


| | |
|--------------------------------|---|
| Titre: Title: | Comportement rhéologique à l'état fondu de nanocomposites à base de nanocristaux de cellulose (CNCs) |
| Auteurs: Authors: | Quentin Beuguel, Davood Bagheriasl, Charles Bruel, Jason Robert Tavares, Pierre Carreau, & Marie-Claude Heuzey |
| Date: | 2018 |
| Type: | Article de revue / Article |
| Référence: Citation: | Beuguel, Q., Bagheriasl, D., Bruel, C., Tavares, J. R., Carreau, P., & Heuzey, M.-C. (2018). Comportement rhéologique à l'état fondu de nanocomposites à base de nanocristaux de cellulose (CNCs). <i>Rhéologie</i> (34), 10-16. http://www.legfr.fr/larevue/index.php?Page=article&Vol=0034&NumArticle=1 |

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

| | |
|---|---|
| URL de PolyPublie: PolyPublie URL: | https://publications.polymtl.ca/4180/ |
| Version: | Version finale avant publication / Accepted version Révisé par les pairs / Refereed |
| Conditions d'utilisation: Terms of Use: | Tous droits réservés / All rights reserved |

 **Document publié chez l'éditeur officiel**
Document issued by the official publisher

| | |
|---|---|
| Titre de la revue: Journal Title: | Rhéologie (no. 34) |
| Maison d'édition: Publisher: | Groupe Français de Rhéologie |
| URL officiel: Official URL: | http://www.legfr.fr/larevue/index.php?Page=article&Vol=0034&NumArticle=1 |
| Mention légale: Legal notice: | |

Comportement rhéologique à l'état fondu de nanocomposites à base de nanocristaux de cellulose (CNCs)

Quentin BEUGUEL, Davood BAGHERIASL, Charles BRUEL, Jason R. TAVARES, Pierre J. CARREAU, Marie-Claude HEUZEY

*Département Génie Chimique, CREPEC - Centre de recherche sur les systèmes polymères et composites à haute performance, Polytechnique Montréal, Montréal, QC, H3T 1J4, Canada
Email : marie-claude.heuzey@polymtl.ca*

Résumé : Les propriétés rhéologiques de suspensions de nanocristaux de cellulose (CNCs), dans le polyéthylène glycol (PEG) et le polylactide (PLA), ont été étudiées à l'état fondu. Les CNCs, obtenus par une hydrolyse à l'acide sulfurique de pulpe de bois, sont séchés par pulvérisation ou lyophilisation. L'ultrasonication a été utilisée pour disperser les CNCs en solvants favorables aux polymères respectifs. Ces suspensions sont ensuite mélangées à des solutions de PEG ou PLA. Le séchage sous vide des échantillons et leur moulage par compression permet l'obtention de nanocomposites. Ces derniers possèdent, à l'état fondu, un comportement à seuil dès une faible fraction volumique de CNCs : ~0,2 et 0,55% vol dans les matrices PEG et PLA, respectivement. Ces résultats sont caractéristiques d'un réseau de percolation et suggèrent une très bonne dispersion des CNCs dans ces matrices thermoplastiques, en accord avec les observations effectuées en microscopie électronique en transmission. L'évolution du module élastique relatif et de la viscosité complexe relative suggèrent que l'état de dispersion des CNCs est meilleur dans le PEG que dans le PLA. Ces indicateurs rhéologiques sont comparés aux prédictions thermodynamiques, liées aux paramètres de solubilité d'Hansen, pouvant être tirés du graphique de Teas des CNCs.

Mots clés : rhéologie – nanocristaux de cellulose (CNCs) – nanocomposites – polyéthylène glycol – polylactide – réseau de percolation – graphique de Teas – paramètres de solubilité d'Hansen (HSP).

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les nanocristaux de cellulose (CNCs) sont naturellement abondants et biodégradables [1]. Leur faible densité, leur grande surface spécifique ainsi que leur importante rigidité font des CNCs des candidats sérieux pour être utilisés comme agents nucléants, de texture, ou renforts mécaniques, dans des gels, émulsions et thermoplastiques [2], pour une grande variété d'applications [3]. Les CNCs sont généralement obtenus par une hydrolyse acide de la pulpe de bois [4] et séchés par pulvérisation ou par lyophilisation afin de faciliter leur stockage et leur transport [5]. Cette dernière étape cause une forte agglomération par assemblage spontané des CNCs [6], les rendant difficiles à re-disperser. Malgré un coût plus élevé que le malaxage à l'état fondu, le mélange en solution des CNCs avec un thermoplastique permet d'obtenir des nanocomposites de meilleure dispersion [7–9]. Par ailleurs, le polyéthylène glycol (PEG), polymère biocompatible et hydrosoluble pouvant être utilisé dans le domaine biomédical [10] et le polylactide (PLA), polymère bio-renouvelable, biocompatible et biodégradable [11] sont des matrices d'intérêt. Thermodynamiquement, les paramètres de solubilité d'Hansen permettent d'établir le potentiel d'interaction, et donc l'affinité, d'une

molécule avec son environnement en prenant en compte les forces de dispersion, les interactions dipôle-dipôle et hydrogènes [12]. Si les propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses de CNCs ont été largement étudiées dans la littérature [13–16], seules quelques études s'intéressent en profondeur au comportement rhéologique des nanocomposites à base de CNCs [17], souvent obtenus par malaxage à l'état fondu. À l'aide de la rhéologie, Favier *et al.* [18] sont les premiers à avoir mis en évidence une fraction volumique de percolation d'environ 1% vol pour des CNCs de tuniciers, dans un copolymère styrène butyle acrylate (ABS).

L'objectif de ce travail est de comprendre le comportement rhéologique des CNCs dans une matrice thermoplastique après mélange en solution, à la lumière de l'analyse thermodynamique en termes de paramètres de solubilité d'Hansen. Une attention particulière sera portée à l'effet de l'état de dispersion des CNCs sur les propriétés rhéologiques des systèmes. Ce travail synthétise les résultats de trois précédents travaux réalisés au laboratoire [19–21].

2. Matériaux et Méthodes

2.1 Matériaux

Les nanocristaux de cellulose (CNCs) utilisés dans cette étude sont obtenus par une hydrolyse à l'acide sulfurique de la pulpe de bois kraft, menant à un taux de 3,4 groupements sulfates demi-esters par 100 unités d'anhydroglucose, mesuré par énergie dissipative des rayons X (EDX). Les CNCs sont neutralisés à l'hydroxyde de sodium (NaOH) et fournis par CelluForce (Montréal, QC, Canada) après un séchage par pulvérisation, ou par FPInnovations (Pointe-Claire, QC, Canada) après un séchage par lyophilisation. La masse volumique des CNCs est de $\rho = 1,54 \text{ g.cm}^{-3}$. Un polyéthylène glycol (PEG, 20 000) et un polylactide (PLA, Ingeo Biopolymer 3251D), fournis par Sigma Aldrich (Oakville, ON, Canada) et Nature Works (Minnetonka, MN, USA), respectivement, sont utilisés pour cette étude. Leur masse molaire en nombre est de $M_n \sim 20\,000$ et $\sim 35\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, leur température de fusion est de $T_f \sim 65$ et $160 \text{ }^\circ\text{C}$ et leur masse volumique est de $\rho = 1,14$ et $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivement. Les CNCs séchés par pulvérisation ou par lyophilisation sont utilisés avec le PEG ou le PLA, respectivement. Le N,N-diméthylformamide (DMF), anhydre à 99,8%, est fourni par Sigma Aldrich.

2.2 Élaboration des échantillons

Premièrement, les CNCs sont re-dispersés dans de l'eau déionisée ou du DMF à l'aide d'ultrasons. Les concentrations des suspensions de CNC sont de 3,3% vol dans l'eau et varient de 0,1 à 1,2% vol dans le DMF (selon la fraction volumique finale souhaitée dans le composite). Deux méthodes d'ultrasonication ont été utilisées, soit : i) à l'aide d'une sonde à ultrasons délivrant une puissance de $P = 50 \text{ W}$ et une énergie $E = 10\,000 \text{ J/g}_{\text{CNC}}$ pour les suspensions dans l'eau ou ii) à l'aide d'un bain à ultrasons d'une puissance $P = 100 \text{ W}$ pendant 2 heures pour les suspensions dans le DMF. D'après les données de la littérature [16,22], ces traitements semblent suffisants pour maximiser l'état de dispersion des CNCs dans leur solvant respectif. Ensuite, les suspensions de CNCs sont mélangées en solution à $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant $t = 30 \text{ min}$ pour le PEG (dans l'eau) et à $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant $t = 150 \text{ min}$ pour le PLA (dans le DMF). Les échantillons sont ensuite séchés sous vide à une température de $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant $t = 48 \text{ h}$ pour les composites PEG/CNC et à $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant $t = 36 \text{ h}$ pour les composites PLA/CNC. Il est à noter que si les suspensions de CNC dans l'eau sont

particulièrement stables pendant plusieurs jours, celles dans le DMF blanchissent (légère ré-agglomération) au bout de quelques minutes, puis sédimentent après plusieurs dizaines d'heures. L'ajout immédiat du polymère (PEG ou PLA) en solution permet vraisemblablement de maintenir l'état de dispersion des CNCs en augmentant la viscosité de la suspension, puis en gélifiant la structure [20], avant évaporation complète du solvant. La présence de quelques petites bulles au mouvement lent lors de l'étape de séchage sous vide pourrait également faciliter le maintien de la bonne dispersion des CNCs. Enfin, les échantillons sont mis en forme par compression à l'aide d'une presse hydraulique à $T = 80$ et $175 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant $t = 10 \text{ min}$, pour les composites PEG/CNC et PLA/CNC, respectivement. La fraction volumique de CNCs ϕ varie de 0 à 5,3% vol.

2.3. Techniques de caractérisation

Des tests de sédimentation des CNCs dans 27 différents solvants ont été menés afin de déterminer les paramètres de solubilité d'Hansen [12]. Quatre critères qualitatifs de dispersion ont été utilisés pour décrire l'état de dispersion des CNCs dans ces solvants, soit : bonne, partielle, faible et non-dispersée. Le graphique de Teas [23] représente, en pourcentages, les fractions des paramètres de solubilité d'Hansen avec f_d , f_p , et f_h résultant respectivement des forces de dispersion, des interactions dipôle-dipôle et des interactions hydrogènes. À l'échelle nanométrique, la structure des nanocomposites a été examinée à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) Jeol JEM 2100F opérant à 200 kV. Du fait de leur caractère friable les systèmes à base de PEG ont été observés directement après séchage de la suspension aqueuse de PEG/CNC sur la grille MET alors que les systèmes à base de PLA ont été découpés en coupes ultrafines d'épaisseur $e = 50$ à 80 nm à une température $T = -100 \text{ }^\circ\text{C}$, à l'aide d'un ultracryomicrotome. Les propriétés viscoélastiques des nanocomposites ont été mesurées à l'état fondu ($T = 80$ et $170 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les systèmes à base de PEG et de PLA, respectivement), à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée MCR301 et d'une géométrie plan-plan (PEG/CNC) ou cône-plan (PLA/CNC) de 25 mm de diamètre. Plus précisément, des balayages en pulsation dans le domaine linéaire ont été réalisés.

3. Résultats et discussion

3.1 Analyse thermodynamique

La Figure 1 présente le graphique de Teas des CNCs et notamment la position respective des solvants et polymères utilisés dans cette étude. Alors que la cellulose amorphe possède exclusivement un caractère hydrophile [24], les CNCs, de par leur arrangement et leur structure cristalline [25], possèdent un caractère amphiphile [26] qui se traduit par une affinité pour les solvants et matrices ayant des paramètres de $20\% < f_h < 50\%$; $20\% < f_p < 40\%$ et $30\% < f_d < 70\%$. Par ailleurs, la Figure 1 montre que l'affinité des CNCs pour l'eau est meilleure que celle pour le DMF alors que le PEG et PLA se situent tous les deux globalement dans la zone correspondant aux milieux de dispersion ayant une faible (voire partielle) affinité avec les CNCs.

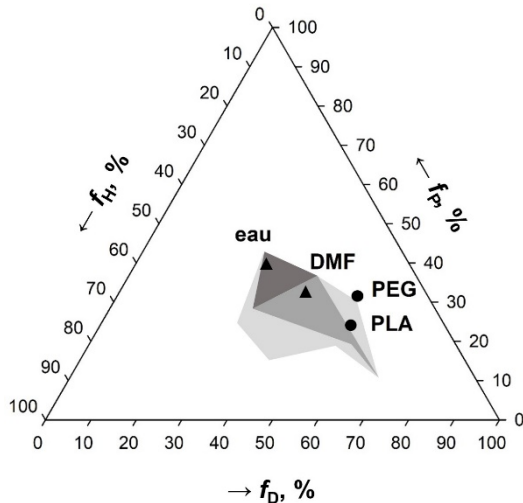


Figure 1. Graphique de Teas des CNCs. Les aires sont associées aux critères de dispersion qualitatifs (bonne : gris foncé, partielle : gris clair, faible : gris très clair et non dispersée : blanc).

3.2 Caractérisation structurale

La Figure 2 présente un cliché MET des nanocomposites PEG/CNC avec $\phi = 0,2\%$ vol (a) et PLA/CNC avec $\phi = 3,3\%$ vol (b).

Les CNCs sont finement dispersés à l'échelle nanométrique dans les deux matrices PEG et PLA. On note toutefois qu'un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) pour les composites PLA/CNC [19] montre la présence d'une faible quantité d'agglomérats de dimension de l'ordre du micron. Les CNCs forment un réseau de percolation apparent dans le PEG dès 0,2% vol (Figure 2.a) alors que celui-ci est moins évident dans le PLA, même à 3,3% vol (Figure 2.b).

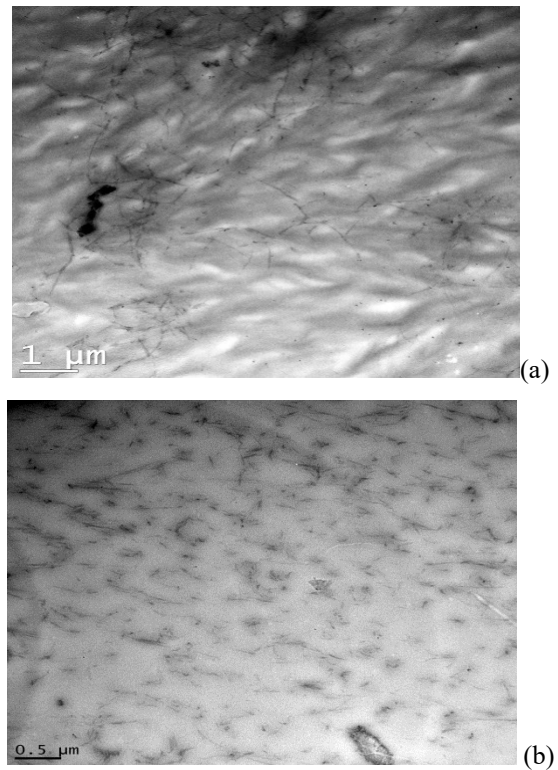


Figure 2. Cliché MET des nanocomposites PEG/0,2% vol CNC (a) et PLA/3,3% vol CNC (b).

3.3 Caractérisation rhéologique

La Figure 3 présente l'évolution du module élastique G' (a et c) et de la viscosité complexe η^* (b et d) en fonction de la pulsation ω pour les nanocomposites PEG/CNC (a et b) et PLA/CNC (c et d), à l'état fondu, dans le domaine linéaire. Le comportement des matrices PEG et PLA est quasiment newtonien sur l'ensemble de la gamme de pulsations étudiée, caractérisé respectivement par une viscosité newtonienne $\eta_0^* \sim 23$ et 210 Pa.s (Figures 3.b et d) et une fonction quadratique du module élastique G' en fonction de la pulsation (Figures 3.a et b). Par ailleurs, un seuil d'écoulement, attribué à la formation d'un réseau de percolation entre les CNCs, est clairement visible à partir d'une faible fraction volumique ϕ de CNCs de 0,2 et 0,8% vol, respectivement dans le PEG et le PLA, couplé à l'apparition d'un module élastique plateau G'_0 . Les valeurs de ce module élastique plateau G'_0 augmente d'environ 3 décades (Figure 3.a) et 2 décades (Figure 3.c) pour ϕ variant de $\sim 0,8$ à $\sim 5\%$ vol.

La Figure 4 rapporte l'évolution du module élastique relatif G'_r et de la viscosité relative η_r^* , respectivement rapports entre le module élastique G' ou la viscosité complexe η^* du composite et

celui ou celle de leur matrice à $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ (en assumant un comportement newtonien des matrices aux basses pulsations), en fonction de la fraction volumique de CNCs, ϕ . Pour les concentrations présentant un seuil d'écoulement apparent, les données sont décrites par des lois de puissance modifiées faisant intervenir la fraction volumique de percolation $\phi_{c,G'}$ ou ϕ_{c,η^*} [27] :

$$G'_r \propto (\phi - \phi_{c,G'})^{\beta_{G'}}$$
 (1)

$$\eta^*_r \propto (\phi - \phi_{c,\eta^*})^{\beta_{\eta^*}}$$
 (2)

avec $\beta_{G'}$ et β_{η^*} les exposants critiques des lois de puissance reliés à la structure du réseau de percolation. Les valeurs $\phi_{c,G'}$, ϕ_{c,η^*} , $\beta_{G'}$ et β_{η^*} sont listées dans le Tableau 1 pour les deux nanocomposites.

Les valeurs de module élastique relatif G'_r et de viscosité relative η^*_r (relevées à $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$) sont considérablement plus importantes pour les systèmes à base de PEG que de PLA. Ce résultat est en accord avec le meilleur état de dispersion des CNCs observé en MET (Figure 2), mais pourrait également traduire partiellement une meilleure affinité de la matrice avec les CNCs [28]. Cependant, d'après les caractéristiques thermodynamiques similaires des polymères (Figure 1), l'état de dispersion des CNCs dans les nanocomposites semble être le facteur principal impactant les écarts de valeurs de G'_r et η^*_r . Usuellement, G'_r et η^*_r augmentent avec ϕ . Cette croissance est plus marquée pour les systèmes PEG/CNC que pour ceux PLA/CNC, caractérisée par une augmentation s'étalant sur 10 et 6 décades pour G'_r (Figure 4.a), et 6 et 3 décades pour η^*_r , (Figure 4.b), respectivement. À partir des ajustements réalisés par les lois de puissance (Equations 1 et 2), une fraction volumique de percolation de $\sim 0,0004$ (0,04% vol) pour les nanocomposites PEG/CNC et de $\sim 0,005$ (0,5% vol), même si l'incertitude liée à l'extrapolation de ces fractions $\phi_{c,G'}$ et ϕ_{c,η^*} est de l'ordre du millième (dixième de % vol) (Tableau 1). D'autre part, des coefficients $\beta_{G'}$ et β_{η^*} de l'ordre de $\sim 2,4$ et $1,8$ sont obtenus pour les nanocomposites PEG/CNC et PLA/CNC, respectivement. Ces deux derniers résultats suggèrent également le meilleur état de dispersion des CNCs dans la matrice PEG [28].

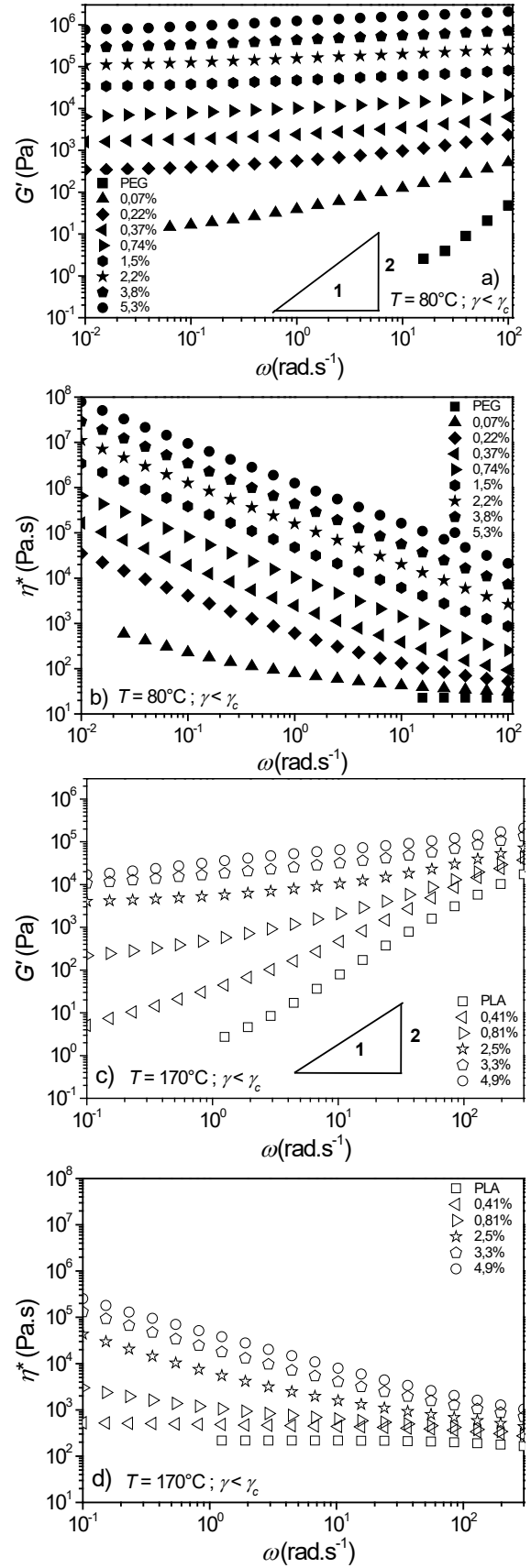


Figure 3. Module élastique G' (a et c) et viscosité complexe η^* (b et d) en fonction de la pulsation ω pour les nanocomposites PEG/CNC (a et b, points pleins) et PLA/CNC (c et d, points creux).

Également, la fraction volumique de percolation, largement plus faible que celle obtenue dans les travaux de Kamal et Khoshkava [29] pour des composites PLA/CNC (3,4% vol), traduit un meilleur état de dispersion. Cependant, les exposants de lois de puissance relevés dans cette étude pour G'_r sont plus faibles que celui de 3,4 reporté par Kamal et Khoshkava [29], suggérant peut-être un changement d'échelle de la structure du réseau de percolation, de nanométrique vers micrométrique, comme envisagé dans le cas de systèmes à base d'argile lamellaire [30]. Enfin, il est important de noter que les valeurs de fraction volumique de percolation et d'exposants critiques des lois de puissance, associés au module élastique relatif G'_r , et à la viscosité complexe relative η^*_r (considérant les contributions des modules élastiques G' et visqueux G''), doivent être discutés avec précaution, bien que du même ordre de grandeur pour un système considéré.

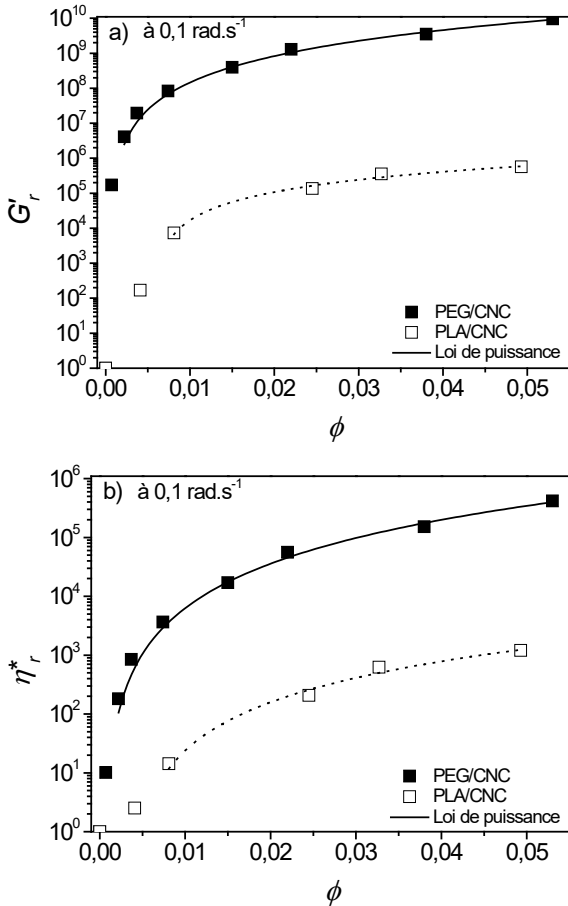


Figure 4. Module élastique relatif G'_r (a) et viscosité complexe relative η^*_r (b) à 0,1 rad.s⁻¹ en fonction de la fraction volumique de CNC ϕ pour les nanocomposites PEG/CNC (points pleins) et PLA/CNC (points creux).

Tableau 1. Valeurs des paramètres des lois de puissance pour les nanocomposites PEG/CNC et PLA/CNC

| | PEG/CNC | PLA/CNC |
|-------------------|---------|---------|
| $\phi_{c,G'}$ | 0,0004 | 0,0059 |
| $\beta_{G'}$ | 2,4 | 1,5 |
| ϕ_{c,η^*} | 0,0004 | 0,0036 |
| β_{η^*} | 2,4 | 2,0 |

Au bilan, les CNCs sont mieux dispersés dans les nanocomposites à matrice PEG, comme l'attestent les propriétés structurales (Figure 2) et viscoélastiques (Figures 3 et 4) des différents systèmes. Au vu de la compatibilité semblable des CNCs avec les matrices PEG et PLA (Figure 1), la meilleure dispersion finale des CNCs dans le PEG peut probablement être attribuée à l'état de dispersion initial atteint par les CNCs dans l'eau (comparé à dans le DMF). Ainsi, l'affinité plus importante des CNCs avec l'eau semble être le facteur gouvernant cette meilleure dispersion. Cependant, la dispersion des CNCs séchés par lyophilisation (utilisés dans le cas du PLA) pourrait également être plus difficile à achever à l'aide d'un bain à ultrasons (comparée à la dispersion de CNCs séchés par pulvérisation (utilisés dans le cas du PEG), effectuée à l'aide d'une sonde) [16]. Les températures élevées appliquées aux nanocomposites PLA/CNC pourraient également dégrader ou modifier la cristallinité des CNCs et nuancer ces interprétations [31].

4. Conclusion

Cette étude a mis en évidence le fort potentiel de renfort des CNCs, avec un réseau de percolation apparaissant clairement dès une fraction volumique de 0,2 et 0,55% vol dans le PEG et le PLA, respectivement. Le meilleur état de dispersion observé dans le cas du PEG induit principalement des augmentations du module élastique relatif et de la viscosité relative beaucoup plus importantes, attribuées à la plus forte contribution élastique du réseau de percolation formé par les CNCs mieux dispersés. Ce résultat semble principalement relié à la compatibilité des CNCs avec leur solvant lors de l'étape d'ultrasonication et de mélange en solution, plutôt qu'à leur affinité avec la matrice PEG ou PLA, aux propriétés thermodynamiques relativement similaires.

5. Remerciements

Les auteurs remercient les sociétés FPInnovations et Cellulforce pour leur soutien matériel et

financier, ainsi que le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) du Canada et le Pôle de Recherche Innovation Matériaux Avancés (PRIMA) du Québec. Cet article fait suite à des communications orales de ces résultats aux congrès de l'Annual European Rheology Conference (AERC) en 2017 (Copenhague) et 2018 (Sorrento) et les auteurs souhaitent remercier le Groupe Français de Rhéologie (GFR) pour la participation à leur financement dans le cadre de ses bourses de congrès.

6. Références

- [1] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, *Chemical Reviews*, 110, 3479–3500 (2010).
- [2] M. Mariano, N. El Kissi, A. Dufresne, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 52, 791–806 (2014).
- [3] W.Y. Hamad, *Cellulose Nanocrystals*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK (2017).
- [4] L. Brinchi, F. Cotana, E. Fortunati, J.M. Kenny, *Carbohydrate Polymers*, 94, 154–169 (2013).
- [5] S. Beck, J. Bouchard, R. Berry, *Biomacromolecules*, 13, 1486–1494 (2012).
- [6] V. Khoshkava and M.R. Kamal, *Powder Technology*, 261, 288–298 (2014).
- [7] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, A. Dufresne, *Polymer*, 45, 4149–4157 (2004).
- [8] M. Roohani, Y. Habibi, N.M. Belgacem, G. Ebrahim, A.N. Karimi, A. Dufresne, *European Polymer Journal*, 44, 2489–2498 (2008).
- [9] X. Xu, H. Wang, L. Jiang, X. Wang, S. a Payne, J.Y. Zhu, R. Li, *Macromolecules*, 47, 3409–3416 (2014).
- [10] J.M. Harris, *Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*, J.M. Harris, Springer US, Boston, MA, USA (1992).
- [11] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, *Advanced Materials*, 12, 1841–1846 (2000).
- [12] C.M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA (2007).
- [13] M. Bercea and P. Navard, *Macromolecules*, 33, 6011–6016 (2000).
- [14] Y. Boluk, R. Lahiji, L. Zhao, M.T. McDermott, *Colloids Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspect*, 377, 297–303 (2011).
- [15] S. Shafiei-Sabet, W.Y. Hamad, S.G. Hatzikiriakos, *Langmuir*, 28, 17124–17133 (2012).
- [16] Q. Beuguel, J.R. Tavares, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, *Journal of Colloid and Interface Science*, 516, 23–33 (2018).
- [17] Y.C. Ching, M. Ershad Ali, L.C. Abdullah, K.W. Choo, Y.C. Kuan, S.J. Julaihi, C.H. Chuah, N.-S. Liou, *Cellulose*, 23, 1011–1030 (2016).
- [18] V. Favier, H. Chanzy, J.Y. Cavaille, *Macromolecules*, 28, 6365–6367 (1995).
- [19] D. Bagheriasl, P.J. Carreau, B. Riedl, C. Dubois, W.Y. Hamad, *Cellulose*, 23, 1885–1897 (2016).
- [20] Q. Beuguel, J.R. Tavares, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, *Journal of Rheology*, 62, 607–618 (2018).
- [21] C. Bruel, Q. Beuguel, J.R. Tavares, P.J. Carreau, M.-C. Heuzey, *The Journal of Science and Technology for Forest Products and Processes*, 7, 13–23 (2018).
- [22] Q. Shi, C. Zhou, Y. Yue, W. Guo, Y. Wu, Q. Wu, *Carbohydrate Polymers*, 90, 301–308 (2012).
- [23] J.P. Teas, *Journal of Paint Technology*, 40, 19–25 (1968).
- [24] C.M. Hansen, *Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development*, 8, 2–11 (1969).
- [25] S.Y. Ding and M.E. Himmel, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 54, 597–606 (2006).
- [26] C. Bruel, J.R. Tavares, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, *Carbohydrate Polymers*, 205, 184–191 (2019).
- [27] G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, Z. Wang, *Polymer*, 47, 480–488 (2006).
- [28] J.C. Majesté, *Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites: Theory, Practice, and New Challenges*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ, USA (2016).
- [29] M.R. Kamal and V. Khoshkava, *Carbohydrate Polymers*, 123, 105–114 (2015).
- [30] Q. Beuguel, J. Ville, J. Crepin-Leblond, P. Mederic, T. Aubry, *Polymer*, 62, 109–117 (2015).
- [31] P. Lu and Y.-L. Hsieh, *Carbohydrate Polymers*, 82, 329–336 (2010).

Rheological behavior of cellulose nanocrystals (CNCs) in molten polymers

The rheological properties of cellulose nanocrystals (CNCs) suspensions in molten polyethylene glycol (PEG) and polylactic acid (PLA) were investigated. The CNCs were obtained from sulfuric acid hydrolysis of wood pulp and were supplied after a spray- or freeze-drying process. Ultrasonication was used to achieve the CNC dispersion in solution and the suspensions were subsequently mixed with PEG and PLA, with a corresponding good solvent. The samples were subsequently dried under vacuum and molded by compression. In the molten

state, the PEG/CNC nanocomposites exhibited a yield behavior and a percolation network from a low volume fraction of $\sim 0.2\text{vol } \%$ and $0.55\text{vol } \%$ in PEG and PLA, respectively. This suggests a very good dispersion of CNCs in these thermoplastic matrices, in agreement with transmission electron microscopy observations. A comparison of the relative elastic modulus and viscosity suggest a better dispersion state of CNCs in PEG. These rheological indices were compared to the thermodynamic predictions based on the Hansen solubility parameters, that may be drawn from the Teas graph of CNCs.