



# مقایسه مدول الاستیک حاصل از نانوسختی سنجی با میکروسکوپ نیروی اتمی و آزمون کشش نانوکامپوزیت‌های نانوسلولز/پلی لاکتیک اسید

ربیع بهروز<sup>1\*</sup>، سمیه قاسمی<sup>2</sup>، رضا شهبازیان یسار<sup>3</sup>، اسماعیل قاسمی<sup>4</sup>

- 1- دانشیار، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
  - 2- دانشجوی دکتری، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
  - 3- دانشیار، دانشکده مکانیک، دانشگاه فنی میثیگان، آمریکا
  - 4- استاد، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران
- \* نور، صندوق پستی 356-46414، rabi.behrooz@modares.ac.ir

## اطلاعات مقاله

## چکیده

مقاله پژوهشی کامل  
دریافت: 07 مرداد 1394  
پذیرش: 11 شهریور 1394  
ارائه در سایت: 14 مهر 1394  
کلید واژگان:

مستریچ

نانوکامپوزیت

آزمون کشش

آزمون نانوسختی سنجی

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

در این تحقیق، مدول الاستیک نانوکامپوزیت‌های نانوسلولز/پلی لاکتیک اسید به دست آمده توسط دو روش آزمون کشش استاندارد (ASTM) و آزمون نانوسختی سنجی با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفت. نانوسلولز به کار رفته، با استفاده از روش مکانیکی از الیاف لبتتر پنبه تهیه گردید و به نسبت وزنی 3 و 5% به دو روش افزودن مستقیم و تکنیک مستریچ مورد استفاده قرار گرفت. سپس ویژگی‌های کششی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با استفاده از مستریچ و بدون آن، مطالعه گردید. نتایج آزمون کشش نشان داد که استفاده از مستریچ، سبب بهبود مدول کششی، استحکام کششی و کرنش در شکست خواهد شد. همچنین افزایش نانوسلولز از 3 به 5% در نانوکامپوزیت‌های حاوی مستریچ، سبب افزایش استحکام کششی و کرنش در شکست گردید. اما افزایش نانوسلولز در نانوکامپوزیت‌های بدون استفاده از مستریچ، تأثیر معنی‌داری روی بهبود این ویژگی‌ها نداشته است. نتایج آزمون نانوسختی سنجی با میکروسکوپ نیروی اتمی نیز روند مشابه آزمون کشش را نشان دادند که بر این اساس، استفاده از مستریچ در نانوکامپوزیت‌ها سبب افزایش مدول الاستیک گردیده است. سپس نتایج مربوط به این دو آزمون مورد مقایسه قرار گرفت و نتایج نشان داد که مدول به دست آمده از آزمون کشش استاندارد در مقایسه با نانوسختی سنجی، مقادیر کمتری را دارا هستند.

## The comparison of nanocellulose/PLA nanocomposites elastic modulus obtained by nanoindentation and tensile test

Rabi Behrooz<sup>1\*</sup>, Somayeh Ghasemi<sup>1</sup>, Reza Shahbazian Yassar<sup>2</sup>, Ismaeil Ghasemi<sup>3</sup>

- 1- Wood and Paper Science Department, Tabiat Modares University, Tehran, Iran
  - 2- Department of Mechanical Engineering, Michigan Tech. University, Houghton, USA
  - 3- Iranian Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran
- \* P.O.B. 356-46414, Noor, Iran, Rabi.behrooz@modares.ac.ir

## ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper  
Received 29 July 2015  
Accepted 02 September 2015  
Available Online 06 October 2015

**Keywords:**  
Masterbatch  
Nanocomposite  
Tensile test  
nanoindentation test  
Atomic Force Microscopy (AFM)

## ABSTRACT

In this paper, the elastic modulus of nanocellulose/PLA nanocomposites obtained by the two methods including nanoindentation and tensile tests were analyzed. Nanocellulose was extracted by Mechanical method from linter pulp fiber. Amount of usage of nanocellulose was 3 and 5% wt, and masterbatch technique was used for improving nanoparticles distribution in polymer matrix. Then the mechanical properties of nanocomposites with and without this technique were studied. Tensile test was performed in accordance with the standard method, and the atomic force microscope in peak force tapping mode was used for nanoindentation. Tensile test results showed that the use of masterbatch improves tensile modulus, tensile strength and strain at break. Also, by increasing nanocellulose percentage from 3 to 5% in nanocomposite with master batch, the tensile strength and strain at break increased. But this increase had no significant effect on tensile properties of nanocomposite without masterbatch. A similar trend of strength test results was observed in nanoindentation results. Based on this result, use of masterbatch in nanocomposite caused the increase in elastic modulus. The results of these two analyses were compared and tensile test showed lower modulus value than nanoindentation.

## 1- مقدمه

است و امروزه به دلیل آن که می‌تواند از منابع تجدیدپذیر تولید شود، مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. این پلیمر در مقایسه با پلی استایرن و پلی پلی لاکتیک اسید پلیمری ترموپلاستیک، زیست تخریب‌پذیر و قابل بازیافت

Please cite this article using:

R. Behrooz, S. Ghasemi, R. Shahbazian Yassar, I. Ghasemi, The comparison of nanocellulose/PLA nanocomposites elastic modulus obtained by nanoindentation and tensile test, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 11, pp. 81-87, 2015 (In Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

همچنین با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی، تهیه تصویر منطقه فرو رفته<sup>7</sup> بعد از حذف بار ممکن خواهد شد و این ویژگی، عدم اطمینان در محاسبه منطقه تماس را کاهش خواهد داد [21،23].

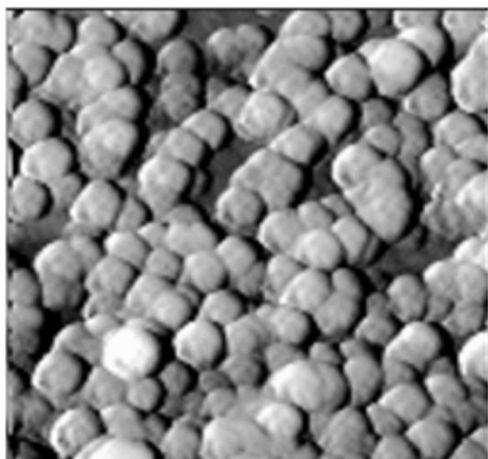
الیور و فار [24] در زمینه استفاده از سختی سنج پیشگام بودند. آن‌ها از فرو رونده در اندازه ماکرو استفاده نمودند و مدول الاستیک مواد مختلف با سختی متفاوت از جمله آلومینیوم، یاقوت و کوارتز را محاسبه نمودند. آن‌ها در محاسباتشان از مدل هرتز برای توصیف تماس بین دو محیط الاستیک استفاده نمودند. ولندینگهام و مک‌نایت [25] میکرو فرورونده را با میکروسکوپ نیروی اتمی جایگزین نمودند و مدول الاستیک پلی اورتان را به اندازه‌گیری نمودند. لین و همکاران [26] روش استفاده از مدل هرتز را، که تماس بین دو محیط الاستیک بدون چسبندگی را توصیف می‌کند، بهبود دادند. پاکزاد و همکاران [21] به بررسی مدول الاستیک فیلم‌های نانوکامپوزیت نانوسلولز/پلی وینیل الکل با استفاده از نانوسختی سنجی توسط میکروسکوپ نیروی اتمی پرداختند و سپس نتایج به دست آمده را با مدول به دست آمده از آزمون کشش مورد مقایسه قرار دادند.

هدف این تحقیق، مقایسه بین ویژگی نانومکانیکی و ویژگی در حد ماکرو کامپوزیت‌های نانوسلولز/پلی لاکتیک اسید بوده است. به منظور تعیین ویژگی نانومکانیکی سطح نانوکامپوزیت‌ها، از نانوسختی سنجی توسط میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده گردید. آزمون کشش نیز طبق استاندارد روی نمونه‌های نانوکامپوزیت انجام گرفت. همچنین تاثیر استفاده از مسترچ روی ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های نانوسلولز/پلی لاکتیک اسید بررسی گردید.

## 2- آزمایش

### 2-1- مواد

پلی‌لاکتیک اسید به عنوان بستر پلیمری به صورت گرانول از شرکت نیچر پلاست (فرانسه) تهیه شد. پلیمر تهیه شده دارای دانسیته  $1/25 \text{ g/cm}^3$ ، درجه حرارت شیشه‌ای  $65^\circ\text{C}$  و نقطه ذوب  $157^\circ\text{C}$  بوده است. به‌منظور استخراج نانوفیبریل سلولز، از خمیر حل شونده لینتر (محصول شرکت لینتر پاک بهشهر)، با میزان سلولز 98 درصد استفاده گردید. نانوسلولز به روش مکانیکی، با استفاده از پالایشگر<sup>8</sup> و آسیاب تهیه شد. شکل 1 تصویر میکروسکوپی تهیه شده از نانوسلولز توسط میکروسکوپ نیروی اتمی را نشان می‌دهد.



**Fig.1** Atomic Force Microscopy image of nanocellulose extracted from Linter (size:  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ )

شکل 1 تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از نانوسلولز استخراج شده از لینتر پنبه ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ )

7- Indented  
8- PFI mill

اتیلن ترفتالات ویژگی‌های مکانیکی مطلوبی دارد. عموماً پلی‌لاکتیک اسید از پلیمریزاسیون<sup>1</sup> حلقه باز منومر لاکتید به‌دست می‌آید. لاکتید نیز از اسید لاکتیک حاصل از تخمیر نشاسته ذرت و نیشکر به‌دست می‌آید [1-3]. در حال حاضر پلی‌لاکتیک اسید در کاربردهایی نظیر بسته‌بندی‌های یک بار مصرف تولید شده با تکنیک‌های شکل‌دهی حرارتی، تزریق و اکستروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگرچه مصرف و حجم فروش پلی‌لاکتیک اسید در دهه‌های اخیر افزایش یافته است، اما سفتی و تردی این ماده و همچنین عدم ثبات فرایندی آن (کاهش ویسکوزیته مذاب) که محدود کننده قابلیت فراوری از طریق قالب‌دهی دمشی یا فوم کردن است، مانع اصلی در توسعه و تجاری شدن آن‌هاست [3-6]. علاوه بر این، جذب رطوبت در طی فراورش، هیدرولیز پلی‌لاکتیک اسید را تشدید کرده و روی ویژگی‌های ذوب آن تأثیرگذار است. براین اساس، موضوع بسیاری از تحقیقات جدید، توسعه روش‌هایی برای ارتقاء ویژگی‌های پلی‌لاکتیک اسید می‌باشد [7]. روش‌های متعددی از جمله: همبستارشی با منومرهای ساختاری متفاوت، ترکیب کردن با دیگر پلیمرها، افزودن نرم کننده‌ها برای بهبود ویژگی‌های این پلیمر گزارش شده است [8-10]. به‌علاوه، روش دیگری که در سال‌های اخیر به‌طور گسترده‌ای توسعه یافته است افزودن تقویت کننده یا پرکننده در ابعاد نانو مانند نانوسلولز به این پلیمر زیستی است [11-13].

نانو سلولز به دلیل ویژگی‌های ذاتی جالب توجه از جمله سطح ویژه زیاد، مرفولوژی منحصر به فرد (نسبت طول به قطر زیاد)، دانسیته کم، مقاومت مکانیکی زیاد، فراوانی منابع، قابلیت تجدیدپذیری و زیست تخریب‌پذیر بودن مورد توجه زیادی قرار گرفته است [14]. یکی از معایب استفاده از نانو سلولزها، توزیع مناسب آن در ماتریس پلیمری است که استفاده از درصدهای بیشتر نانوسلولزها را محدود می‌نماید. استفاده از میزان بالایی از نانوسلولز سبب بهم چسبیدن و توزیع نامناسب نانو ذرات در ماتریس پلیمری می‌گردد و این خود سبب جدا شدن دو فاز تقویت کننده و پلیمری گشته و در نتیجه سبب کاهش مقاومت مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها می‌گردد [15،13].

در این ارتباط، طی سال‌های اخیر تکنیک استفاده از مسترچ<sup>2</sup> توانسته است نتایج خوبی ارائه دهد. استفاده از این تکنیک می‌تواند به توزیع مناسب و کارای نانو ذرات در ماتریس پلیمری کمک کند [16،17]. به‌طور مثال پراشانتا و همکاران [16] نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی/پلی پروپیلن را با استفاده از مسترچ نانولوله‌های کربنی/پلی پروپیلن به‌وسیله فرایند اکستروژن آماده‌سازی نمودند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که آماده‌سازی نانو کامپوزیت‌ها با استفاده از این روش، یک روش مطلوب برای به‌دست آمدن توزیع مناسب نانولوله‌ها بوده است.

ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های پلیمری به‌طور گسترده‌ای با استفاده از آزمون کشش [18،19] و نانوسختی سنجی<sup>3</sup> با میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>4</sup> [20،21] مورد بررسی قرار گرفته‌اند. عمق زیاد و توانایی تحلیل نیرو در میکروسکوپ نیروی اتمی، که در هیچ ابزار دیگری قابل دسترس نیست، آن را ابزار قدرتمندی به منظور بررسی نانوسختی سنجی در کامپوزیت‌ها ساخته است [20،21]. یکی از مهم‌ترین مزایای استفاده از این نوع میکروسکوپ، به جای نانوسختی‌سنج‌های معمول و متعارف این است که می‌توان با استفاده از پایه‌های<sup>5</sup> با ثابت فنری متفاوت، گستره وسیع‌تری از بار<sup>6</sup> را اعمال نمود [22].

1- Polymerization  
2- Masterbatch  
3- Nanoindentation  
4- Atomic Force Microscopy (AFM)  
5- Cantilever  
6- Load

## 2-2- ساخت مستریج

در ساخت این نانوجندسازه از تکنیک مستریج به منظور توزیع مناسب نانوسلولز در ماده زمینه پلیمری استفاده گردید. بدین منظور، پلی لاکتیک اسید و نانو سلولز هر یک به مقدار ذکر شده در جدول 1، در میکسر داخلی و در دمای  $165^{\circ}\text{C}$  و سرعت ماردون 80 rpm ترکیب شدند. ابتدا پلی لاکتیک اسید به مدت 10 دقیقه در دمای 165 درجه سانتی‌گراد حرارت داده شده و ذوب گردید و پس از 1 دقیقه، نانوسلولز در دو سطح 3 و 5 درصد وزنی اضافه شد و واکنش تا 3 دقیقه ادامه یافت. سپس مستریج به دست آمده آسیاب گردید و به منظور ساخت نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

## 2-3- ساخت نانوکامپوزیت‌ها

نمونه‌های نانوکامپوزیت نیز مطابق با روش استفاده شده توسط محمدحسن و همکاران [27] با استفاده از اکسترودر دوماردونه با سرعت پیچ اکسترودر 80rpm و محدوده دمایی  $165^{\circ}\text{C}$  در منطقه تغذیه تا  $200^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد در قالب، ساخته شدند. سپس قرص‌های اکسترودر شده به مدت 6 ساعت در دمای  $55^{\circ}\text{C}$  در آون خلاء قرار گرفته و برای ساخت نمونه‌های آزمونی خشک شدند. جدول 1 فهرستی از نمونه‌های تهیه شده، به همراه نسبت وزنی نانوسلولز و استفاده از مستریج و بدون آن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در ساخت این نانوکامپوزیت‌ها از ترکیب مستریج؛ پلی لاکتیک اسید (80:20) استفاده گردید.

## 2-4- ساخت نمونه‌های آزمون

جهت ساخت نمونه‌های آزمون کشش، دمای محفظه ماشین قالب‌گیری تزریقی روی  $190^{\circ}\text{C}$  تنظیم شده و فشار ثابت آن 400 بار و دمای قالب  $70^{\circ}\text{C}$  بوده است. نمونه‌های حاصل از قالب‌گیری تزریقی سپس برای ارزیابی ویژگی‌های کششی مورد استفاده قرار گرفتند و پنج نمونه دمبلی شکل از هر تیمار با استفاده از دستگاه تزریق به ضخامت  $2\pm 0/2$  میلی‌متر ساخته شد. به‌منظور انجام آزمون نانوسختی سنجی، نمونه‌ها به کمک پرس هیدرولیکی آزمایشگاهی با فشار 25 پاسکال و دمای  $190^{\circ}\text{C}$  و به مدت 3 دقیقه پرس شدند و فیلم‌هایی به ضخامت 300 میکرومتر تهیه گردید.

## 2-5- آزمون کشش

ابتدا نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در رطوبت نسبی 55 درصد مشروط‌سازی شدند. سپس خواص کششی نانوکامپوزیت‌ها مانند استحکام کششی، کرنش در شکست و مدول کششی نمونه‌ها طبق استاندارد دی-638<sup>1</sup> نوع پنجم اندازه‌گیری شد. فاصله اولیه بین دوفک 30 میلی‌متر بوده و نمونه‌ها با سرعت کشش 3 میلی‌متر/دقیقه در دمای محیط تحت کشش قرار گرفتند. نمونه‌های آزمونی دارای ابعاد  $2\times 9/5\times 63/5$  mm (طول، پهنا، ضخامت) بودند (شکل 2). این آزمون رایج‌ترین نوع آزمون مواد برای تعیین مشخصات اولیه مکانیکی می‌باشد و به طور گسترده‌ای برای مواد کامپوزیتی مورد مطالعه قرار گرفته است [28]. با استفاده از این آزمون می‌توان مدول، استحکام کششی و کرنش نهایی شکست را گزارش نمود که: استحکام کششی نهایی حداکثر تنش است که نمونه تحت آزمون تحمل می‌کند تا بشکند، کرنش در شکست نیز حداکثر کرنش در نقطه شکست است و مدول کششی از شیب ناحیه خطی منحنی تنش-کرنش به دست می‌آید.

1- ASTM D-638-type V

## جدول 1 نسبت وزنی نانوسلولز و پلی لاکتیک اسید در ساخت مستریج و نانوکامپوزیت

Table 1 Nancellulose and PLA weight ratio in producing masterbatch and nanocomposite

| مستریج | پلی لاکتیک اسید | پلی لاکتیک اسید | نانوسلولز | ترکیب نهایی (پلی- لاکتیک اسید: نانوسلولز) |
|--------|-----------------|-----------------|-----------|-------------------------------------------|
|        |                 |                 |           |                                           |
| -      | -               | 97              | 3         | 97:3                                      |
| -      | -               | 95              | 5         | 95:5                                      |
| 3      | 17              | 80              | -         | 97:3                                      |
| 5      | 15              | 80              | -         | 95:5                                      |

## 2-6- آزمون نانوسختی سنجی

آزمون نانوسختی سنجی نانوکامپوزیت‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (ساخت شرکت بروکر<sup>2</sup>، آمریکا)، که در شکل 3 نشان داده شده، توسط تیپ<sup>3</sup> الماس (PDNISP-HS) روی پایه استیل (شکل 4)، انجام گرفت. تصاویر میکروسکوپ از نقاط فرورفته با استفاده از مد ضربه نیروی ماکزیمم<sup>4</sup> انجام گرفت. در این تکنیک، پایه در فرکانسی کمتر از فرکانس رزونانس خود نوسان می‌کند و به ازای هر ضربه<sup>5</sup> یک فرورفتگی کوچک (2 نانومتر) روی سطح بوجود می‌آید.

نیروی ماکزیمم به عنوان سیگنال بازخورد برای هر منحنی بارگذاری-برداشت بار ثبت شد. شعاع تیپ نیز با استفاده از یک نمونه استاندارد سخت مانند تیتانیوم و نرم‌افزار آنالیز نانواسکوپ<sup>6</sup> اندازه‌گیری شد و اندازه آن تقریباً 25 نانومتر بوده است. مقدار نسبت پواسون برای نانوکامپوزیت‌ها در حدود 0/3 در نظر گرفته شد. سرعت اسکن در همه حال 1 هرتز بوده و نیروی ماکزیمم به‌گونه‌ای تنظیم گردید که متوسط تغییر شکل نهایی در هر خط اسکن بیش از 3 نانومتر نباشد. دیگر پارامترهای اسکن به صورت اتوماتیک توسط نرم‌افزار مربوطه تنظیم شدند. ثابت فنر پایه مورد استفاده در این تحقیق توسط شرکت سازنده اندازه‌گیری شده بود و مقدار آن در حدود 311 نیوتن/متر بود. استفاده از مقدار ثابت فنری پایه بالا، از تغییر شکل جانبی جلوگیری می‌کند و سبب می‌شود تمامی داده‌های نیرو در جهت عمودی ثبت شوند. میزان حساسیت به تغییر شکل که برای تبدیل واحدهای دلتا به نانومتر مورد نیاز است، به‌وسیله سختی سنجی روی بستر یاقوت<sup>7</sup> (163/96 نانومتر/ولت) اندازه‌گیری شد. این اندازه‌گیری حداقل در پنج نقطه تکرار شد تا از ثبات مقدار به دست آمده اطمینان حاصل شود. سپس نیرو (میکرو/نانو نیوتن) با حاصل‌ضرب حساسیت پایه در ثابت فنر آن محاسبه شد. ارتفاع سختی سنجی به‌وسیله کم کردن تغییر شکل پایه از مکان پیرو عمودی به دست می‌آید. تعیین نقطه تماس صفر نیز یک مسئله مهم است و در این تحقیق، تماس اولیه به عنوان نقطه‌ای در نظر گرفته شده که برهمکنش‌ها مورد توجه بوده و هیچ نشانه‌ای از چسبندگی مشاهده نشده است [21،29].

برای هر نمونه در کل 80 نقطه فرورفته با فواصل عمودی و افقی 1 میکرومتر به منظور جلوگیری از تاثیر تغییر شکل پلاستیک نقاط فرورفته مجاور در نظر گرفته شد و متوسط مدول گزارش شد. ضخامت نمونه، بیش از ده برابر بیشتر از عمق سختی سنجی بوده تا از نتایج اطمینان حاصل شود. فرکانس نانوسختی سنجی (نرخ بارگذاری) و ماکزیمم بار اعمال شده به

2- Bruker  
3- Tip  
4- Peak Force Tapping Mode  
5- Tap  
6- Nanoscope software  
7- Sapphire

$$h = \frac{a^2}{R} \quad (2)$$

$F$ ،  $R$  و  $E_{red}$  به ترتیب شعاع تیپ، نیروی اعمال شده و مدول الاستیک کاهش یافته هستند. با ترکیب معادله (1) و (2)، معادله (3) به دست می‌آید که مربوط به عمق سختی سنجی نیروی اعمال شده است:

$$F = E_{red} \sqrt[3]{h} \sqrt{R} \quad (3)$$

$\gamma_s^2$  و  $\gamma_{tip}^2$  به ترتیب نسبت پواسون نمونه و تیپ هستند:

$$E_{red} = \left( \frac{1 - \gamma_s^2}{E} + \frac{1 - \gamma_{tip}^2}{E_{tip}} \right)^{-1} \quad (4)$$

با در نظر گرفتن مقدار نامتناهی برای مدول الاستیک تیپ ( $E_{tip}$ )، مدول الاستیک کاهش یافته ( $E_{red}$ ) با تقریب، برابر با مدول یانگ نمونه خواهد بود. اگرچه در اکثر مواقع، مدل هرتز برای بخش بارگذاری داده‌های سختی سنجی بکار می‌رود تا ویژگی‌های الاستیک نمونه استخراج شود [34، 35]. در این تحقیق، مدل هرتز برای هر دو منحنی بارگذاری و برداشت بار در نظر گرفته شد و مدول الاستیک نهایی آن با مدول الاستیک به دست آمده از آزمون کشش مورد مقایسه قرار گرفت. این نکته قابل ذکر است که کاربرد مدل هرتز تنها زمانی معتبر است که هیچ چسبندگی بین تیپ و نمونه وجود نداشته باشد. بنابراین بیشترین مقدار ثابت فنر برای پایه انتخاب شد تا بتواند بر نیروی چسبندگی بین تیپ و سطح نمونه به آسانی غلبه کند. فرض مهم دیگر در مدل هرتز این است که شعاع تماس باید در مقایسه با شعاع تیپ کوچک باشد. تحقیقات نشان داده است که در آزمایشات نانوسختی سنجی با میکروسکوپ نیروی اتمی، با در نظر گرفتن عمق بالای 200 نانومتر، این فرض می‌تواند نادیده انگاشته شود [34]. همچنین در شکل 5 نمونه‌ای از منحنی بارگذاری - برداشت بار پلیمر پلی لاکتیک اسید در آزمون نانوسختی سنجی نشان داده شده است.

### 3- نتایج و بحث

تأثیر مستریج روی ویژگی‌های کششی نانوکامپوزیت‌های نانوسلولز/پلی لاکتیک اسید بررسی گردید. شکل 6 نمودار تنش - کرنش نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد.

شکل 7 نتایج مربوط به مدول کششی نانوکامپوزیت‌های با مستریج و بدون آن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در دو سطح نانوسلولز 3 و 5% با استفاده از مستریج، دارای مدول بالاتری نسبت به نمونه‌های بدون مستریج بودند. به گونه‌ای که در سطح 3% استفاده از نانوسلولز، مدول کششی از 0.5 گیگاپاسکال در نمونه‌های بدون مستریج به 1.25 گیگاپاسکال در نمونه حاوی مستریج رسید. علت این افزایش می‌تواند مربوط به تأثیر مثبت به کارگیری تکنیک مستریج در توزیع بهتر نانوذرات در بستر پلیمری و در نتیجه بهبود مدول کششی نانوکامپوزیت‌ها باشد. همچنین در نمونه‌های بدون استفاده از مستریج، با افزایش نانوسلولز از 3 به 5 درصد، مدول به میزان اندکی افزایش یافت. در نانوکامپوزیت‌های دارای مستریج، افزایش نانوسلولز از 3 به 5%، در افزایش مدول معنی‌دار نبوده است.

در شکل 8 نیز استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها ارائه شده است. افزایش نانوسلولز از 3 به 5%، در شرایط بدون استفاده از مستریج، روی مقاومت به کشش تأثیر چندانی نداشته است. اما در شرایط استفاده از فرایند مستریج، افزایش نانوسلولز از 3 به 5%، سبب افزایش مقاومت به کشش نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. بیشترین میزان مقاومت به کشش مربوط به استفاده از فرایند مستریج و 5% نانوسلولز بود. تأثیر استفاده از مستریج، روی استحکام کششی

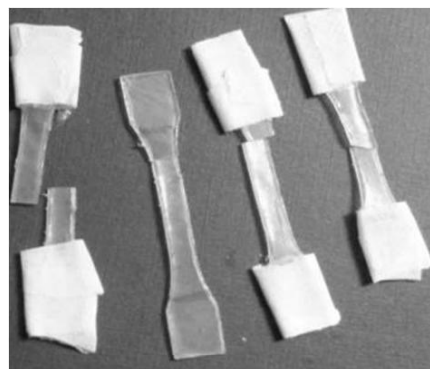


Fig.2 Dimension and shape of tensile test samples

شکل 2 ابعاد (mm) و شکل نمونه‌های مورد استفاده در آزمون کشش



Fig. 3 Atomic Force Microscope (AFM)

شکل 3 تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی

ترتیب 1 هرتز و 30 میکرو نیوتن بوده است.

### 2-6-1- محاسبه ویژگی‌های نانومکانیکی

مدل‌های مکانیکی متفاوتی به منظور محاسبه مدول الاستیک از داده‌های نانوسختی سنجی میکروسکوپ نیروی اتمی پیشنهاد شده است. این مدل‌ها شامل: هرتز [30]، جانسون-کندال-روبرت [31]، درجاگوین-مولر-توپورو [32] و دیمیتریداس [33] هستند.

در مدل هرتز، تغییر شکل کاملاً پلاستیک در منطقه سختی سنجی، شعاع تماسی کوچک‌تر در مقایسه با شعاع تیپ، اثر چسبندگی کم یا بدون چسبندگی بین تیپ و نمونه (در مقایسه با نیروی به کار رفته)، تعیین کننده هستند. بر پایه مدل هرتز، شعاع تماس ( $a$ ) و تغییر شکل نمونه یا عمق سختی سنجی ( $h$ ) هستند:

$$a = \sqrt[3]{\frac{RF}{E_{red}}} \quad (1)$$



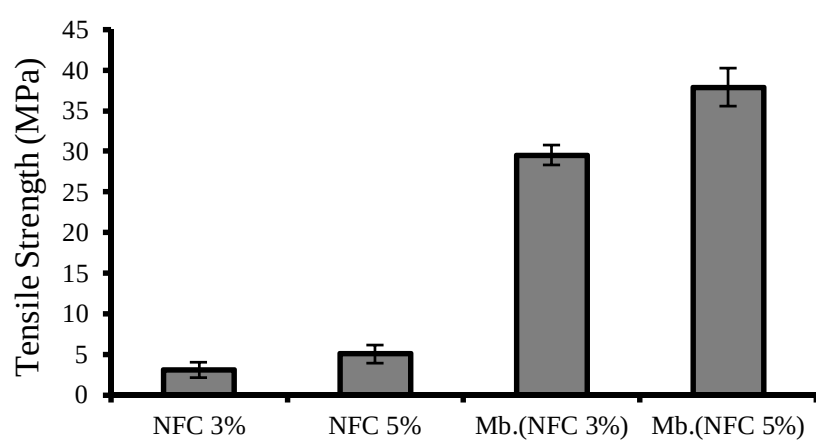
Fig. 4 Nano-indentation probe

شکل 4 تصویر پروب نانوسختی سنجی

همچنین کرنش در شکست نانوکامپوزیت‌ها در شکل 9 نشان داده شده است. بیشترین کرنش در شکست، مربوط به 5% نانوسلولز و استفاده از فرایند مستریج است. در کل در نمونه‌های بدون مستریج و دارای دو سطح 3 و 5% نانوسلولز، اختلاف معنی‌داری در ویژگی‌های کرنش در شکست آن‌ها مشاهده نشد. نکته قابل توجه این است که با استفاده از مستریج، کرنش در شکست نمونه‌های نانوکامپوزیت افزایش یافت. همچنین افزایش میزان نانوسلولز از 3 به 5%، در شرایط استفاده از فرایند مستریج، سبب افزایش کرنش در شکست به میزان 80.7 درصد شده است.

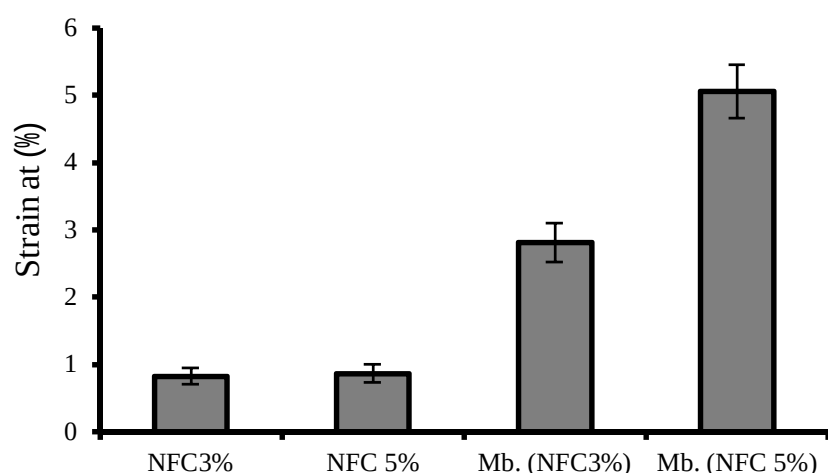
برطبق نظر دوفرن و همکاران [36] کارایی مکانیکی کامپوزیت‌ها، به خصوص نانوکامپوزیت‌ها به شش فاکتور بستگی دارد: (1) چسبندگی و سازگاری بین ماده زمینه پلیمری و مواد افزودنی (2) انتقال تنش کارای مواد افزودنی (3) مقدار مواد افزودنی (4) ضریب لاغری مواد افزودنی (5) آرایش مواد افزودنی (6) بلورینگی ماده زمینه. بنابراین توزیع همگن نانوذرات در بستر پلیمری روی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها تأثیر خواهد داشت [37].

همان‌گونه که مشاهده گردید، نانوسلولز به تنهایی برهمکنش و توزیع ضعیفی را در ماده زمینه پلی لاکتیک اسید بواسطه تمایل زیاد به تجمع نشان می‌دهد و این مسئله سبب تمرکز تنش موضعی و کاهش ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها خواهد شد [38]. بنابر نتایج ارائه شده، تکنیک مستریج می‌تواند روش موثری در جهت توزیع مناسب نانوسلولزها و بهبود ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌ها باشد.



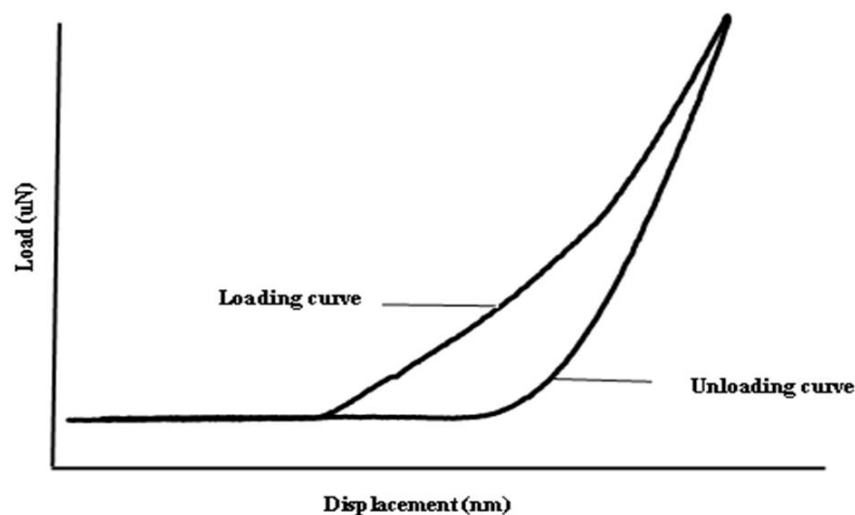
**Fig. 8** Comparison tensile strength of nanocomposites with and without masterbatch (NFC: nanocellulose, Mb: masterbatch)

شکل 8 مقایسه استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های دارای مستریج و بدون آن (NFC: نانوسلولز، Mb: مستریج)



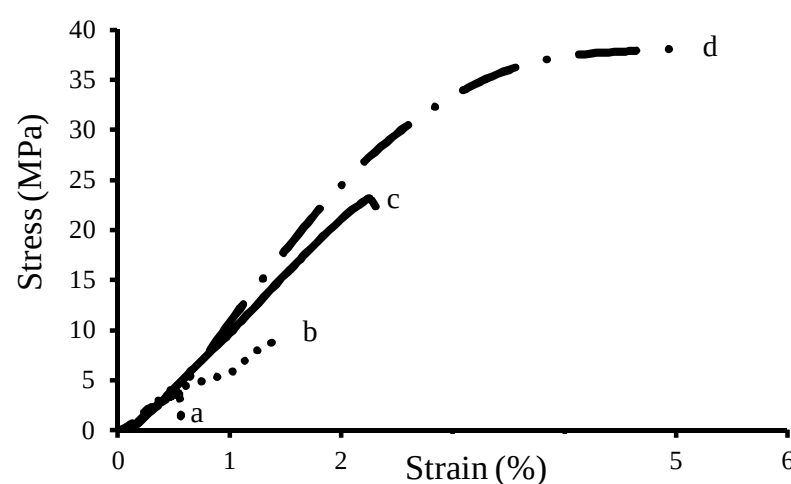
**Fig. 9** The effect of masterbatch and nanocellulose on strain at break of nanocomposites (NFC: nanocellulose, Mb: masterbatch)

شکل 9 تأثیر مستریج و نانوسلولز روی کرنش در شکست نانوکامپوزیت‌ها (NFC: نانوسلولز، Mb: مستریج)



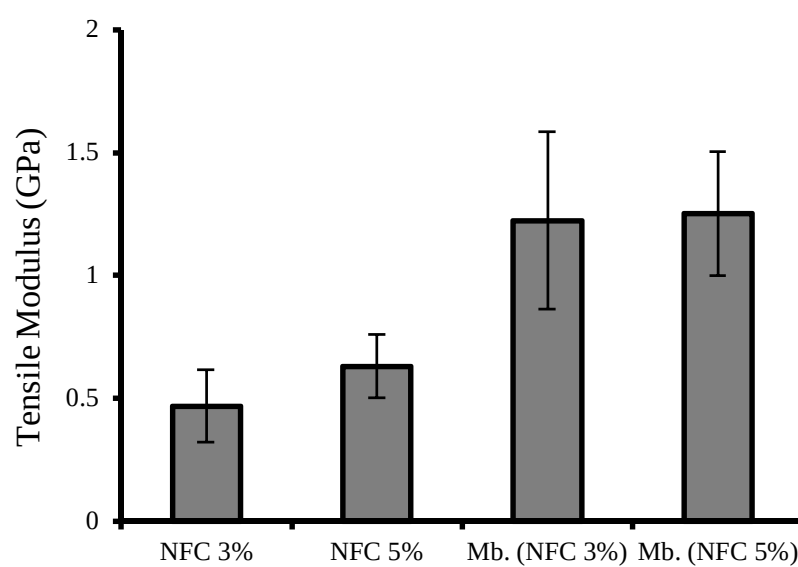
**Fig. 5** Schematic curve of loading-unloading PLA neat by using nanindentation

شکل 5 نمودار شماتیک بارگذاری-برداشت بار پلیمر خالص پلی لاکتیک اسید در نانوسختی سنجی



**Fig. 6** Stress-Strain curve of nanocomposites (a: nanocellulose 3%, b: nanocellulose 5%, c: masterbatch (3% nanocellulose), d: masterbatch (5% nanocellulose))

شکل 6 نمودار تنش-کرنش نانوکامپوزیت‌ها (a: 3% نانوسلولز، b: 5% نانوسلولز، c: مستریج (3% نانوسلولز)، d: مستریج (5% نانوسلولز))



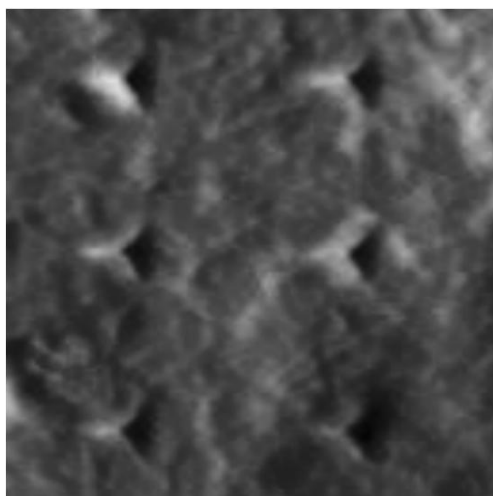
**Fig. 7** Comparison elastic modulus of nanocomposites with and without masterbatch (NFC: nanocellulose, Mb: masterbatch)

شکل 7 مقایسه مدول کششی نانوکامپوزیت‌های دارای مستریج و بدون آن (NFC: نانوسلولز، Mb: مستریج)

نانوکامپوزیت‌ها چشمگیر بوده است. در سطح 3% نانوسلولز مصرفی، استحکام کششی نانوکامپوزیت دارای مستریج، در حدود 858 درصد نسبت به نمونه بدون مستریج افزایش نشان داد. همچنین این افزایش استحکام کششی، در نانوکامپوزیت دارای 5 درصد نانوسلولز، به میزان 649 درصد بوده است.

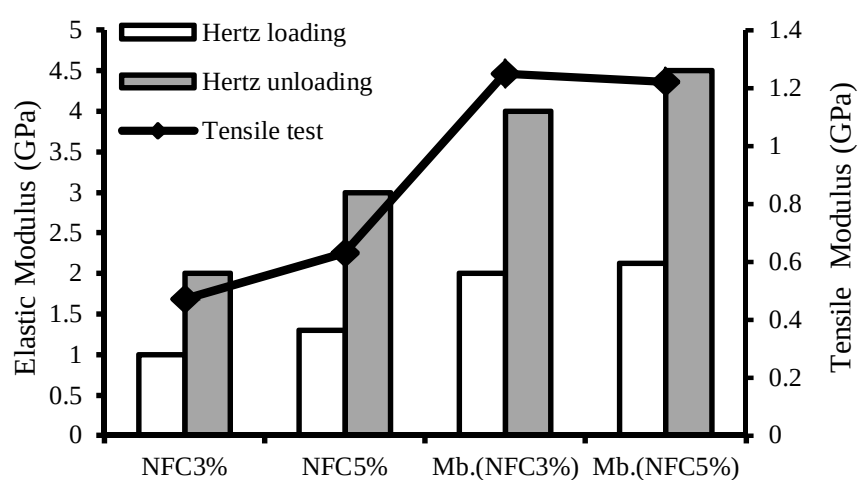
**جدول 2** مدول الاستیک به دست آمده از نانوسختی سنجی براساس مدل هرتز  
**Table 2** Elastic modulus obtained by nanoindentation based on Hertz model

| مدول الاستیکر (GPa) |            | نمونه                  |
|---------------------|------------|------------------------|
| بارگذاری            | برداشت بار |                        |
| 1±0/3               | 2±0/21     | 3% نانوسلولز           |
| 1/3±0/24            | 3±0/31     | 5% نانوسلولز           |
| 2±0/2               | 4±0/22     | مسترپیچ (3% نانوسلولز) |
| 2/12±0/4            | 4/5±0/3    | مسترپیچ (5% نانوسلولز) |



**Fig. 10** Image of nanoindentation imprints

شکل 10 تصویر تورفتگی ایجاد شده توسط نانوسختی سنج



**Fig.11** Comparison of elastic modulus obtained by tensile and nanoindentation tests

شکل 11 مقایسه مدول الاستیک به دست آمده از آزمون کشش و نانوسختی سنجی

بدون مسترپیچ بیشتر بوده است. همچنین با افزایش نانوسلولز در نمونه‌های حاوی مسترپیچ، ویژگی‌های کششی آن بهبود یافت. که این نشان دهنده تاثیر مثبت مسترپیچ روی بهبود توزیع نانوسلولز در ماده پلیمری است. مدول به دست آمده از نانوسختی سنجی نیز دارای روند مشابه با مدول حاصل از آزمون کششی بوده است، اما مقدار آن به دلیل نرخ بارگذاری متفاوت و حجم ماده در دسترس کمتر، از مدول کششی بیشتر بوده است. همچنین مدول به دست آمده از فیت نمودن مدل هرتز در منحنی‌های مربوط به بارگذاری، مقادیر نزدیک‌تری به مدول کششی در آزمون کشش ارائه می‌دهد.

## 5- مراجع

- [1] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, Polylactic acid technology, *Advanced materials*, Vol. 12, No. 23, pp. 1841-1846, 2000.
- [2] J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polymer degradation and stability*, Vol. 59, No. 1, pp. 145-152, 1998.
- [3] D. Muenprsat, S. Suttireungwong, C. Tongpin, Functionalization of Poly

شکل 10 تصویر تورفتگی ایجاد شده توسط نانوسختی سنج را نشان می‌دهد. مقادیر مدول الاستیک نانوسختی سنجی به دست آمده مربوط به میانگین 80 نقطه سختی سنجی شده می‌باشد. در جدول 2 مدول الاستیک نانوکامپوزیت-ها در دو وضعیت بارگذاری و برداشت بار، با استفاده از مدل هرتز محاسبه شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، به کارگیری مسترپیچ، سبب بهبود مدول الاستیک نانوکامپوزیت‌ها می‌گردد. اما با افزایش درصد نانوسلولز از 3 به 5%، در نانوکامپوزیت‌های با مسترپیچ و بدون آن، بهبود مدول الاستیک ناچیز بوده است و بنابراین براساس این نتایج، استفاده از مسترپیچ در مقایسه با نانوسلولز، روی بهبود مدول الاستیک، کاراتر بوده است. علت را می‌توان مربوط به توزیع مناسب نانوسلولز در روش مسترپیچ مربوط دانست. دلیل اختلاف مدول به دست آمده در بخش بارگذاری و برداشت بار، می‌تواند مربوط به بکارگیری مدل هرتز باشد. در این مدل، تغییر شکل کاملاً الاستیک بوده و بین تیپ و نمونه چسبندگی در نظر گرفته نمی‌شود. در منحنی بارگذاری، بخشی از تغییر شکل پلاستیک بوده و شامل نیروهای چسبندگی نیز می‌باشند. دلیل دیگر مربوط به خزش ویسکوالاستیک در نمونه‌ها است. اگرچه در این تحقیق به علت استفاده از نرخ بارگذاری بیشتر، توانایی پلیمر در بروز رفتار تغییر شکل پلاستیک و ویسکوالاستیک کاهش یافته، در نتیجه خزش قابل چشم‌پوشی بوده است. خزش ویژگی مشترک پلیمرها محسوب می‌گردد و ممکن است سبب افزایش شیب ابتدایی منحنی برداشت بار و در نتیجه مدول الاستیک محاسبه شده شود [39،40]. از آنجایی که بخش ابتدایی منحنی برداشت بار، خطی است، بنابراین، فیت نمودن منحنی نیرو-ارتفاع (عمق تماس) خطی با مدل غیرخطی تماسی هرتز، می‌تواند دلیل تفاوت مدول الاستیک استخراج شده از فیت نمودن منحنی برداشت بار، در مقایسه با مدول حاصل از آزمون کشش باشد. بنابراین بر طبق استاندارد 2546-07 ASTM E (استاندارد برای آزمون سختی سنجی)، بهتر است بیش از 80% منحنی برداشت بار برای فیت نمودن مورد استفاده قرار گیرد [41].

در شکل 11 نیز، مدول الاستیک به دست آمده از آزمون کشش و آزمون نانوسختی سنجی مقایسه شده‌اند. مدول الاستیک به دست آمده از فیت نمودن مدل هرتز در منحنی‌های نانوسختی سنجی مربوط به بارگذاری و برداشت بار در مقایسه با داده‌های به دست آمده از آزمون کشش بیشتر بوده است. چنین رفتاری برای دیگر سیستم‌های پلیمری نیز گزارش شده است [21،39،40]. دلیل این تفاوت در مدول، را می‌توان در استفاده از سطح کوچک‌تری از نمونه در مقایسه با آزمون کشش مربوط دانست. با در نظر گرفتن سطح بزرگ‌تری از نمونه در آزمون کشش، احتمال وجود نقاطی با توزیع ناکارای نانوسلولز و معایبی مانند ترک‌های میکروسکوپی در ماده زمینه پلیمری وجود خواهد داشت و بنابراین از مقدار مدول الاستیک خواهد کاست. همچنین نرخ بارگذاری در آزمون‌های کشش و نانوسختی سنجی متفاوت بوده و این احتمال وجود دارد که در بسیاری از مواد، مدول الاستیک تحت تاثیر نرخ کشش قرار گیرد. همچنین نتایج نانوسختی سنجی به دست آمده از فیت نمودن مدل هرتز در منحنی‌های مربوط به بارگذاری مقادیر نزدیک‌تر به مدول کششی حاصل از آزمون کشش نشان می‌دهد.

## 4- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، مدول الاستیک به دست آمده از آزمون کشش و نانوسختی سنجی نانوکامپوزیت‌های نانوسلولز/پلی لاکتیک اسید با مسترپیچ و بدون آن، مورد مقایسه قرار گرفتند. مشاهدات نشان داده است که مدول و استحکام و کرنش حد شکست نانوکامپوزیت‌های دارای مسترپیچ، نسبت به نمونه‌های



- [22] B. Cappella, G. Dietler, Force-distance curves by atomic force microscopy, *Surface science reports*, Vol. 34, No. 1, pp. 1-104, 1999.
- [23] I. Karapanagiotis, D. Evans, W. Gerberich, Dynamics of the leveling process of nanoindentation induced defects on thin polystyrene films, *Polymer*, Vol. 43, No. 4, pp. 1343-1348, 2002.
- [24] W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of materials research*, Vol. 7, No. 06, pp. 1564-1583, 1992.
- [25] M. VanLandingham, S. McKnight, G. Palmese, J. Elings, X. Huang, T. Bogetti, R. Eduljee, J. Gillespie Jr, Nanoscale indentation of polymer systems using the atomic force microscope, *The Journal of adhesion*, Vol. 64, No. 1-4, pp. 31-59, 1997.
- [26] D. C. Lin, D. I. Shreiber, E. K. Dimitriadis, F. Horkay, Spherical indentation of soft matter beyond the Hertzian regime: numerical and experimental validation of hyperelastic models, *Biomechanics and modeling in mechanobiology*, Vol. 8, No. 5, pp. 345-358, 2009 .
- [27] M. L. Hassan, A. P. Mathew, E. A. Hassan, S. M. Fadel, K. Oksman, Improving cellulose/polypropylene nanocomposites properties with chemical modified bagasse nanofibers and maleated polypropylene, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, pp. 0731684413509292, 2013.
- [28] G. H. Rahimi, R. Zamani, M. H. Pol, Studies on the tensile and flexural properties of TETA-cured epoxy resins modified with clay, *Modares Mechanical Engineering*, Vol.14, No.6, pp.29-34, 2014. (in persian فارسی)
- [29] J. Song, D. Tranchida, G. J. Vancso, Contact mechanics of UV/ozone-treated PDMS by AFM and JKR testing :mechanical performance from nano-to micrometer length scales, *Macromolecules*, Vol. 41, No. 18, pp. 6757-6762, 2008.
- [30] H. Hertz, Hertzian Model Reine, *Angew. Math*, Vol. 92, pp. 156-171, 1881 .
- [31] K. Johnson, K. Kendall, A. Roberts, Surface energy and the contact of elastic solids, in *Proceeding of*, The Royal Society, pp. 301-313, 1971.
- [32] B. Derjaguin, Y. I. Rabinovich, N. Churaev, Direct measurement of molecular forces, pp. 313-318, 1978.
- [33] E. K. Dimitriadis, F. Horkay, J. Maresca, B. Kachar, R. S. Chadwick, Determination of elastic moduli of thin layers of soft material using the atomic force microscope, *Biophysical journal*, Vol. 82, No. 5, pp. 2798-2810, 2002.
- [34] S. Chizhik, Z. Huang, V. Gorbunov, N. Myshkin, V. Tsukruk, Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning force microscopy, *Langmuir*, Vol. 14, No. 10, pp. 2606-2609, 1998.
- [35] A.-Y. Jee, M. Lee, Comparative analysis on the nanoindentation of polymers using atomic force microscopy, *Polymer Testing*, Vol. 29, No. 1 ,pp. 95-99, 2010 .
- [36] A. Dufresne, M. Paillet, J. Putaux, R. Canet, F. Carmona, P. Delhaes, S. Cui, Processing and characterization of carbon nanotube/poly (styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites, *Journal of materials science*, Vol. 37, No. 18, pp. 3915-3925, 2002.
- [37] M. H. Pol, G. H. Liaghat, E. M. Yeghaneh, A. Afrouzian, Experimental investigation of nanoclay and nanosilica particles effects on mechanical properties of glass epoxy composites, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 14, No. 16, pp. 76-82, 2014. (in persian فارسی)
- [38] Y. Cheng, S. Deng, P. Chen, R. Ruan, Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review, *Frontiers of chemistry in China*, Vol. 4, No. 3, pp. 259-264, 2009.
- [39] T. Zimmermann, E. Pohler, P. Schwaller, Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites, *Advanced engineering materials*, Vol. 7, No. 12, pp. 1156-1162, 2005.
- [40] M. R. VanLandingham, J. S. Villarrubia, W. F. Guthrie, G. F. Meyers, Nanoindentation of polymers: an overview, in *Proceeding of*, Wiley-Blackwell, 111 River Street Hoboken NJ 07030-5774 USA, pp. 15-44, 2001.
- [41] A. Fischer-Cripps, A simple phenomenological approach to nanoindentation creep, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 385, No. 1, pp. 74-82, 2004.
- (lactic acid) with maleic anhydride for biomedical application, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol. 20, No. 3 ,pp. 189-192, 2010.
- [4] S. W. Hwang, S. B. Lee, C. K. Lee, J. Y. Lee, J. K. Shim, S. E. Selke, H. Soto-Valdez, L. Matuana, M. Rubino, R. Auras, Grafting of maleic anhydride on poly (L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties, *Polymer Testing*, Vol. 31, No. 2, pp. 333-344, 2012
- [5] R. Mani, M. Bhattacharya, J. Tang, Functionalization of polyesters with maleic anhydride by reactive extrusion, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, No. 11, pp. 1693-1702, 1999.
- [6] E. Piorkowska, Z. Kulinski, A. Galeski, R. Masirek, Plasticization of semicrystalline poly (L-lactide) with poly (propylene glycol), *Polymer*, Vol. 47, No. 20, pp. 7178-7188, 2006.
- [7] L. Jiang, E. Morelius, J. Zhang, M. Wolcott, J. Holbery, Study of the poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites prepared by solution casting and melt processing, *Journal of Composite Materials*, 2008.
- [8] P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous, Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, No. 2, pp. 125-155, 2009.
- [9] A. Sorrentino, G. Gorrasi, V. Vittoria, Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications, *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 18, No. 2 ,pp. 84-95, 2007.
- [10] A.-L. Goffin, J.-M. Raquez, E. Duquesne, G. Siqueira, Y. Habibi, A. Dufresne, P. Dubois, Poly (ε-caprolactone) based nanocomposites reinforced by surface-grafted cellulose nanowhiskers via extrusion processing: Morphology, rheology ,and thermo-mechanical properties, *Polymer*, Vol. 52, No. 7, pp. 1532-1538, 2011.
- [11] D. Bondeson, K. Oksman, Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, No. 12, pp. 2486-2492, 2007.
- [12] L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, No. 11, pp. 2535-2544, 2007.
- [13] K. Oksman, A. Mathew, D. Bondeson, I. Kvien, Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites, *Composites science and technology*, Vol. 66, No. 15, pp. 2776-2784, 2006 .
- [14] Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas, Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, *Chemical reviews*, Vol. 110, No. 6, pp. 3479-3500, 2010.
- [15] A. Dufresne, Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals, *Molecules*, Vol. 15, No. 6, pp. 4111-4128, 2010.
- [16] K .Prashantha, J. Soulestin, M. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes, Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties, *Composites science and technology*, Vol. 69, No. 11, pp. 1756-1763, 2009.
- [17] T. Villmow, P. Pötschke, S. Pegel, L. Häussler, B. Kretschmar, Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly (lactic acid) matrix, *Polymer*, Vol. 49, No. 16, pp. 3500-3509, 2008.
- [18] M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, A. Dufresne, Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field, *Biomacromolecules*, Vol. 6, No. 2, pp. 612-626, 2005.
- [19] Q. Wang, W .Li, X. Song, A method for testing dynamic tensile strength and elastic modulus of rock materials using SHPB, *pure and applied geophysics*, Vol. 163, No. 5-6, pp. 1091-1100, 2006.
- [20] D. Tranchida, S. Piccarolo, M. Soliman, Nanoscale mechanical characterization of polymers by AFM nanoindentations: critical approach to the elastic characterization, *Macromolecules*, Vol. 39, No. 13, pp. 4547-4556, 2006.
- [21] A. Pakzad, J. Simonsen, R. S. Yassar, Elastic properties of thin poly (vinyl alcohol)-cellulose nanocrystal membranes, *Nanotechnology*, Vol. 23, No. 8, pp. 085706, 2012.