères hybrides à capacités ignifuges qui pourraient servir comme câbles électriques biosourcés, entre autres...

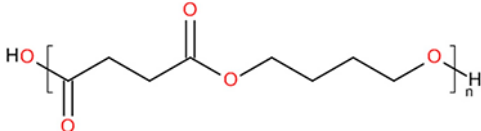
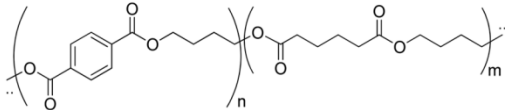
Les composites hybrides à hautes teneurs en fibres MCC ont montré un comportement mécanique fragile. Il est important de préciser que ces matériaux ont une valeur écologique très intéressante parce qu'ils contiennent une quantité élevée de fibres naturelles. Des tests thermomécaniques substantiels dans un environnement à température contrôlée pourraient aider à améliorer leur allongement à la rupture et même à augmenter leurs résistances maximales à la rupture (Stoclet et al., 2012).

ANNEXE A – PRODUCTION GLOBALE DES PLASTIQUES EN 2022 (PLASTICS EUROPE, 2023)

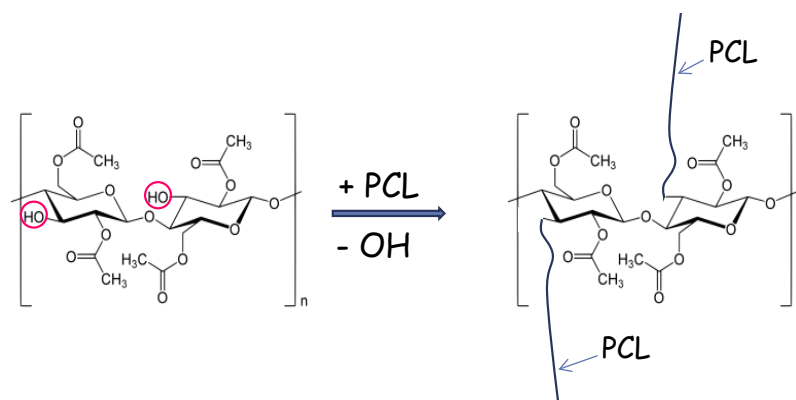


Annexe A
Production globale des plastiques en 2022
Plastics Europe, (2023).

**ANNEXE B – SIMILITUDES ET DIFFÉRENCES ENTRE LES COMPOSITES HYBRIDES PBS/CA₂₀/MCC₃₀
HYBRIDES ET PBAT/CA₂₀/MCC₃₀**

Observations	PBS/CA ₂₀ /MCC ₃₀	PBAT/CA ₂₀ /MCC ₃₀
Mise en forme des éprouvettes	Double extrusion - Injection	Double extrusion - Thermocompression
Structures chimiques des polyesters		
Présence des fonctions hydroxyles dans la structure du polyester	Oui	Non
État de dispersion du CA	Mélange homogène avec le PBS.	Mélange peu homogène avec le PBAT.
Etat de dispersion des fibres MCC	Mélange hétérogène mais uniforme sans agglomérats de fibres MCC.	Mélange hétérogène avec des agglomérats de fibres MCC.
Activité du CA	Effet de couplage même à des teneurs élevées en fibres MCC de 30 wt.%.	Effet d'enrobage diminuant avec l'augmentation de la teneur en fibres MCC.
Interactions entre CA, MCC et le polyester	Système hybride physiquement réticulé : ponts hydrogène entre le CA et les fibres MCC ; le CA et le PBS forment des enchevêtrements et des ponts hydrogène.	Système hybride physiquement peu réticulé : ponts hydrogène entre le CA et les fibres MCC ; le CA et le PBS forment des enchevêtrements sans ponts hydrogène.
Degrés de cristallinité du polyester dans le composite hybride	Supérieur à 40%	Inférieur à 10%
Propriétés mécaniques	E = 2.3 ± 0.2 GPa ; σ = 46.7 ± 0.5 MPa ; ε = 2.44 ± 0.03 %	E = 75 ± 3 MPa ; σ = 8.3 ± 0.5 MPa ; ε = 2.7 ± 0.3 %

ANNEXE C – FONCTIONNALISATION DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE



Annexe C

Équation chimique de la substitution des fonctions hydroxyles résiduelles de l'acétate de cellulose par des greffons PCL

Goffin et al. (2012).

ANNEXE D – FICHE TECHNIQUE DU PBS



Shijiazhuang Tuya Technology Co.,Ltd
Address:No.18 Ping'an North Street,Chang'an District,Shijiazhuang City,China
Tel:+86-311-85539531 Email:lisa@sjztuya.com

100% biodegradable PBS resin

Polybutylene succinate

Product NO.:TH803S

Chemical formula:HO-(CO-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₄-O)_n-H

CAS NO:25777-14-4

Appearance:Raw white granules

Application:It can be used in packaging (including food packaging, cosmetic bottles, medicine bottles), tableware, disposable medical supplies, agricultural films, pesticides and fertilizers slow-release materials,biomedical polymer materials, etc.

Properties:

Item	Unit	Test method	Value
Density	g/cm ³	ISO 1183	1.25
Melt Flow Index(190℃,2.16kg)	g/10min	ISO1133	4-7,16-20,25-30
Melting point	℃	ISO 11357	110 - 116
HDT B/T ff0.45	℃	ISO 75	≥ 80
Tensile strength	MPa	ISO 527	≥ 40
Elongation at break	%	ISO 527	≥ 350
Moisture	%		≤ 0.06

It meets the FDA requirements in the Code of Federal Regulations in 21 CFR 177.1520 for food contact.

Storage:

During transport and storage,the temperature should not exceed 70 ° C. Store the resin in a dry, ventilated warehouse to protect it from moisture. Avoid contact with soil, water and sludge, avoid direct sunlight and extreme temperatures. Packed under sealed conditions, the maximum shelf life at 23 ° C is 2 years.

Drying:

It is recommended to pre-dry the material before achieving optimum processing performance. If the humidity of the resin is less than 0.05%, pre-drying is not required.

Typical drying conditions: 2 hours at 80 ° C (175 ° F).

ANNEXE E – FICHE TECHNIQUE DU PBAT



We create chemistry

Safety data sheet

Page: 1/13

BASF safety data sheet. This is a translation of the country-specific safety data sheet into a language other than that required by law. This document does not replace the safety data sheet provided according to Regulation (EC) No 1907/2006.

Date / Revised: 18.10.2021

Version: 4.1

Date previous version: 27.04.2016

Previous version: 4.0

Product: **ecoflex® F Blend C1200**

(ID no. 30516354/SDS_GEN_EU/EN)

Date of print 11.10.2022

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1. Product identifier

ecoflex® F Blend C1200

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Recommended use: for industrial processing only

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

Company:
BASF SE
67056 Ludwigshafen
GERMANY

Telephone: +49 621 60-0
E-mail address: global.info@basf.com

1.4. Emergency telephone number

International emergency number:
Telephone: +49 180 2273-112

SECTION 2: Hazards Identification

2.1. Classification of the substance or mixture

For the classification of the mixture the following methods have been applied: extrapolation on the concentration levels of the hazardous substances, on basis of test results and after evaluation of experts. The methodologies used are mentioned at the respective test results.

BASF safety data sheet. This is a translation of the country-specific safety data sheet into a language other than that required by law. This document does not replace the safety data sheet provided according to Regulation (EC) No 1907/2006.

Date / Revised: 18.10.2021

Version: 4.1

Date previous version: 27.04.2016

Previous version: 4.0

Product: **ecoflex® F Blend C1200**

(ID no. 30516354/SDS_GEN_EU/EN)

Date of print 11.10.2022

Body protection:

Body protection must be chosen depending on activity and possible exposure, e.g. apron, protecting boots, chemical-protection suit (according to EN 14605 in case of splashes or EN ISO 13982 in case of dust).

General safety and hygiene measures

Avoid contact of molten material with skin. Avoid inhalation of dusts/mists/vapours. Eye wash fountains and safety showers must be easily accessible. Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Avoid inhalation of dusts. Hands and/or face should be washed before breaks and at the end of the shift. Consult the company Industrial Hygienist for recommendations on exposure testing and personal protective equipment.

SECTION 9: Physical and Chemical Properties

9.1. Information on basic physical and chemical properties

Form:	granules	
Colour:	natural	
Odour:	faint specific odour, product specific	
Odour threshold:	not determined	
pH value:	not applicable	
melting range:	100 - 120 °C	(DIN 53736)
Boiling range:	The substance / product decomposes therefore not determined.	
Flash point:	> 280 °C	(ASTM D1929)
Evaporation rate:	not applicable, The product is a non-volatile solid.	
Flammability:	not highly flammable	
Flammability of Aerosol Products:	not applicable, the product does not form flammable aerosoles	
Lower explosion limit:	For solids not relevant for classification and labelling. As a result of our experience with this product and our knowledge of its composition we do not expect any hazard as long as the product is used appropriately and in accordance with the intended use.	

BASF safety data sheet. This is a translation of the country-specific safety data sheet into a language other than that required by law. This document does not replace the safety data sheet provided according to Regulation (EC) No 1907/2006.

Date / Revised: 18.10.2021

Version: 4.1

Date previous version: 27.04.2016

Previous version: 4.0

Product: **ecoflex® F Blend C1200**

(ID no. 30516354/SDS_GEN_EU/EN)

Date of print 11.10.2022

Upper explosion limit:	For solids not relevant for classification and labelling., As a result of our experience with this product and our knowledge of its composition we do not expect any hazard as long as the product is used appropriately and in accordance with the intended use.	
Ignition temperature:	> 400 °C	(ASTM D1929)
Vapour pressure:	not applicable	
Density:	approx. 0.8 - 1.4 g/cm ³ (20 °C, 1,013 hPa)	
Relative density:	approx. 0.8 - 1.4 (20 °C, 1,013 hPa)	
Relative vapour density (air):	not applicable, The product is a non-volatile solid.	
Solubility in water:	not soluble (20 °C, 1,013 hPa)	
Partitioning coefficient n-octanol/water (log Kow):	not applicable	
Self ignition:	not self-igniting	
Thermal decomposition:	> 280 °C To avoid thermal decomposition, do not overheat.	
Viscosity, kinematic:	not applicable, the product is a solid	
Explosion hazard:	not explosive	
Fire promoting properties:	not fire-propagating	

9.2. Other information

Self heating ability:	It is not a substance capable of spontaneous heating.	
Bulk density:	approx. 500 - 1,000 kg/m ³ (20 °C, 1,013 hPa)	(DIN 53466)

SECTION 10: Stability and Reactivity

10.1. Reactivity

No hazardous reactions if stored and handled as prescribed/indicated.

10.2. Chemical stability

The product is stable if stored and handled as prescribed/indicated.

10.3. Possibility of hazardous reactions

The product is stable if stored and handled as prescribed/indicated.

10.4. Conditions to avoid

Avoid extreme heat. Avoid all sources of ignition: heat, sparks, open flame.

ANNEXE F – FICHE TECHNIQUE DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE

SIGMA-ALDRICH®
sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

 Website: www.sigmaaldrich.com

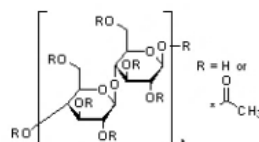
 Email USA: techserv@sial.com

 Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Cellulose acetate – average Mn ~30,000 by GPC

Product Number: **180955**
CAS Number: 9004-35-7
MDL: MFCD00081496



TEST	Specification
Appearance (Color)	White to Faint Yellow
Appearance (Form)	Powder
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Solubility (Turbidity)	Clear to Turbid
Specification: Report Results	
Solubility (Color)	Conforms to Requirements
50mg/ml Acetone	
Specification: Report Results	
Assay	39.3 - 40.3 %
Wt% Acetyl	
Water (by Karl Fischer)	≤ 3.0 %
Specification: PRD.1.ZQ5.10000019772	

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 of 1

La fiche technique que Sigma Aldrich donne une formule générale de l'acétate de cellulose sur son site web. Comme signalé précédemment, c'est le diacétate de cellulose (DS = 2.45) qui a été utilisé dans le cadre de cette étude.

ANNEXE G – FICHE TECHNIQUE DE LA MCC

Specification / Data Sheet

Grade
CS 130 FM

VIVAPUR

Microcrystalline Cellulose

Description

White, fine powder
Practically insoluble in water, ethanol and oils

Chemical and physical properties

Test parameters	Acceptance criteria	Test method
Loss on drying	max. 7.0 %	105 °C / 2 h
pH-value	5.0 - 7.5	~ 10 % supernatant
Bulk density	0.28 g/ml - 0.33 g/ml	Scott Volumeter
Heavy metals*	max. 10 ppm	AAS/ICP-MS
Total aerobic microbial count (TAMC)*	max. 1×10^2 cfu/g	Plate count
Total yeasts and molds count (TYMC)*	max. 1×10^2 cfu/g	Plate count
Particle size		Retained on air jet sieve
> 250 µm	max. 8 %	
> 75 µm	min. 45 %	
> 32 µm	min. 70 %	

* Results reported are expected results based on periodic testing.

INCI

Microcrystalline Cellulose

CAS-No.

9004-34-6

Storage

Store at room temperature in dry conditions. Protect from excessive heat, sunlight and moisture. Keep packaging closed. In original and unopened packaging, best before at least 5 years starting with production date.

Version: 05

Release date: 2016-05 / 1 page



J. RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO KG
Fibers designed by Nature
Holzmühle 1
D-73494 Rosenberg

Telephone: +49 7967 152-0
Telefax: +49 7967 152-222

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdul Khalil, H.P.S., Bhat, I.U.H., Jawaid, M., Zaidon, A., Hermawan, D., Hadi, Y.S. (2012). Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review. *Materials and Design*, 42, 353–368.
- Ahmad Thirmizir, M.Z., Mohd Ishak, Z.A, Mat Taib, R., Sudin, R., Leong, Y.W. (2011). Mechanical, water absorption and dimensional stability studies of kenaf bast fiber-filled poly(butylene succinate) composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(4), 339–348.
- Akatwijuka, O., Gepreel, M.A.-H., Abdel-Mawgood, A., Yamamoto, M., Saito, Y., Hassanin, A.H. (2023). Green hydrothermal extraction of banana cellulosic fibers by seawater-assisted media as an alternative to freshwater: physico-chemical, morphological and mechanical properties. *Cellulose*, 30, 9989–10008.
- Akter, M., Uddin, M.H., Anik, H.R. (2024). Plant-reinforced polymer composites: a review on modification, fabrication, properties and applications. *Polymer Bulletin*, 81, 1–85.
- Albertsson, A.-C., Hakkarainen, M. (2017). Designed to degrade. *Science*, 358(6365), 872–873.
- Aliotta, L., Seggiani, M., Lazzeri, A., Gigante, V., Cinelli, P. (2022). A brief review of poly (butylene succinate) (PBS) and its main copolymers: synthesis, blends, composites, biodegradability, and applications. *Polymers*, 14, 844 (1–23).
- Alhanish, A., Abu Ghalia, M. (2021). Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review. *Biotechnology Progress*, e3210.
- Antal Jr., M.J., Varhegyi, G., (1995). Review – Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 703–717.
- Asif, M., Ahmed, D., Ahmad, N., Oamar, M.T., Alruwaili, N.K., Abbas Bukhari, S.N., (2022). Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from *Lagenaria siceraria* fruit pedicles. *Polymers*, 14(9), 1867.
- Asyraf, M.R.M., Rafidah, M., Ebadi, S., Azrina, A., Razman M.R., (2022). Mechanical properties of polymer composites reinforced with sugar palm lignocellulosic fibers: a review. *Cellulose*, 29, 6493–6516.

- Ávila Ramírez, J.A., Gómez Hoyos, C., Arroyo, S., Cerrutti, P., Foresti, M.L. (2016). Acetylation of bacterial cellulose catalyzed by citric acid: Use of reaction conditions for tailoring the esterification extent. *Carbohydrate Polymers*, 153 : 686–695.
- Azman Mohammad Taib, M.N., Hamidon, T.S., Garba, Z.N., Trache, D., Uyama, H., Hussin, M.H., (2022). Recent progress in cellulose-based composites towards flame retardancy applications. *Polymer* 244, 124677.
- Babu, R.P., O'Connor, K., Seeram, R. (2013). Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials*, 2(1), 8 (1–16).
- Badia, J.D., Reig-Rodrigo, P., Teruel-Juanes, R., Kittikorn, T., Strömberg, E., Ek, M., Karlsson, S., Ribes-Greus, A., (2017). Effect of sisal and hydrothermal ageing on the dielectric behaviour of polylactide/sisal biocomposites. *Composite Science and Technologies*, 149, 1–10.
- Baghaei, B., Skrifvars, M. (2020). All-cellulose composites: a review of recent studies on structure, properties and applications. *Molecules*, 25, 2836.
- Bahreman, A.H., Mousavi, S.M., Ahmadpour, A., Taherian, M. (2017). Biodegradable blend membranes of poly(butylene succinate)/cellulose acetate/dextran: preparation, characterization and performance. *Carbohydrate Polymers*, 173, 497–507.
- Bai, J., Pei, H., Zhou, X., Xie, X. (2021). Reactive compatibilization and properties of low-cost and high-performance PBAT/thermoplastic starch blends. *European Polymer Journal*, 143, 110198.
- Baldé, C.P., Kuehr, R., Yamamoto, T., McDonal, R., D'Angelo, E., Althad, S., Bel, G., Deubzer, O., Fernandez-Cubillo, E., Forti, V., Gray, V., Herat, S., Honda, S., Lattoni, G., Khatriwal, D.S., Luda di Cortemiglia, V., Lobuntsova, Y., Nnorun, I., pralat, N., Wagner, M. Global E-waste Monitor, (2024). https://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2024/03/GEM_2024_18-03_web_page_per_web.pdf.
- Baniasadi, H., Teixeira Polez, R., Kimiaei, E., Madani, Z., Rojas, O.J., Osterberg, M., Seppälä, J. (2021). 3D printing and properties of cellulose nanofibrils-reinforced quince seed mucilage bio-inks. *International Journal of Biological Macromolecules* 192 1098–1107.
- Bao, C.Y., Long, D.R., Vergelati, C. (2015). Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizer systems. *Carbohydrate Polymers*, 116, 95–102.

- Barletta, M., Aversa, C., Ayyoob, M., Gisario, A., Hamad, K., Mehrpouya, M., Vahabi, H. (2022). Poly(butylene succinate) (PBS): Materials, processing, and industrial applications, *Progress in Polymer Science*, 132, 101579.
- Battista, O.A., Smith, P.A. (1962). Microcrystalline cellulose, the oldest polymer finds new industrial uses. *Industrial and Engineering Chemistry*, 54(9), 20–29.
- Behera, K., Chang, Y.-H., Chiu, F.-C. (2021). Manufacturing poly(butylene adipate-co-terephthalate)/high density polyethylene blend-based nanocomposites with enhanced burning anti-dripping and physical properties – effects of carbon nanofillers addition. *Composites Part B*, 217, 108878.
- Berglund, L. (2005). Cellulose-based nanocomposites, in: A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal (Eds.), *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Press, pp 807–832.
- Bernhardt, D.C., Pérez, C.D., Fissore, E.N., De’Nobili, M.D., Rojas, A.M. (2017). Pectin-based composite film: effect of corn husk fiber concentration on their properties. *Carbohydrate Polymers*, 164, 13–22.
- Bharti, G.R., Sharma R. (2021). Analysis of plastic waste management: utilization, issues & solutions. *Materials Today: Proceedings*, 45, 3625–3632.
- Bhuvaneswari, H.B., Reddy, N., (2018). A review on dielectric properties of biofiber-based composites. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 1 (4), 635 – 648.
- Bilgili, F., Koçak, E., Bulut, Ü., Kuşkaya, S. (2017). Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 830–845.
- Bledzki, A.K., Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Sciences*, 24(2): 221–274.
- Bloomberg News, (2024). [Coal’s Long Goodbye In China and India Is a Climate Headache - Bloomberg](https://www.bloomberg.com/news/articles/2024-03-23/coal-s-long-goodbye-in-china-and-india-is-a-climate-headache?embedded-checkout=true) : <https://www.bloomberg.com/news/articles/2024-03-23/coal-s-long-goodbye-in-china-and-india-is-a-climate-headache?embedded-checkout=true>. Accessed online 7 April 2024.
- Bocqué, M., Voirin, C., Lapinte, V., Caillol, S., Robin, J.-J. (2016). Petro-based and bio-based plasticizers: chemical structures to plasticizing properties. *Journal of Polymer Science, part A: polymer chemistry*, 54, 11–33.

- Boldizar, A., Klason, C., Kubat, J., Näslund, P., Saha, P. (1987). Prehydrolyzed cellulose as reinforcing filler for thermoplastics. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Bioaterials*, 11(4), 229–262.
- Bonifacio, A., Bonetti, L., Piantanida, E., De Nardo, L. (2023). Plasticizer design strategies enabling advanced applications of cellulose acetate. *European Polymer Journal*, 197, 112360.
- Boulven, M., Quintard, G., Cottaz, A., Joly, C., Charlot, A., Fleury, E. (2019). Homogeneous acylation of cellulose diacetate: towards bioplastics with tuneable thermal and water transport properties. *Carbohydrate Polymers*, 206, 674–684.
- Bourmaud, A., Corre, Y.-M., Baley, C. (2015). Fully biodegradable composites: Use of poly-(butylene-succinate) as a matrix and to plasticize l-poly-(lactide)-flax blends. *Industrial Crops and Products*, 64, 251–257.
- Brutman, J.P., Delgado, P.A., Hillmyer, M.A. (2014). Polylactide vitrimers. *ACS Macro Letters*, 3(7), 607–610.
- Buchanan, C.M., Buchanan, N.L., Debenham, J.S., Gatenholm, P., Jacobsson, M., Shelton, M.C., Watterson, T.L., Wood, M.D. (2003). Preparation and characterization of arabinoxylan esters and arabinoxylan ester/cellulose ester polymer blends. *Carbohydrate Polymers*, 52, 345–357.
- Bumbudsanpharoke, N., Wongphan, P., Promhuad, K., Leelaphiwat, P., Harnkarnsujarit, N. (2022). Morphology and permeability of bio-based poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(butylene succinate) (PBS) and linear low-density polyethylene (LLDPE) blend films control shelf-life of packaged bread. *Food Control*, 132, 108541.
- Cellulose Acetate Market Report, (2024). Cellulose Acetate Market Report by Application (Cigarette Filters, LCD, Yarn, Coating, Plastics and Films), and Region 2024-2032. [Cellulose Acetate Market Size, Share and Forecast, 2032 \(imarcgroup.com\)](https://www.imarcgroup.com/cellulose-acetate-market-report). Accessed online 11th June 2024.
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J.H., Abu-Omar, M.M., Scott, S.L., and Suh, S. (2020). Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 8(9), 3494–3511.
- Chen, B., Huang, J., Liu, D., Xia, X. (2024a). Time-frequency return connectedness between Chinese coal futures and international stock indices. *International review of economics and finance*, 89(part b), 316 – 333.

- Chen, J.-H., Yang, M.-C. (2015). Preparation and characterization of nanocomposite of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) with organoclay *Materials Science and Engineering C*, 46, 301–308.
- Chen, R.-Y., Zou, W., Zhang, H.-C., Zhang, G.-Z., Yang, Z.-T., Jin, G., Qu, J.-P. (2015). Thermal behavior, dynamic mechanical properties and rheological properties of poly(butylene succinate) composites filled with nanometer calcium carbonate. *Polymer Testing*, 42, 160–167.
- Chen, S., Chen, L., Huang, H., Zou, F., and Zhao, H.-P. (2017). Fabrication and properties of poly(butylene succinate) biocomposites reinforced by waste silkworm silk fabric. *Composites: Part A*, 95, 125–131.
- Chen, Y., Dai, J., Shen, X., Shan, J., Cao, Y., Chen, T., Ying, H., Zhu, C., Li, M. (2024b). Xylan cinnamoylation for reinforcing poly (butylene adipate-co-terephthalate): Molecule design and interaction optimization. *Carbohydrate Polymers*, 326, 121592.
- Chen, Y., Han, L., Zhang, H., Dong, L. (2021). Improvement of the strength and toughness of biodegradable polylactide/silica nanocomposites by uniaxial pre-stretching. *International Journal of Biological Macromolecules* 190, 198–205.
- Cheng, H.N., Dowd, M.K., Selling, G.W., Biswas, A. (2010). Synthesis of cellulose acetate from cotton byproducts. *Carbohydrate Polymers* 80, 449–452.
- Chidambarampadmavathy, K., Karthikeyan, O.P., Heimann, K. (2017). Sustainable bio-plastic production through landfill methane recycling. *Renewable and sustainable energy reviews*, 71, 555–562.
- Chinthapalli, R., Skoczinski, P., Carus, M., Baltus, W., de Guzman, D., Käß, H., Raschka, A., Ravenstijn, J. (2019). Biobased building blocks and polymers—global capacities, production and trends, 2018–2023. *Industrial Biotechnology*, 15(4), 237–241.
- Číhal, P., Vopička, O., Lanč, M., Kludský, M., Velas, J., Hrdlička, Z., Michalcová, A., Dendisová, M., Friess, K. (2018). Poly(butylene succinate)-cellulose triacetate blends: Permeation, pervaporation, sorption and physical structure. *Polymer Testing*, 65, 468–479.
- Cosquer, R., Pruvost, S., Gouanvé F. (2021). Improvement of barrier properties of biodegradable polybutylene succinate/graphene nanoplatelets nanocomposites prepared by melt process. *Membranes*, 11, 151 (1–25).

- Crépy, L., Miri, V., Joly N., Martin, P., Lefebvre, J.-M., (2011). Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1812–1820.
- Dae Han, C., Kim, J.K., (1993). On the use of time-temperature superposition in multicomponent/multiphase polymer systems. *Polymer*, 34, 2533–2539.
- Dal Fovo, A., Striova, J., Balbas, D.Q., Mattana, S., Tacconi, N., Cicchi, R., Fontana, R. (2022). Nonlinear imaging and vibrational spectroscopic analysis of cellulosic fibres treated with COEX® flame-retardant for tapestry preservation. *RSC Advances*, 12, 26744–26752.
- De Azeredo, H.M.C. (2009). Review, nanocomposites for food packaging applications. *Food research international*, 42, 1240–1253.
- Di Lorenzo, M.L., Androsch, R., Righetti, M.C. (2017). Low-temperature crystallization of poly(butylene succinate). *European Polymer Journal*, 94, 384–391.
- Domínguez-Robles, J., Larrañeta E., Fong, M.L., Martin, N.K., Irwin, N.J., Mutjé, P., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M. (2020). Lignin/poly(butylene succinate) composites with antioxidant and antibacterial properties for potential biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 145, 92–99.
- Du, X.-C., Xu, X.-L., Liu, X.-H., Yang, J.-H., Wang, Y., Gao, X.-L. (2016). Graphene oxide induced crystallization and hydrolytic degradation of poly(butylene succinate). *Polymer Degradation and Stability*, 123, 94–104.
- Duan, L., Liu, R., Duan, Y., Li, Z., Li, Q. (2022). A simultaneous strategy for the preparation of acetylation modified cellulose nanofiber/polypropylene composites. *Carbohydrate Polymers*, 277, 118744.
- Duchatel-Crépy, L., Joly, N., Martin, P., Marin, A., Tahon, J.-F., Lefebvre, J.-M., Gaucher, V. (2020). Substitution degree and fatty chain length influence of fatty acid cellulose esters. *Carbohydrate Polymers*, 234, 115912.
- Emadian, S.M., Onay, T.T., Demirel, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management*, 59: 526–536.
- Endres, H.-J. (2019). Bioplastics. In: Wagemann, K., Tippkötter, N., (eds) *Biorefineries*. Springer Cham, Switzerland, pp 427–468.

- Eslami, Z., Elkoun, S., Robert, M., Adjallé, K. (2023). A review of the effect of plasticizers on the physical and mechanical properties of alginate-based films, *Molecules*, 28, 6637.
- Espert A, Vilaplana F, Karlsson S. (2004). Comparison of water absorption in natural cellulosic fibers from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites: Part A*, 35, 1267–1276.
- European Bioplastics, (2023a). Fact sheet: What are Bioplastics? [Bioplastics – European Bioplastics e.V. \(european-bioplastics.org\)](#). Accessed on line the 29th April 2024.
[EuBP FS What are bioplastics.pdf \(european-bioplastics.org\)](#)
- European Bioplastics, (2023b). Bioplastics market development update 2023. [BIOPLASTICS MARKET DEVELOPMENT UPDATE 2023 – European Bioplastics e.V. \(european-bioplastics.org\)](#). Accessed on line the 29th April 2024.
[Publications – European Bioplastics e.V. \(european-bioplastics.org\)](#).
- Farkas, C., Gál, L., Csiszár, A., Grennerat, V., Jeannin, P.-O., Xavier, P., Rigler, D., Krammer, O., Plachy, Z., Dusek, K., Kovács, R., Fehér, A.E., Géczy, A. (2024). Sustainable printed circuit board substrates based on flame-retarded PLA/flax composites to reduce environmental load of electronics: Quality, reliability, degradation and application tests. *Sustainable Materials and Technologies*, 40, e00902 (1 – 15).
- Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink H.-P., Sain M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1552–1596.
- Faruk, O. Sain, M. (2013). Biofiber reinforced polymer composites for structural applications, in: Uddin, N. (Ed.), *Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil Engineering*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 18–53.
- Ferreira, F.V., Cividanes, L.S., Gouveia, R.F., Lona, L.M.F. (2019). An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. *Polymer engineering and science*, 59, 7–15.
- Fernandes, E.M., Correlo, V.M., Mano, J.F., Reis, R.L. (2015). Cork–polymer biocomposites: Mechanical, structural and thermal properties. *Materials and Design*, 82, 282–289.
- Fialho e Moraes, A.R., Cícero Cardoso Pola, Bilck, A.P., Yamashita, F., Tronto, J., Alves Medeiros E.A., de Fátima Ferreira Soares, N. (2017). Starch, cellulose

- acetate and polyester biodegradable sheets: effect of composition and processing conditions *Materials Science and Engineering C*, 78, 932–941.
- Fourati, Y., Tarrés, Q., Mutjé, P., Boufi, S. (2018). PBAT/thermoplastic starch blends: effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties. *Carbohydrate Polymers*, 199, 51–57.
- Fortunati, E., Armentano, I., Zhou, Q., Iannoni, A., Saino, E., Visai, L., Berglund, L.A., Kenny, J.M. (2012). Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 87, 1596–1605.
- Frone, A.N., Popa, M.S., Usurelu, C.D., Panaitescu, D.M., Gabor, A.R., Nicolae, C.A., Raduly, M.F., Zaharia, A., Alexandrescu, E. (2022). Bio-based poly(lactic acid)/poly(butylene sebacate) blends with improved toughness. *Polymers*, 14, 3998.
- Frollini, E., Bartolucci, N., Sisti, L., Celli, A. (2013). Poly(butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers. *Industrial Crops and Products*, 45, 160–169.
- Gan, Z., Abe, H., Kurokawa, H., Doi, Y. (2001). Solid-state microstructures, thermal properties, and crystallization of biodegradable poly(butylene succinate) (PBS) and its copolyesters. *Biomacromolecules*, 2001, 2(2), 605 – 613.
- Garriba, H., Siddhi Jailani, H. (2023). Extraction and characterization of natural cellulosic fiber from *Mariscus ligularis* plant as potential reinforcement in composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253(3), 127609.
- Gear, M., Sadhukhan, J., Thorpe, R., Clift, R., Seville, J., Keast, M. (2018). A life cycle assessment data analysis toolkit for the design of novel processes – a case study for a thermal cracking process for mixed plastic waste. *Journal of Cleaner Production*, 180, 735–747.
- George, A., Sanjay, M.R., Srisuk, R., Parameswaranpillai, J., Siengchin, S. (2020). A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. *International Journal of Biological Macromolecules* 154, 329–338.
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782 (1–6).

- Gigli, M., Fabbri, M., Lotti, N., Gamberini, R., Rimini, B., Munari, A. (2016). Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: a review. *European Polymer Journal*, 75, 431–460.
- Giri, J., Lach, R., Le, H.H., Grellmann, W., Saiter, J.-M., Henning, S., Radusch, H.-J., Adhikari, R. (2020). Structural, thermal and mechanical properties of composites of poly(butylene adipate-co-terephthalate) with wheat straw microcrystalline cellulose. *Polymer Bulletin*, 78, 4779–4795.
- Goffin, A.-L.; Habibi, Y.; Raquez, J.-M.; Dubois, P. (2012). Polyester-Grafted Cellulose Nanowhiskers: A New Approach for Tuning the Microstructure of Immiscible Polyester Blends. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(7), 3364–3371.
- Gowman, A., Wang, T., Rodriguez-Urbe, A., Mohanty, A.K., Misra, M. (2018). Bio-poly(butylene succinate) and its composites with grape pomace: mechanical performance and thermal properties. *ACS Omega*, 3, 15205–15216.
- Gussoni, M., Castiglioni, C. (2000). Infrared intensities. Use of the CH-stretching band intensity as a tool for evaluating the acidity of hydrogen atoms in hydrocarbons. *Journal of Molecular Structure*, 521(1–3), 1–18.
- Herrera, R., Franco, L., Rodríguez-Galán, A., Puiggali, J. (2002). Characterization and degradation behavior of poly(butylene Adipate-co-terephthalate)s. *Journal of Polymer Science Part A, polymer chemistry*, 40(23), 4141–4157.
- Hoffmann, R., Morais, D.D.S., Braz, C.J.F., Haag, K., Wellen, R.M.R., Canedo, E.L., de Carvalho, L.H., Koschek, K. (2019). Impact of the natural filler babassu on the processing and properties of PBAT/PHB films. *Composites Part A*, 124, 105472.
- Hou, L., Chen, J., Liu, J., Yang, K., Zhao, T. (2024). Preparation of carbodiimide-mediated octadecylamine modified carboxyethyl cellulose microfibrils and their reinforcement of poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Cellulose*, 31, 2031–2046.
- Hu, X., Su, T., Pan, W., Li, P., Wang, Z. (2017). Difference in solid-state properties and enzymatic degradation of three kinds of poly(butylene succinate)/cellulose blends. *RSC Advances*, 7(56), 35496–35503.
- Hung, Y.-J., Chiang, M.-Y., Wang, E.-T., Wu, T.-M. (2022). Synthesis, characterization, and physical properties of maleic acid-grafted poly(butylene adipate-co-terephthalate)/cellulose nanocrystal composites. *Polymers*, 14, 2742 (1–16).

- Huang, F., Wu, X., Yu, Y., Lu, Y., Chen, Q. (2017). Acylation of cellulose nanocrystals with acids/trifluoroacetic anhydride and properties of films from esters of CNCs. *Carbohydrate Polymers*, 155, 525–534.
- Huq, T., Salmieri, S., Khan, A., Khan, R.A., Tien, C.L., Riedl, B., Fraschini, C., Bouchard, J., Uribe-Calderon, J., Kamal, M.R., Lacroix, M. (2012). Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film. *Carbohydrate Polymers*, 90, 1757–1763.
- Husgafvel, R., Vanhatalo, K., Rodriguez-Chiang, L., Linkosalmi, L., Dahl, O. (2016). Comparative global warming potential assessment of eight microcrystalline cellulose manufacturing systems. *Journal of Cleaner Production*, 126, 620–629.
- Imre, B., Pukánszky, B. (2013). Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, 49, 1215–1233.
- IFBB. (2024). Biopolymers, facts and statistics-2024: Production capacities, processing routes, feedstock, land and water use. https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/IfBB-Biopolymers-FactsAndStatistics-2024.pdf. Accessed on line the 06th June 2025.
- Jian, J., Xiangbin, Z., Xianbo, H. (2020). An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3, 19–26.
- John, M.J., Thomas S. (2008). Biofibers and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71(3), 343–364.
- Jose, J., Salam, J.A., Thomas, V. (2024). Effect of temperature and frequency on the dielectric behaviour of cellulose nanocrystals. *Industrial Crops and Products* 222, 119428.
- Ju, J., Gu, Z., Liu, X., Zhang, S., Peng, X., and Kuang, T. (2020). Fabrication of bimodal open-porous poly (butylene succinate)/cellulose nanocrystals composite scaffolds for tissue engineering application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 147, 1164–1173.
- Kanwal, A., Zhang, M., Sharaf, F., Li, C. (2022). Polymer pollution and its solutions with special emphasis on Poly(butylene adipate terephthalate (PBAT)). *Polymer Bulletin*, 79, 9303–9330.
- Kian, L.K., Jawaid, M., Ariffin, H., Alothman, O.Y. (2017). Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 103, 931–940.

- Kim, H., Shin, M.S., Jeon, H., Koo, J.M., Eom, Y., Choi, S., Shin, G., Oh, D.X., Hwang, S.Y., Park, J. (2021). Highly reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites prepared from chitosan nanowhiskers by in-situ polymerization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 173, 128–135.
- Kim, J., Bang, J., Park, S., Jung, M., Jung, S., Yun, H., Kim, J.-H. Choi, I.-G., Kwak, H.W. (2023). Enhanced barrier properties of biodegradable PBAT/acetylated lignin films. *Sustainable Materials and Technologies*, 37, e00686.
- Kim, K.-S., Yoo, J., Shim, J.-S., Ryu, Y.-I., Choi, S., Lee, J.-Y., Lee, H.M., Koo, J., Kang, S.-K. (2022). Biodegradable molybdenum/polybutylene adipate terephthalate conductive paste for flexible and stretchable transient electronics. *Advanced Materials Technology*, 7, 2001297.
- Khouaja, A., Koubaa, A., Daly, H., (2021). Dielectric properties and thermal stability of cellulose high-density polyethylene bio-based composites. *Industrial Crops and Products*, 171, 113928.
- Khouaja, A., Koubaa, A., Daly, H., (2024). Study of the dielectric and chemical properties of cellulose bio-based composites. *Industrial Crops and Products*, 214, 118493.
- Kono, H.; Oka, C., Kishimoto, R., Fujita, S. (2017). NMR characterization of cellulose acetate: mole fraction of monomers in cellulose acetate determined from carbonyl carbon resonances. *Carbohydrate Polymers*, 170, 23-32.
- Konwarh, R., Karak, N., Misra, M. (2013). Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications. *Biotechnology Advances*, 31, 421–437.
- Krasaekoopt, W., Bhandari, B. (2012). 18 - Properties and applications of different probiotic delivery systems, in *Encapsulation Technologies and Delivery Systems for Food Ingredients and Nutraceuticals*. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. pp 541-594.
- Krueger, M.C., Harms, H., Schlosser, D. (2015). Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99(21): 8857–8874.
- Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoo, N., Trada, M. (2011). A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites: Part B: Engineering*, 42 (4): 856–873.

- Kuan, C.-F., Ma, C.-C.M., Kuan, H.-C., Wu, H.-L., Liao, Y.-M. (2006). Preparation and characterization of the novel water-crosslinked cellulose reinforced poly(butylene succinate) composites. *Composite Science and Technology*, 66(13), 2231–2241.
- Lambert S., Wagner, M. (2017). Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead. *Chemical Society Reviews*, 1 – 17.
- Larguech, S., Triki, A., Ramachandran, M., Kallel, A. (2021). Dielectric properties of jute fibers reinforced poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blend matrix, *Journal of Polymer and Environment*, 29, 1240 – 1256.
- Lecoublet, M., Ragoubi, M., Leblanc, N., Koubaa, A., (2024a). Dielectric and viscoelastic properties of 3D-printed biobased materials. *Industrial Crops and Products*, 212, 118354.
- Lecoublet, M., Ragoubi, M., Leblanc, N., Koubaa, A., (2024b). Sustainable 3D-printed cellulose-based biocomposites and bio-nano-composites: Analysis of dielectric performances. *Industrial Crops and Products*, 221, 119332.
- Lendvai, L., Apostolov, A., Karger-Kocsis, J. (2017). Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 173, 566–572.
- Lenntech, (2024). [Eléments chimiques classés par électronégativité \(lenntech.fr\) https://www.lenntech.fr/francais/data-perio/electronegativite.htm](https://www.lenntech.fr/francais/data-perio/electronegativite.htm). Accessed on line the 14th May 2024.
- Li, M., Jia, Y., Shen, X., Shen, T., Tan, Z., Zhuang, W., Zhao, G., Zhu, C., Ying, H. (2021). Investigation into lignin modified PBAT/thermoplastic starch composites: Thermal, mechanical, rheological and water absorption properties. *Industrial Crops and Products*, 171, 113916.
- Li, Y.-D., Fu, Q.-Q., Wang, M., and Zeng, J.-B. (2017). Morphology, crystallization and rheological behavior in poly(butylene succinate)/cellulose nanocrystal nanocomposites fabricated by solution coagulation. *Carbohydrate Polymers*, 164, 75–82.
- Li, X., Tan, D., Xie, L., Sun, H., Sun, S., Zhong, G., Ren, P. (2018). Effect of surface property of halloysite on the crystallization behavior of PBAT. *Applied Clay Science*, 157, 218–226.
- Li, Z., Wang, C., Liu, T., Ye, X., He, M., Zhao, L., Li, H., Ren, J., Algadi, H., Li, Y., Jiang, Q., Shao, Z. (2023). Interfacial interaction enhancement between

- biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) and microcrystalline cellulose based on covalent bond for improving puncture, tearing, and enzymatic degradation properties. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6, 69 (1 – 13).
- Liang, Z., Pan, P., Zhu, B., Dong, T., Inoue, Y. (2010). Mechanical and thermal properties of poly(butylene succinate)/plant fiber biodegradable composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(6), 3559–3567.
- Lin, N., Huang, J., Chang, P.R., Feng, J. and Yu, J. (2011). Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1834–1842.
- Lin, Y.-C., Cho, J., Tompsett, G.A., Westmoreland, P.R., Huber, G.W. (2009). Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(46), 20097–20107.
- Liu, J., Tan, C.S.Y., Yu, Z., Li, N., Abell, C., Scherman, O.A. (2017). Tough supramolecular polymer networks with extreme stretchability and fast room-temperature self-healing. *Advanced Materials*, 29(22), 1605325 (1–7).
- Liu, M., Wang, Y., Chen, J., Luo, J., Fu, Q., Zhang, J. (2020). The retarded recovery of disentangled state by blending HDPE with ultra-high molecular weight Polyethylene. *Polymer*, 192, 122329 (1–8).
- Lule, Z.C., Wondu, E., Kim, J. (2021). Highly rigid, fire-resistant, and sustainable polybutylene adipate terephthalate/polybutylene succinate composites reinforced with surface-treated coffee husks. *Journal of Cleaner Production*, 315, 128095.
- Luo, Q., Shen, H., Zhou, G., Xu, X. (2023). A mini-review on the dielectric properties of cellulose and nanocellulose-based materials as electronic components. *Carbohydrate Polymers*, 303, 120449.
- Mahata, D., Karthikeyan, S., Godse, R., Gupta, V.K. (2021). Poly(butylene adipate-co-terephthalate) polyester synthesis process and product development. *Polymer Science, Series C*, 63(1), 102–111.
- Mai, H., Mutlu, R., Tawk, C., Alici, G., Sencadas, V. (2019). Ultra-stretchable MWCNT–Ecoflex piezoresistive sensors for human motion detection applications. *Composites Science and Technology* 173, 118–124.
- Manral, A., Bajpai, P.K., Ahmad, F., Joshi, R. (2021). Processing of sustainable thermoplastic based biocomposites: A comprehensive review on performance enhancement. *Journal of Cleaner Production*, 316, 128068.

- Mavai, S., Bains, A., Sridhar, K., Rashid, S., Elossaily, G.M., Ali, N., Chawla, P., Sharma, M. (2024). Formulation and application of poly lactic acid, gum, and cellulose-based ternary bioplastic for smart food packaging: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 268, 131687.
- Mazur, K.E., Jakubowska, P., Gawe, A., Kuciel, S. (2022). Mechanical, thermal and hydrodegradation behavior of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) composites with agricultural fibers as reinforcing fillers. *Sustainable Materials and Technologies*, 31, e00390.
- Medzhidova, D. (2022). Return of coal: a short visit or a long stay? *BRICS journal of economics*, 3 (4), 209 – 229.
- Merci, A., Urbano, A., Grossmann, M.V.E., Tischer, C.A., Mali, S. (2015). Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion. *Food Research International*, 73, 38–43.
- Mochane, M.J., Magagula, S.I., Sefadi, J.S., Mokhena, T.C., (2021). A review on green composites based on natural fiber-reinforced polybutylene succinate (PBS). *Polymers*, 13, 1200 (1 – 38).
- Monika, A.K.P., Bhasney, S.M., Mohan, S., Purabi, B., Vimal, K. (2018). Effect of dicumyl peroxide on a poly (lactic acid) (PLA)/poly (butylene succinate) (PBS)/functionalized chitosan based nanobiocomposite for packaging: a reactive extrusion study. *ACS Omega*, 3(10), 13298–13312.
- Monika, A.K.P., Mulchandani, N., Katiyar, V. (2019). Generalized kinetics for thermal degradation and melt rheology for poly (lactic acid)/poly(butylene succinate)/functionalized chitosan based reactive nanobiocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141, 831–842.
- Mothé, C.G., de Miranda, I.C. (2013). Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedman and Ozawa–Flynn–Wall isoconversional methods. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, 113, 497–505.
- Muthuraj, R., Misra, M., and Mohanty, A.K. (2015). Injection molded sustainable biocomposites from poly(butylene succinate) bioplastic and perennial grass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 2767–2776.
- Negi, S., Hu, A., Kumar, S. (2021). 24 - Circular bioeconomy: countries' case studies. in *Biomass, biofuels, biochemicals: circular bioeconomy – current development and future outlook*. Pandey, A., Tyagi, R.D., Varjani, S. pp 721–748.

- OCDE. (2012). Perspectives de l'environnement de l'OCDE à l'horizon 2050: les conséquences de l'inaction, Editions OCDE, http://dx.do.org/10.1787/env_outlook-2012-fr (Consulté en ligne le 22.04.2024 à 15 heures).
- OCDE. (2016). Etudes économiques de l'OCDE: Canada 2016, Editions OCDE, Paris, http://dx.do.org/10.1787/eco_surveys-can-2016-fr. (Consulté en ligne le 22.04.2024 à 14 heures).
- OCDE (2017). Examens environnementaux de l'OCDE: Canada 2017, Editions OCDE, Paris, <http://dx.do.org/10.1787/9789264283244-fr>. (Consulté en ligne le 26.03.2024 à 16 h).
- Oestreich, A.M. Tsiakas, I. (2015). Carbon emissions and stock returns: Evidence from EU emissions Trading Scheme. *Journal of banking and Finance*. 58, 294 – 308.
- Orasugh, J.T., Saha, N.R., Sarkar, G., Rana, D., Mishra, R., Mondal, D., Ghosh, S.K., Chattopadhyay, D. (2018). Synthesis of methylcellulose/cellulose nano-crystals nanocomposites: Material properties and study of sustained release of ketorolac tromethamine. *Carbohydrate Polymers*, 188, 168–180.
- Pan, H., Li, Z., Yang, J., Li, X., Ai, X., Hao, Y., Zhang, H., Dong, L. (2018). The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends. *RSC Advances*, 8, 4610.
- Pang, C., Shanks, R.A., Daver, F., (2015). Characterization of kenaf fiber composites prepared with tributyl citrate plasticized cellulose acetate. *Composites: part A*, 70, 52–58.
- Patel, R., Podczek, F. (1996). Investigation of the effect of type and source of microcrystalline cellulose on capsule filling. *International Journal of Pharmaceutics* 128, 123–127.
- Paunonen, S. (2013). Strength and barrier enhancements of cellophane and cellulose derivative films: a review. *BioResources*, 8(2), 3098-3121.
- Petchwattana, N., Sanetuntikul, J., Sriromreun, P., Narupai, B. (2017). Wood Plastic composites prepared from biodegradable poly(butylene succinate) and burma Padauk sawdust (*Pterocarpus macrocarpus*): water absorption kinetics and sunlight exposure investigations. *Journal of Bionic Engineering*, 14(4), 781–790.
- Phuong, V.T., Lazzeri, A. (2012). “Green” biocomposites based on cellulose diacetate and regenerated cellulose microfibrils: Effect of plasticizer content on morphology and mechanical properties. *Composites: Part A*, 43, 2256–2268.

- Pickering, K.L., Aruan Efendy, M.G., Le T.M. (2016). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites: Part A*, 83, 98–112.
- Piekarska, K., Sowinski, P., Piorkowska, E., Haque, Md.M.-Ul., Pracella, M. (2016). Structure and properties of hybrid PLA nanocomposites with inorganic nanofillers and cellulose fibers. *Composites: Part A*, 82, 34–41.
- Pinheiro, I.F., Ferreira, F.V., Souza, D.H.S., Gouveia, R.F., Lona, L.M.F., Morales, A.R., Mei, L.H.I. (2017). Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. *European Polymer Journal*, 97, 356–365.
- PlasticsEurope, (2023). *Plastics—the fast facts 2023*. General brochure accessed on line the 17th April 2024. URL: <https://plasticseurope.org/fr/resources/publications/> (accessed on line: 31 march 2024).
- Platnieks, O., Gaidukovs, S., Neibolts, N., Barkane, A., Gaidukova, G., and Thakur, V.K. (2020a). Poly(butylene succinate) and graphene nanoplatelet-based sustainable functional nanocomposite materials: structure-properties relationship. *Materials Today Chemistry*, 18, 100351 (1–8).
- Platnieks, O., Gaidukovs, S., Barkane, A., Sereda, A., Gaidukova, G., Grase, L., Thakur, V.K., Filipova, I., Fridrihsone, V., Skute, M., Laka, M. (2020b). Bio-based poly(butylene succinate)/microcrystalline cellulose/nanofibrillated cellulose-based sustainable polymer composites: thermo-mechanical and biodegradation studies. *Polymers*, 12(7), 1472 (2–20).
- Platnieks, O., Gaidukovs, S., Thakur, V.K., Barkane, A., Beluns, S. (2021a). Bio-based poly (butylene succinate): Recent progress, challenges and future opportunities. *European Polymer Journal* 161, 110855 (1 –24).
- Platnieks, O., Sereda, A., Gaidukovs, S., Thakur, V.K., Barkane, A., Gaidukova, G., Filipova, I., Ogurcovs, A., Fridrihsone, V. (2021b). Adding value to poly (butylene succinate) and nanofibrillated cellulose-based sustainable nanocomposites by applying masterbatch process. *Industrial Crops and Products*, 169, 113669 (1–12).
- Popa, M.S., Radu, E.R., Panaitescu, D.M., Gabor, A.R., Nicolae, C.A., Raduly, M.F., Frone, A.N. (2022). The potential of biopolyesters as plasticizers for polylactide. *Chemistry Proceedings*, 7, 14.
- Pretula, J., Slomkowski, S., Penczek, S. (2016). Polylactides - methods of synthesis and characterization. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 3–16.

- Priyadarshi, R., Roy, S., Ghosh, T., Deblina, B., Rhim, J.-W. (2022). Antimicrobial nanofillers reinforced biopolymer composite films for active food packaging applications - a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 32, e00353 (1–24).
- Quintana, R., Persenaire, O., Lemmouchi, Y., Sampson, J., Martin S., Bonnaud, L., Dubois, P. (2013). Enhancement of cellulose acetate degradation under accelerated weathering by plasticization with eco-friendly plasticizers. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1556–1562.
- Quiroga, A., Marzocchi, V., Rintoul, I. (2016). Influence of wood treatments on mechanical properties of wood-cement composites and of *Populus Euroamericana* wood fibers. *Composites part B: Engineering*, 84, 25-35.
- Rafiqah, S.A., Khalina. A., Harmaen, A.S., Tawakkal, I.A., Zaman, K., Asim, M., Nurrazi, M.N., Lee, C.H. (2021). A review on properties and application of bio-based Poly(butylene succinate). *Polymers*, 13, 1436 (1–28).
- Rahman, M., Brazel, C.S. (2004). The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science*, 29, 1223–1248.
- Ray, S.S., Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50, 962–1079.
- Reddy, R.L., Reddy, V.S., Gupta, G.A. (2013). Study of bio-plastics as green and sustainable alternative to plastics. *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, 3, 82–89.
- Reis, M.O., Olivato, J.B., Zanela, J., Yamashita, F., Grossmann, M.V.E. (2017). Influence of microcrystalline cellulose in thermoplastic starch/polyester blown films. *Polímeros* 27(2):129–135.
- Rich, R.P. (2005). Cellulose Ester Plastics (Organic), in *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*, American Cancer Society.
- Rodríguez-Ramírez, C.A., Dufresne, A., D'Accorso, N., Garcia, N.L. (2022). Alternative modification by grafting in bamboo cellulose nanofibrils: A potential option to improve compatibility and tunable surface energy in bionanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 211, 626–638.
- Rosenboom, J.G., Langer, R., Traverso, G. (2022). Bioplastics for a circular economy. *Nat. Rev. Mater.* 7, 117–137.

- Röttger, M., Domenech, T., Van der Weegen, R., Breuillac, A., Nicolaÿ, R., Leibler, L., (2017). High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science*, 356(6333), 62–65.
- Rudnik, E. (2012). Compostable polymer properties and packaging applications. *Plast Films Food Packag Mater Technol Appl*. 217–48 Elsevier Inc.
- Saeidlou, S., Huneault, M.A., Li, H., Park, C.B. (2012). Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*, 37(12): 1657–1677.
- Sang, L., Zhao, M., Liang, Q., Wei, Z. (2017). Silane-treated basalt fiber-reinforced Poly(butylene succinate) biocomposites: interfacial crystallization and tensile properties. *Polymers*, 9(12), 351–364.
- Sango, T., Koubaa, A., Ragoubi, M., Ngueho Yemele, M.C., Leblanc, N. (2023). Activities of cellulose acetate and microcrystalline cellulose on the thermal and morphomechanical performances of a biobased hybrid composite made polybutylene succinate. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126918.
- Sangroniz, A., Gonzalez, A., Martin, L., Irusta, L., Iriarte, M., Etxeberria, A. (2018). Miscibility and degradation of polymer blends based on biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 151, 25–35.
- Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L.C., Bacabac, R.G., Klein-Nulend, J. (2021). Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose*, 28, 1893–1931.
- Sellami, F., Kebiche-Senhadj, O., Marais, S., Couvrat, N., Fatyeyeva, K. (2019). Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): Efficiency, stability and selectivity. *Reactive and Functional Polymers*, 139, 120–132.
- Shamsuyeva, M., Endres, H.-J. (2021). Plastics in the context of the circular economy and sustainable plastics recycling: comprehensive review on research development, standardization and market. *Composites Part C: Open Access*, 6, 100168.
- Shi, K., Liu, Y., Hu, X., Su, T., Li, P., Wang, Z. (2018). Preparation, characterization, and biodegradation of poly(butylene succinate)/cellulose triacetate blends. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 373–380.

- Son, D., Lee, J., Kim, S.K., Hong, J., Jung, H., Shim, J.K., Kang, D. (2024). Effect of cellulose nanofiber-montmorillonite hybrid filler on the melt blending of thermoplastic starch composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 254, 127236.
- Song, J., Mi, J., Zhou, H., Wang, X., Zhang, Y. (2018). Chain extension of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and its microcellular foaming behaviors. *Polymer Degradation and Stability*. 157, 143 – 152.
- Spiridon, I., Anghel, N.C., Darie-Nita, R.N., Iwańczuk, A., Ursu, R.G., Spiridon, I.A. (2020). New composites based on starch/Ecoflex®/biomass wastes: Mechanical, thermal, morphological and antimicrobial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 156, 1435–1444.
- Stoclet, G., Seguela, R., Lefebvre, J.M., Elkoun, S., Vanmansart, C. (2010). Strain-induced molecular ordering in polylactide upon uniaxial stretching. *Macromolecules*, 43(3): 1488–1498.
- Su, S., Kopitzky, R., Tolga, S., Kabasci, S. (2019). Polylactide (PLA) and its blends with poly(butylene succinate) (PBS): a brief review. *Polymers*, 11(7), 1193 (1–21).
- Sun, L., Wu, Q., Xie, Y., Song, K., Lee, S., Wang, Q. (2016). Thermal decomposition of fire-retarded wood flour/polypropylene composites. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 123, 309–318.
- Swolfs, Y., Gorbatikh, L., Verpoest, I. (2014). Fiber hybridisation in polymer composites: A review. *Composites: Part A*, 67, 181–200.
- Youssef, A.M., El-Sayed, S.M. (2018). Bionanocomposites materials for food packaging applications: concepts and future outlook. *Carbohydrate Polymers*, 193, 19–27.
- Tambay, R. (2023). Lois et réglementations. Changements importants proposés relativement aux emballages plastiques : lacunes dans la politique canadienne zéro déchet de plastique, in *Polymères Québec : sans polymères, pas de batteries électrique* Chrétien S. polymeresquebec.com, Vol. 1, N° 2. Novembre 2023. pp 40 – 43.
- Tan, D.Q. (2020). The search for enhanced dielectric strength of polymer-based dielectrics: A focused review on polymer nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, e49379.

- Techawinyutham, L., Techawinyutham, W., Rangappa, S.M., Siengchin, S. (2024). Lignocellulose based biofiller reinforced biopolymer composites from fruit peel wastes as natural pigment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 257, 128767.
- Ten, E., Bahr, D.F., Li, B., Jiang, L., Wolcott, M.P., (2012). Effects of cellulose nanowhiskers on mechanical, dielectric, and rheological properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 2941 – 2951.
- Thakur, S., Chaudhary, J., Sharma, B., Verma, A., Tamulevicius, S., Thakur, V.K. (2018). Sustainability of bioplastics: opportunities and challenges. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 13, 68–75.
- Thompson R.C., Moore C.J., vom Saal F.S., Swan S.H. (2009). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.*, 364(1526), 2153-2166.
- Uesaka, T., Nakane, K., Maeda, S., Ogihara, T., and Ogata, N. (2000). Structure and physical properties of poly(butylene succinate)/cellulose acetate blends. *Polymer*, 41(23), 8449–8454.
- Vieira, M.G.A., Da Silva, M.A., Dos Santos, L.O., Beppu, M.M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: a review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254–263.
- Vorawongsagul, S., Pratumpong, P., Pechyen, C. (2021). Preparation and foaming behavior of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate)/cellulose fiber composite for hot cups packaging application. *Food Packaging and Shelf Life*, 27, 100608 (1 – 8).
- Wang, K., Jiao, T., Wang, Y., Li, M., Li, Q., Shen, C. (2013). The microstructures of extrusion cast biodegradable poly(butylene succinate) films investigated by X-ray diffraction. *Materials Letters* 92, 334–337.
- Wang, Z., Yao, Z., Zhou, J., He, M., Jiang, Q., Li, A., Li, S., Liu, M., Luo, S., Zhang, D. (2019a). Improvement of polylactic acid film properties through the addition of cellulose nanocrystals isolated from waste cotton cloth. *International Journal of Biological Macromolecules* 129, 878–886.
- Wang, Z., Yang, M., Cheng, Y., Liu, J., Xiao, B., Chen, S., Huang, J., Xie, Q., Wu, G., Wu, H. (2019b). Dielectric properties and thermal conductivity of epoxy composites using quantum-sized silver decorated core/shell structured alumina/polydopamine. *Composites Part A* 118 (2019) 302–311.

- Wellen, R.M.R., Canedo, E.L. (2014). On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. *Polymer Testing*, 40, 33–38.
- World BioEconomic Forum. (2023). Declaration 2023 [WWW Document]. URL www.wcbef.com/about-us/declarations/declaration-2023/ (accessed on line: 24 march .2024).
- World Economic Forum, Ellen McArthur Foundation, McKinsey & Company, (2016). The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics [WWW Document]. URL www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinkingthe-future-of-plastics (accessed on line: 31 march 2022).
- Wu C.-S. (2012). Characterization of cellulose acetate-reinforced aliphatic-aromatic copolyester composites. *Carbohydrate Polymers*, 87, 1249 – 1256.
- Wu, Y., Lv, B., Wang, S., Liu, Z., Chen, X.D., Cheng, Y. (2024). Study of molecular interaction and texture characteristics of hydrocolloid-mixed alginate microspheres: As a shell to encapsulate multiphase oil cores. *Carbohydrate Polymers*, 326, 121603.
- Xiang, L.Y., Mohammed, M.A.P., Baharuddin, A.S. (2016). Characterisation of microcrystalline cellulose from oil palm fibres for food applications. *Carbohydrate Polymers*, 148, 11–20.
- Xu, Q., Zhang, S., Zhao, Y., Wang, K., Xu, Z., Long, T., Jiang, M., Liu, P. (2024). Relationship between microstructure and dielectric/thermal management properties of biomass ramie fiber and its applications in recyclable wave-transparent composites. *Industrial Crops and Products* 222, 119628.
- Xu, Y.-H., Li, M.-F., Peng, F. (2023). Lignin micro/nanoparticles: synthesis, properties, and application to endow polyvinyl alcohol film with multi-functionality. *Chemical Engineering Journal*, 473, 145233.
- Xu, Z., Qiao, X., Sun, K. (2020). Environmental-friendly corn stover/poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites. *Materials Today Communications*. 25, 101541.
- Yu, T., Li, Y. (2014). Influence of poly(butylenes adipate-co-terephthalate) on the properties of the biodegradable composites based on ramie/poly(lactic acid). *Composites: Part A*, 58, 24–29.

- Yu, Y., Li, Y., Han, C., Xiao, L. (2019). Enhancement of the properties of biosourced poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) by the incorporation of natural orotic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 764–773.
- Zanatta, E.R., Reinehr, T.O., Awadallak, J.A., Kleinübing, S.J., dos Santos, J.B.O., Bariccatti, R.A., Arroyo, P.A., da Silva, E.A. (2016). Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 125(1), 437–445.
- Zia, K.M., Noreen, A., Zuber, M., Tabasum, S., Mujahi, M. (2016). Recent developments and future prospects on bio-based polyesters derived from renewable resources: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82, 1028–1040.
- Zeinali, R., Franco, L., del Valle, L.J., Puiggali, J. (2022). Poly(butylene succinate) matrices obtained by thermally-induced phase separation: Pore shape and orientation affect drug release. *Polymer*, 252, 124916 (1–16).
- Zha, J.-W., Zheng, M.-S., Fan, B.-H., Dang, Z.-M. (2021). Polymer-based dielectrics with high permittivity for electric energy storage: A review. *Nano Energy* 89, 106438.
- Zhai, X., Wang, W., Zhang, H., Dai, Y., Dong, H., Hou, H. (2020). Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing. *Carbohydrate Polymers*, 239, 116231.
- Zhang, J., Koubaa, A., Xing, D., Liu, W., Wang, H., Wang, X.M., Wang, Q. (2020). High-performance lignocellulose/polycarbonate biocomposites fabricated by in situ reaction: Structure and properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 138, 106068.
- Zhang, Q., Song, M., Xu, Y., Wang, W., Wang, Z., Zhang, L. (2021). Bio-based polyesters: recent progress and future prospects. *Progress in Polymer Science*, 120, 101430 (1 – 42).
- Zhang, X., Ma, P., Zhang, Y. (2016). Structure and properties of surface-acetylated cellulose nanocrystal/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. *Polymer bulletin*, 73, 2073–2085.
- Zhang, X., Shi, J., Ye, H., Dong, Y., Zhou, Q. (2018). Combined effect of cellulose nanocrystals and poly(butylene succinate) on poly(lactic acid) crystallization: the role of interfacial affinity. *Carbohydrate Polymers*, 179, 79–85.

- Zhang, X., Wang, X. (2018). Polybutylene succinate/cellulose nanocrystals: Role of phthalic anhydride in squeeze oriented bionanocomposites. *Carbohydrate polymers*, 196, 254–261.
- Zhang, Y., Cui, S., Liao, H., Zhang, Y., Zhang, Y., Wang, H. (2023). Poly(butylene succinate)/cellulose composite monofilaments with microelastic response based on interfacial bonding. *Carbohydrate Polymers*, 302, 120387.
- Zhang, Y., Yu, C., Chu, P.K., Lv, F., Zhang, C., Ji, J., Zhang, R., and Wang, H., (2012). Mechanical and thermal properties of basalt fiber reinforced poly(butylene succinate) composites. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2-3), 845–849.
- Zhao, H., Li, L., Zhang, Q., Xia, Z., Yang, E., Wang, Y., Chen, W., Meng, L., Wang, D., Li, L. (2019). Manipulation of chain entanglement and crystal networks of biodegradable poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) during film blowing through addition of chain extender: an in-situ synchrotron radiation x-ray scattering study. *Biomacromolecules*, 20(10), 3895 – 3907.
- Zhao, X., Li, K., Wang, Y., Tekinalp, H., Larsen, G., Rasmussen, D., Ginder, R., Wang, L., Gardner, D.J., Tajvidi, M., Webb, E., Ozcan, S. (2020). High-strength polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced by epoxy-modified pine fibers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, acssuschemeng. 0c03463–
- Zheng, J, Lu, J., Yang, Z., Liu, T. (2024). Fabrication of recyclable and biodegradable PBAT vitrimer via construction of highly dynamic cross-linked network. *Polymer Degradation and Stability*, 219, 110602 (1–12).
- Zheng, J., Suh, S. (2019). Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics. *Natural Climate Change*, 9, 374–378.
- Zhou, M., Fan, M., Zhao, Y., Jin, T., Fu, Q. (2016). Effect of stretching on the mechanical properties in melt-spun poly(butylene succinate)/microfibrillated cellulose (MFC) nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 140, 383–392.
- Zhou, W., Yuan, S., Chen, Y., Bao, L. (2012). Morphology and hydrogen-bond restricted crystallization of poly(butylene succinate)/cellulose diacetate blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 3124–3131.
- Zhu, Y., Romain, C., Williams, C.K. (2016). Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, 540(7633), 354–362.
- Zugenmaier, P. (2008). Crystalline cellulose and cellulose derivatives: characterization and structures. Springer–Verlag, Berlin: pp 7–20 and 207–215.