ساخت و ارزيابي ويژگي‌هاي مكانيكي ـ ديناميكي و گرمايي نانوچندسازه‌هاي كريستال سلولز - PVA

مهدي روحاني*[۱]، قنبر ابراهيمي[۲]، علي‌نقي كريمي[۲]، آلن دوفرن[۳] و محمد ناصر بلقاسم[۳]
[۱] دانشجوي دكتري علوم و صنايع چوب و كاغذ، دانشكده منابع طبيعي، دانشگاه تهران، ايران
[۲] استاد گروه علوم و صنايع چوب و كاغذ، دانشكده منابع طبيعي، دانشگاه تهران، ايران
[۳] استاد دانشكده كاغذ و چاپ، دانشگاه پلي‌روش گرنوبل، فرانسه
(تاريخ دريافت: ۸۶/۸/۲۷، تاريخ تصويب: ۸۷/۴/۴)

چكيده

در اين پژوهش، ويژگي‌هاي گرمايي، مكانيكي ـ ديناميكي نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از نانوكريستال سلولز ـ كوپليمرهاي پلي‌وينيل‌الكل مورد بررسي قرارگرفت. نانوچندسازه‌ها از اختلاط كوپليمرهاي پلي‌وينيل‌الكل و پلي‌وينيل‌استات به‌عنوان پليمر زمينه تجزيه‌شونده و سوسپانسيون كلوئيدي نانوكريستال سلولز به‌عنوان مرحله (فاز) تقويت‌كننده طبيعي تجزيه‌شونده تهيه‌شدند. نانوكريستال‌هاي سلولز (ويسكرها) با (هيدروليز) اسيدي از لينتر پنبه تهيه‌شدند و شامل نانوذرات ميله‌مانند بودند. ويسكرهاي سلولز با بهره‌گيري از ميكروسكوپ‌الكتروني FEG-SEM مورد بررسي و ارزيابي قرارگرفتند اين ذرات داراي طول‌ميانگين ۱۷۲ nm، قطرميانگين ۱۵ nm، و ضريب‌لاغري حدود ۱۲-۱۱ بودند. كوپليمرهاي پلي‌وينيل‌الكل به منظور تهيه محلول پليمر در آب‌مقطر حل شدند. نانوچندسازه‌ها پس از اختلاط محلول‌پليمر با سوسپانسيون داراي نانوكريستال سلولز، با روش قالب‌گيري محلول تهيه شدند. به منظور ارزيابي تاثير رطوبت بر روي ساختار نانوچندسازه‌ها، مواد بدست آمده در معرض چهار ميزان رطوبت نسبي مختلف قرارگرفتند. ويژگي‌هاي مكانيكي ـ ديناميكي و ويژگي‌هاي گرمايي نانوچندسازه‌هاي بدست آمده با بهره‌گيري از روش‌هاي DMA و DSC مورد بررسي قرارگرفت. براي ارزيابي ويژگي‌هاي نانوچندسازه‌ها آزمون كششي بر روي آن‌ها انجام گرفت. مدول ذخيره نانوچندسازه‌ها با افزودن تقويت‌كننده بهبود پيدا كرد. درحالي كه دماي تبديل شيشه، Tg، تغييري نشان نداد. افزايش رطوبت‌نسبي باعث كاهش Tg شد و تاثير منفي بر روي ويژگي‌هاي مكانيكي مواد بدست آمده داشت. بهبود ويژگي‌هاي در كوپليمرهاي با درجه هيدروليز بالا (هيدروليز كامل) نسبت به كوپليمرهاي با درجه هيدروليز پايين (هيدروليز جزيي) چشمگيرتر بود.

واژه‌هاي كليدي: نانوچندسازه، ويسكرهاي سلولز، پلي‌وينيل‌الكل، تحليل مكانيكي ـ ديناميكي، گرماسنجي روبشي تفاضلي

* نويسنده مسئول: تلفن: ۰۹۱۲-۲۲۴۹۶۹۸ فاكس: ۰۲۶۱-۲۲۲۷۷۶۵ E-mail: mroohani@gmail.com

مقدمه

فرآورده‌هاي يك بار مصرف توليدي از مواد نفتي يكي از مهم‌ترين معضلات زيست‌محيطي بشمار مي‌آيند. چون بيشتر اين فرآورده‌هاي پس از پايان دوره مصرف، در صورتي كه در محيط‌زيست رها شوند، تجزيه نمي‌شوند. از چندي پيش دامنه گسترده‌اي از رزين‌هاي تجزيه‌پذير بدست آمده از پلي‌استرهاي آليفاتيك و كوپليمرهاي آن‌ها به وسيله شركت‌هاي بيشماري به توليد تجاري رسيده‌است. برخلاف ديگر رزين‌هاي بدست آمده از مواد پتروشيميايي كه تجزيه و برگشت به طبيعت آن‌ها قرن‌ها زمان مي‌برد، اين پلي‌استرهاي ساختگي (سنتزي) براثر حمله تركيبي رطوبت و ميكروارگانيسم‌ها، با سرعت به دي‌اكسيدكربن، آب و هوموس تجزيه مي‌شوند. اين فرآورده‌ها تحت شرايط هوازي طي ۱۲ هفته تجزيه مي‌شوند (Ray & Bousmina, 2005).

پلي (بوتيلن سوكسينات) (PBS)[۱] (Ray et al., Okamoto et al., 2003،2002)، پلي(بوتيلن سوكسينات) كوـ آديپات (PBSA)[۲] (Ray et al., 2005)، پلي‌استرهاي آلفاتيك (Lim et al., 2002)، پلي‌كاپرولاكتان (PCL)[۳] (Pantoustier et al., 2002)، پلي‌وينيل‌الكل (PVA)[۴] (Chang et al., Strawhecker et al., 2003،2003 Wang et al., Yu et al., 2003،2003)، مهم‌ترين پليمرها از اين مجموعه مي‌باشند. PVA يك پليمر محلول در آب است كه از هيدروليز پلي‌وينيل‌استات بدست آيد. با تغيير درجه پليمريزاسيون پلي‌وينيل‌استات و درجه هيدروليز (صابوني شدن) آن رده‌هاي[۵] مختلفي از PVA قابل توليد است.

درجه انحلال‌پذيري و زيست‌تجزيه‌پذيري[۶] و ديگر ويژگي‌هاي فيزيكي PVA با تغيير وزن‌مولكولي و درجه هيدورليز پلي‌وينيل‌استات قابل كنترل است (Bastioli, 2005). ويژگي شيميايي اين پليمرها، يعني واكنش‌پذيري گروه‌هاي هيدروكسيل فراوان آن‌ها به شدت به ميزان گروه‌هاي استيل باقي مانده يا درجه هيدروليز آن‌ها بستگي دارد. از ديدگاه نظري رده‌هاي جزيي‌هيدروليز شده[۷] را مي‌توان به‌عنوان مخلوطي از مونومرهاي وينيل‌الكل و وينيل‌استات در نظرگرفت. رابطه بين درجه هيدروليز و ويژگي‌هاي پليمرمنجر به توليد انواع (درجه‌هاي) مختلفي از PVA با ويژگي‌هاي گوناگون مي‌شود (Mowiol brochure, 1999). اين گوناگوني در ويژگي‌هاي امكان بهره‌گيري از PVA در كاربردهاي مختلفي را پديد مي‌آورد. يكي از مهم‌ترين كاربردهاي اين پليمرها، بهره‌گيري از آن‌ها به عنوان پليمر زمينه در نانوچندسازه‌هاي زيست‌تجزيه‌پذير مي‌باشد.

نانوچندسازه‌ها گروه جديدي از كامپوزيت‌ها هستند كه يكي از مرحله‌هاي تشكيل‌دهنده‌ي آن‌ها دست‌كم در يك بعد در گستره‌ي نانومتري باشد(nm ۱۰۰-۱) و به‌طور معمول منجر به توليد كامپوزيت‌هايي با ويژگي‌هاي مكانيكي و گرمايي برتر مي‌شود. با اختلاط PVA به‌عنوان پليمر زمينه و تقويت‌كننده‌هاي نانومتري غيرآلي مانند سيليكاتهاي لايه‌اي (Chang et al., 2003، Strawhecker et al., 2003، Wang et al., 2003، Yu et al., 2003)، انواع مختلفي از نانوچندسازه‌ها توليد شده است. روش فرآوري به‌طور معمول قالب‌گيري محلول يا پليمريزاسيون هم‌زمان مي‌باشد. از چندي پيش همراه با رشد نگراني‌هاي زيست‌محيطي و پديدآمدن استانداردهاي جديد، علاقه‌مندي روزافزوني به گسترش سامانه‌هاي تمام زيست‌تجزيه‌پذير و دوستدار محيط‌زيست با عملكرد مطلوب به‌وجود آمده‌است. جايگزيني پركننده‌هاي غيرآلي با تقويت‌كننده‌هاي سلولزي منجربه توليد نانوچندسازه‌هاي تمام زيست‌تجزيه‌پذير و تجديدشونده خواهد شد. در طي دهه گذشته علاقه‌مندي فزاينده‌اي به بهره‌گيري از ويسكرهاي سلولز به‌عنوان تقويت‌كننده نانومتري

۱- Butylene Succinate

۲- Poly Butylene Sconate co-Adipate

۳- Poly Caprolactane

۴- Polyvenyl Alcohol

۵- Grades

۶- Biodegradability

۷- Partially hydrolyzed

پديدآمده‌است (Eichhorn et al., 2001 ، Grunert & Winter, 2002، Mathew & Dufresne, 2002 ، Morin & Dufresne, 2002.). رانبي و ريبي[1] (Rånby, & Ribi, 1950،Rånby, 1949) نخستين افرادي بودند كه با هيدروليز اسيدي چوب و لينترپنبه با اسيدسولفوريك، اقدام به توليد سوسپانسيون كلوييدي پايدار داراي نانوكريستال‌هاي سلولز كردند.

با بهره‌گيري از روش هيدروليز اسيدي سوسپانسيون نانوكريستال سلولز از منابع سلولزي مختلفي شامل سلولز باكتريايي (Araki & Kuga, 2001، Roman & Winter, 2004)، ريزبلور سلولز[2] (Araki et al., 1999)، سلولز ديواره اوليه ساقه نيشكر (Dinand et al., 1999)، پنبه (Dong et al., 1999)، سلولز تونيكات (Favier et al., 1995)، و خمير سوزني برگان (بيشتر نوئل سياه) (Araki et al., 1998)، تهيه شده است.

بررسي‌ها براي تهيه نانوچندسازه‌هاي سلولزي نخستين بار با گروه پژوهشي CERMAV-CNRS[3] در شهر گرنوبل فرانسه در حدود سال ۱۹۹۴ آغاز شد. اين گروه نانوچندسازه‌ها را با روش قالب‌گيري محلول مخلوط تقويت‌كننده‌هاي نانومتري و پليمرهاي زمينه زيست‌تجزيه‌پذير تهيه‌كردند (Helbert et al., 1996 ،Favier et al., 1995).

(Favier et al., 1995) نخستين افرادي بودند كه با روش هيدروليز اسيدي، از سلولز تونيكات، ويسكر سلولز توليد كردند و از آن به‌عنوان تقويت‌كننده نانومتري در كوپليمر استايرن‌بوتيل‌اكريلات بهره‌گيري كردند. نانوچندسازه‌هاي سلولزي بر پايه نانوكريستال سلولز بدست آمده از سلولز باكتريايي و سلولزاستات‌بوتيرات با قالب‌گيري محلول با گرانرت و وينتر (Grunert & Winter, 2002)، توليد شد. (Oksman et al., 2006) نانوچندسازه پلي‌لاكتيك اسيد/ ويسكر سلولز با روش روزن‌راني(اكستروژن) توليد كردند. آنان از پلي‌اتيلن‌گليكول براي آسانگري فرآوري بهره‌گيري كردند. به خاطر ويژگي قطبي و انحلال‌پذيري در آب PVA، اين پليمر بسيار مناسب اختلاط با ويسكرهاي سلولز مي باشد. مجموعهاپايو و همكاران (Sriupayo et al., 2005) اقدام به تهيه و ارزيابي نانوچندسازه‌هاي PVA/ ويسكر آلفا كيتين كردند. آنان تاثير تيمار گرمايي را بر روي ويژگي‌ها نانوچندسازه‌هاي بدست آمده مورد بررسي قرار دادند. (Kvien & Oksman, 2007) با جهت دهي ويسكرهاي سلولز در پليمر زمينه PVA اقدام به ساخت نانوچندسازه تقويت شده در يك جهت كردند. همچنين ساخت نانوچندسازه‌هاي سلولزي از نانوكريستال سلولز بدست آمده از الياف سيسال و PVAc نيز گزارش‌شده‌است (Garcia de Rodriguez et al., 2006). در پژوهش پيش رو، ويژگي‌هاي مكانيكي ديناميكي، گرمايي و مكانيكي نانوچندسازه‌هاي سلولزي بدست آمده از ويسكرهاي سلولز پنبه و دو نوع مختلف PVA با وزن مولكولي و درجه هيدروليز متفاوت را مورد ارزيابي قرار گرفت. تغيير درجه هيدروليز PVA موجب تغيير ميزان استر باقي مانده و در نتيجه ميزان گروههاي هيدروكسيلي كوپليمرها مي‌شود.

به خاطر توانايي آميزش خوب PVA و ويسكرهاي سلولز با سطوح غني از گروه‌هاي هيدروكسيل، پيش‌بيني مي‌شود كه پيوندهاي هيدروژني قوي بين ويسكرهاي سلولز و كوپليمرهاي PVA پديدآيد. انتظار مي‌رود پيوندهاي هيدروژني بدست آمده موجب تقويت سطوح مشترك شده و تاثير مثبت بر روي ويژگي‌هاي نانوچندسازه داشته باشند.

مواد و روش‌ها

پليمر زمينه پليمر

از دو نوع (رده) كوپليمر PVA با وزن مولكولي و درجه هيدروليز متفاوت به‌عنوان پليمر زمينه استفاده شد (جدول۱). كوپليمرهاي ياد شده از شركت آلدريچ خريداري شد.

۱- Rånby & Ribi

۲- Microcrystalline cellulose

۳- Centre de Recherches Sur les Marcromolecules Vegetales. Centre Nadional de la Recherche Scientifique

جدول ۱- ويژگي‌هاي كوپليمرهاي**PVA** بهره‌گيري شده به عنوان پليمر زمينه

كد	درجه(رده)	وزن ملكولي ميانگين وزني M_w $(10^3 \times g.mol^{-1})$	درجه هيدروليز (٪)
۱	تمام‌هيدروليزشده	۱۴۶-۱۸۶	۹۹
۲	جزئي هيدروليزشده	۱۲۴-۱۸۶	۸۹

منبع: Aldrich Company

نانوكريستال‌هاي سلولز

نانوكريستال‌هاي سلولز يا ويسكرها از لينتر پنبه تهيه شدند. سوسپانسيون كلوييدي ويسكرهاي سلولز بر پايه روش‌هاي گزارش شده در منابع (Azizi Samir et al.,2004، Dong ، De Souza Lima et al., 2003 et al.,1996) تهيه شد. لينترپنبه با يك آسياب آزمايشگاهي خردشد. الياف پنبه به‌منظورخالص‌سازي، با محلول ۲NaOH% وزني مورد شستشو قرارگرفتند. شستشو در داماي اتاق به مدت ۱۲ ساعت با همزني مكانيكي انجام گرفت.

پس از پايان اين تيمار، الياف با آب مقطر شستشو داده‌شده وصاف شدند. هيدروليز اسيدي در محلول اسيد سولفوريك ۶۵% وزني انجام‌گرفت. نسبت اختلاط محلول اسيد با الياف در مخلوط بدست آمده ۱۱% وزني الياف بود. به منظور هيدروليز يكنواخت الياف پنبه، سوسپانسيون بدست آمده به مدت ۴۵ دقيقه در داماي ۴۵ درجه سلسيوس تحت همزني مكانيكي قرار گرفت. پس از پايان هيدروليز اسيدي، به منظور متوقف كردن فرآيند هيدروليز، بيدرنگ سوسپانسيون با افزودن آب مقطر سرد و رقيق شد. به منظور جداسازي الياف از محلول اسيدي از سانتريفوژ ۱۰۰۰۰ دور در دقيقه به مدت ۲۰ دقيقه در داماي ۱۰ درجه سلسيوس بهره‌گيري شد. شستشو با آب مقطر و متعاقب آن سانتريفوژ پنج مرتبه تكرار شد تا$pH=4$ بدست آمده شود. به منظور جداسازي اسيد آزاد باقي مانده در سوسپانسيون و حصول pH خنثي، سوسپانسيون بدست آمده در آب مقطر مورد ديالیز قرار گرفت. براي يكنواخت كردن سوسپانسيون از همزن مكانيكي با دور بالاي ۲۴۰۰۰ دور در دقيقه بهره‌گيري شد. سپس براي خردتر كردن ذرات از تيمار فراصوتي با بهره‌گيري از سونيفاير برانسون بهره‌گيري شد. به منظور جداسازي كلوخه‌هاي بزرگ‌تر باقي‌مانده، سوسپانسيون از صافي شيشه‌اي شماره ۱ عبور داده شد. به منظور جلوگيري از رشد باكتري چند قطره كلروفرم به سوسپانسيون اضافه شد و در يخچال نگهداري‌شد. ميزان نانوكريستال موجود در سوسپانسيون با روش توزين قبل و بعد از خشك كردن، تعيين شد.

فرآوري نانوچندسازه‌ها

به منظور تهيه محلول پليمر، كوپليمرهاي PVA در آب مقطر حل شدند. با توجه به نسبت وزني نانوكريستال‌هاي سلولز و پليمر زمينه PVA، حدود پنج گرم از كوپليمرها در ۸۰ گرم آب مقطر ۹۰ درجه سلسيوس به مدت ۶۰ دقيقه تحت‌همزني مكانيكي قرارگرفتند. پس از حل شدن كامل كوپليمرها، محلول‌هاي بدست آمده تا رسيدن به داماي اتاق تحت شرايط همزني باقي‌ماندند. براي تهيه نانوچندسازه‌ها با نسبت‌هاي مختلف نانوكريستال‌سلولز، محلول‌هاي پليمر بدست آمده با مقادير معيني از سوسپانسيون نانوكريستال‌سلولز مخلوط شده و در داماي اتاق به مدت ۳۰ دقيقه همزني شدند. مخلوط بدست آمده در درون قالب‌هاي تفلوني ريخته شده و در درون اتو با داماي ۳۵ درجه سلسيوس قرارداده‌شدند. نانوچندسازه‌ها پس از ۷۲ ساعت از قالب خارج شدند درحالي‌كه داراي ضخامت ميانگين ۲۰۰-۳۰۰μm بودند. نسبت اختلاط در نانوچندسازه‌هاي نهايي ۰، ۳،۶، ۹، ۱۲% وزني بود.

متعادل سازي نانوچندسازه‌ها

از آنجايي‌كه نانوچندسازه‌هاي ساخته شده از PVA بسته به فشار بخار اتمسفر مقادير مختلفي رطوبت جذب مي‌كنند، هر گونه ارزيابي ويژگي‌هاي اين مواد بايد در

شرايط متعادل‌سازي دقيقي انجام گيرد(Garcia de Rodriguez et al., 2006). به منظور ارزيابي تاثير رطوبت بر روي ويژگي‌هاي نانوچندسازه‌ها، مواد بدست آمده در چهار رطوبت نسبي مختلف ۰ ،۳۵، ۷۵، ۹۸% در دماي اتاق (۲۵°C-۲۰) متعادل سازي شدند. براي ايجاد رطوبت‌هاي نسبي ۰ ،۳۵، ۷۵و ۹۸٪ به‌ترتيب از نمك‌هاي اشباع $CuSO_4.5H_2O$, NaCl, $CaCl_2.6H_2O$, P_2O_5 بهره‌گيري‌شد. متعادل‌سازي دو هفته به طول انجاميد تا نانوچندسازه‌ها به تعادل رطوبتي با محيط ديسكاتور برسند(با توزين نمونه‌ها و اطمينان از ثابت شدن وزن).

آزمون‌ها

ريزنگاره‌هاي ميكروسكوپ الكتروني نانوكريستال‌هاي سلولز با ميكروسكوپ الكترونيFEG-SEM مدل ZEISS-ULTRA55 با ولتاژ شتاب ۱۰kv تهيه شدند. ويسكرهاي سلولز از يك قطره سوسپانسيون رقيق‌شده بر روي يك ميكرودرجه 200 mesh, Electron (Microscopy Sciences, Hatfield, PA, USA) رسوب‌دهي شدند.

براي بررسي ريخت‌شناسي نانوچندسازه‌ها از ميكروسكوپ الكتروني روبشي[1] SEM مدل JEOL JSM-6100 بهره‌گيري شد. نمونه‌ها با نيتروژن مايع منجمد شده و سپس شكسته‌شدند. سطوح شكسته با لايه نازكي از طلا در دستگاه پوشاننده‌يوني پوشانده شد. سپس ميكروگراف‌هاي ميكروسكوپ الكتروني با بهره‌گيري از ولتاژ ۷ kv تهيه شدند.

آزمون گرماسنجي‌روبشي‌تفاضلي با DSC[2] مدل Q100ساخت شركت TA ايالات متحده آمريكا (TA Instruments, New Castle, DE, USA)، مجهز به سامانه خنك‌كننده‌دستي نيتروژن‌مايع انجام گرفت. ۱۰ تا ۱۵ ميلي‌گرم از نانوچندسازه‌هاي متعادل‌سازي‌شده در درون ظرف‌هاي مخصوص(Pans) دستگاه DSC قرار داده‌شدند. نمونه‌ها در گستره‌ي گرمايي ۵۰ °C - تا ۲۵۰°C با نرخ گرمادهي ۱۰ °C در دقيقه در شرايط جو نيتروژن مورد آزمون قرارگرفتند.

ويژگي‌هاي مكانيكي‌ديناميكي نانوچندسازه‌ها با بهره‌گيري از دستگاه DMA[3] مدل RSA III ساخت شركت TA ايالات متحده آمريكا، مجهز به سامانه خنك‌كننده LN_2 ، در مدكشي اندازه‌گيري شد. اندازه‌گيري‌ها در شرايط بسامد ثابت ۱Hz، نرخ كرنش ۰/۰۰۸% (بر پايه ويسكوالاستيسيته خطي مواد گزينش شد)، گستره‌ي گرمايي ۶۰°C- تا ۲۵۰°C با نرخ گرمادهي ۵ °C در دقيقه انجام شد و فاصله دهانه فك mm ۵ بود. نمونه‌ها به صورت نوارهاي چهارگوش به پهناي mm ۵ از نانوچندسازه‌ها تهيه شد.

آزمون كشش استاتيك با بهره‌گيري از دستگاه DMA مدلRSA III با سرعت باز شدن دهانه mm ۰/۰۵ در ثانيه و فاصله دهانه فك mm ۱۰، انجام گرفت. نمونه‌هاي دمبلي شكل به پهناي mm ۳-۲ از نانوچندسازه‌ها ساخته شدند. براي هر نمونه ۳ تكرار انجام شد. نتايج آزمون در قالب طرح كاملاً تصادفي با نرم‌افزار آماري SPSS مورد تجزيه و تحليل قرار گرفت.

نتايج

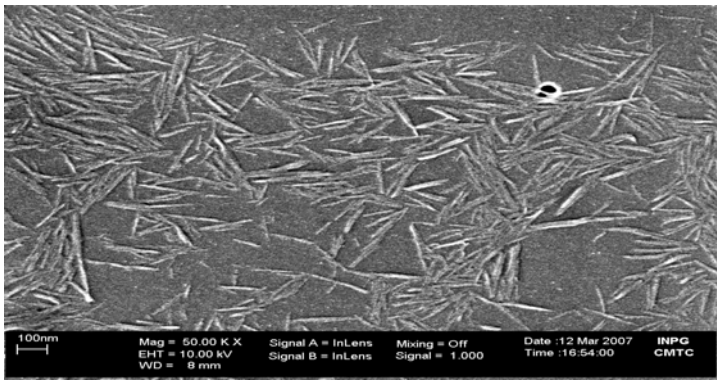
شناسايي نانوكريستال هاي سلولز

شكل ۱ ريزنگاره‌هاي ميكروسكوپ الكتروني نانوكريستال‌هاي بدست آمده از لينتر پنبه را نشان مي‌دهد. ميانگين قطر و طول ويسكرها با بهره‌گيري از نرم افزار ديجيتالي تجزيه و تحليل تصوير Axone محاسبه شد. حداقل ۵۰۰ اندازه‌گيري براي هر دو شاخص قطر و طول انجام گرفت. ميانگين قطر و طول ويسكرهاي لينتر پنبه به ترتيب ۳/۹nm ± ۱۴/۶ و۴۸/۲nm ± ۱۷۱/۶ بود. نبود قطعيت گزارش شده انحراف از معيار اندازه‌گيري‌ها مي باشد. ميانگين ضريب لاغري ويسكرها (L/D, L طول و D قطر) حدود ۱۲-۱۱ محاسبه شد كه نزديك به مقادير گزارش‌شده براي ويسكرهاي بدست آمده از لينتر پنبه در ديگر پژوهش‌ها است (De Souza Lima et al., 2003).

۱- Scanning Electron Microscopy

۲- Differential Scanning Calorimetry

۳- Dynamical Mechanical Analysis



شكل ۱- ريزنگاره ميكروسكوپ الكتروني نانوكريستال‌سلولز بدست آمده از لينتر پنبه

ويژگي‌هاي نانوچندسازه‌ها

ريخت‌شناسي نانوچندسازه‌ها

ريخت‌شناسي نانوچندسازه‌ها با ميكروسكوپ الكتروني روبشي (SEM) مورد بررسي قرارگرفت. در شكل ۲ سطح شكست كوپليمر جزيي‌هيدروليزشده خالص PVA (الف)، نانوچندسازه داراي ۱۲% نانوكريستال سلولز بدست آمده از آن (ب) و سطح شكست كوپليمر تمام هيدروليز شده[1] خالص (ت) و نانوچندسازه داراي ۱۲% نانوكريستال سلولز بدست آمده از آن(پ) با هم مقايسه شده است. سطوح شكست هر دو نوع درجه خالص PVA (الف، ت) يكنواخت به نظر مي رسد در حالي كه سطوح شكست نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از آن‌ها ناهمگن مي‌باشد كه ناشي از حضور نانوكريستال‌هاي سلولز است. اين ناهمگني به روشني در مورد كوپليمر PVA تمام هيدروليز شده(پ) شديدتر است كه نشان‌دهنده بر همكنش بهتر بين نانوكريستال‌هاي سلولز و اين نوع كوپليمر PVA مي باشد.

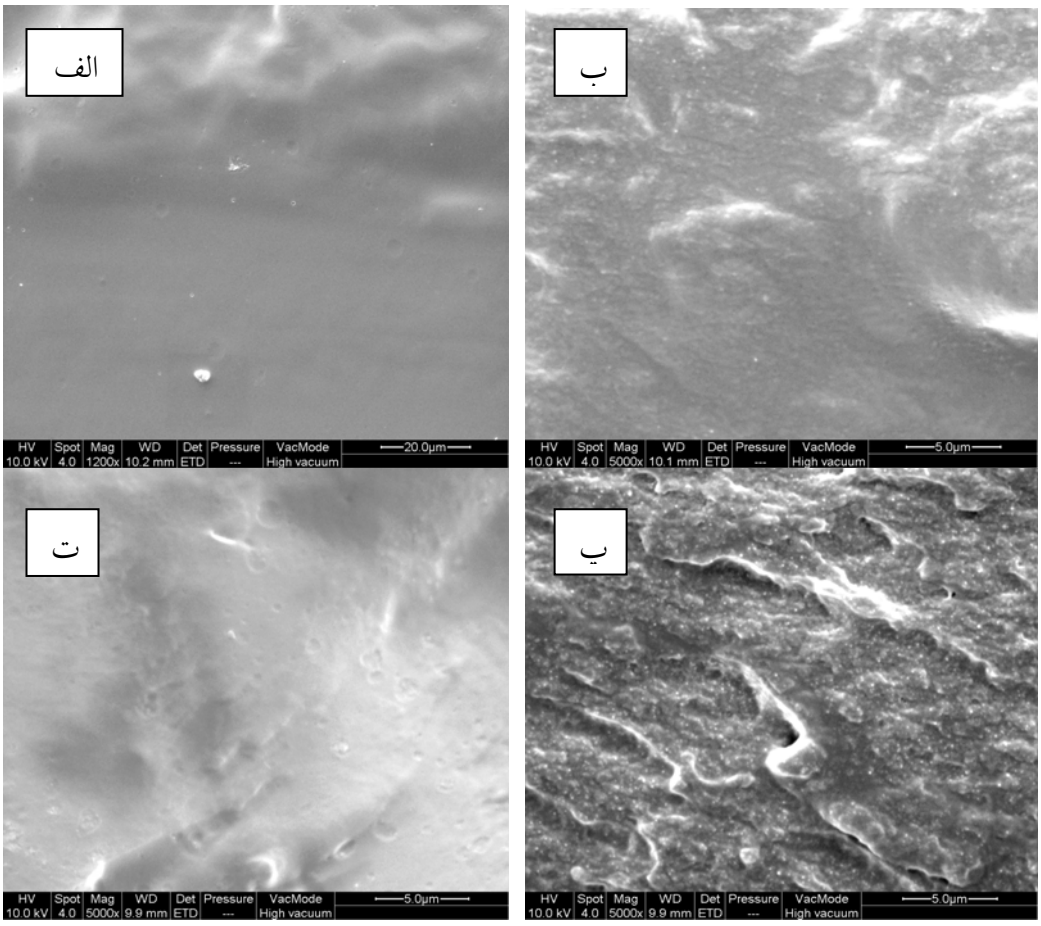
تجزيه گرمايي

دماي تبديل شيشه، T_g، نانوچندسازه‌ها عامل مهمي است كه ويژگي‌هايي مانند رفتار مكانيكي و ديناميك زنجيرهاي پليمر زمينه را كنترل مي‌كند. به‌طور كلي، در آزمون‌هاي DSC، T_g نقطه خميدگي در منحني افزايش گرماي ويژه در گذار شيشه - لاستيك پليمر در نظر گرفته مي‌شود.

مقادير T_g نانوچندسازه‌ها در رطوبت‌هاي مختلف در جدول ۲ ارائه شده‌است. همانگونه كه ديده مي‌شود در همه تركيب‌ها، با افزايش رطوبت‌نسبي T_g كاهش مي‌يابد. اين مسئله ناشي از تاثير پلاستيكي‌كنندگي مولكول‌هاي آب مي‌باشد. در نمونه‌هاي خشك با افزودن مقادير نانوكريستال سلولز T_g ثابت باقي مي ماند. در حالي كه در شرايط مرطوب T_g كاهش مي‌يابد. همانگونه كه ديده مي‌شود، در مورد كوپليمر جزئي‌هيدروليز شده، T_g تحت‌تأثير افزايش ميزان نانوكريستال واقع نمي‌شود. در مقابل، در مورد نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از كوپليمر تمام‌هيدروليزشده با افزايش ميزان نانوكريستال سلولز از ۰% به ۳%، T_g از C ° ۴۰/۴ به C ° ۴۵/۸ افزايش مي يابد. با افزايش مقادير بيشتر نانوكريستال سلولز مقادير T_g نزديك ثابت باقي مي‌ماند. اين مسئله مي‌تواند به‌پديده شبكه‌اي شدن (percolation)[2] ويسكرهاي سلولز كه در ديگر پژوهش ها هم گزارش شده است (Garcia de Rodriguez et al., 2006) نسبت داده شود. بالاتر از حد آستانه پديده شبكه‌اي شدن (درصد اختلاط ۳%)، افزايش ميزان نانوكريستال‌هاي سلولز تاثير چنداني بر روي T_g ندارند.

۱- Fully hydrolyzed

۲- percolation: تشكيل شبكه سه‌بعدي به‌هم پيوسته از ويسكرهاي سلولز در درون ماتريس پليمر.



شكل ۲- ميكروگراف ميكروسكوپ الكتروني سطح شكست كوپليمر جزيي‌هيدروليزشده خالص **PVA** (الف)، نانوچندسازه داراي ۱۲% نانوكريستال سلولز بدست آمده از آن (ب) و سطح شكست كوپليمر تمام هيدروليز شده خالص (ت) و نانوچندسازه داراي ۱۲% نانوكريستال سلولز بدست آمده از آن (پ).

جدول ۲- مقادير دماي تبديل‌شيشه نانوچندسازه‌ها در رطوبت‌هاي نسبي مختلف

نوع **PVA**	مقادير نانوكريستال (٪)	رطوبت نسبي (٪)			
		T_g (ºC) ۰	T_g (ºC) ۳۵	T_g (ºC) ۷۵	T_g (ºC) ۹۸
۱	۰	۴۰/۴۴	۴۵/۴۵	۰/۸۸	-۲۱/۷۱
	۳	۴۴/۲۵	۴۶/۶۸	۲/۱۲	-۱۸/۱۴
	۶	۴۴/۹۹	۴۵/۹	۲/۲۶	-۱۱/۸۵
	۹	۴۴/۵۵	۴۶/۱۵	۲/۶	-۸/۲۳
	۱۲	۴۵/۵۷	۴۶/۶	۲/۷۱	-۴/۷۳
۲	۰	۶۶/۵۵	۴۵/۷	۹/۰۶	-۱۸/۳
	۳	۶۵/۰۳	۴۵/۹	۸/۲۳	-۱۶/۷۵
	۶	۶۵/۲۹	۴۶/۰۶	۶/۳۶	-۸/۱۵
	۹	۶۵/۵۷	۴۵/۴۹	۱۰/۴۶	-۶/۱۹
	۱۲	۶۶/۱۴	۴۵/۷۷	۵/۵۱	-۳/۱

ويژگي‌هاي مكانيكي ديناميكي

فاويه و همكاران نخستين افرادي بودند كه بهبود ويژگي‌هاي مكانيكي‌ديناميكي نانوچندسازه‌هاي سلولزي را گزارش كردند (Favier, 1995 ، Favier et al.,1995). شكل ۳، مدول ذخيره (E') نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از PVA تمام هيدروليز شده را به‌صورت تابعي از دما در رطوبت‌هاي مختلف نشان مي‌دهد. منحني‌ها در دماهاي پايين‌تر نرمال‌سازي شده‌اند. صرف‌نظر از تاثير رطوبت، افزايش درصد نانوكريستال‌هاي سلولز مدول لاستيكي PVA را افزايش مي‌دهد. در نمونه‌هاي خالص PVA در نقطه T_g مدول ذخيره كاهش شديد مي‌يابد. در حالي كه با افزايش درصد نانوكريستال‌ها شدت اين افت كاهش مي‌يابد. اين اثر در هر دو نوع پليمر زمينه PVA بدون توجه به درجه هيدوليز آن‌ها ديده شد.

موقعيت دمايي اين افت مدول، بستگي به رطوبت نسبي داشته و همخواني نزديكي با نتايج DSC دارد. در دماهاي فراتر از T_g يعني در حالت لاستيكي پليمر زمينه، اثر تقويت‌كنندگي نانوكريستال‌هاي سلولز به خاطر ايجاد محدوديت در توانايي حركت زنجيرهاي پليمري، مشهودتر است. در نمونه هاي با رطوبت بالا ديده شد كه همگام با افزايش دما در طي آزمايش ، مدول ذخيره‌ي لاستيكي[1] به خاطر از دست دادن رطوبت ، افزايش يافت(شكل ت۳). اين مسئله ناشي از خروج آب از نمونه و حذف اثر پلاستيكي‌كنندگي آن است. يكي از شاخص‌هاي اندازه‌گيري T_g با آزمون DMA[2]، منحني tan δ مي‌باشد، به‌صورتي كه نقطه اوج اين منحني بيانگر نقطه T_g نمونه است.

شكل ۴ tan δ را به صورت تابعي از دما براي نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از PVA تمام هيدروليز شده در رطوبت ۰ % (شكل الف۴) و ۹۸% (شكل ب۴) نشان مي‌دهد. صرف‌نظر از تاثير رطوبت هيچ‌گونه تغييري در موقعيت اوج منحني با افزودن نانوكريستال‌سلولز ديده نشد. افزايش درصد رطوبت منجر به كاهش دماي موقعيت اوج منحني شد كه بيانگر كاهش T_g مي‌باشد. اين نتايج با نتايج بدست آمده از DSC همخواني كامل داشت. مشاهدات همانند در ديگر پژوهش‌ها گزارش شده است (Chazeau et al.,1999، Sakurada et al.,1992).

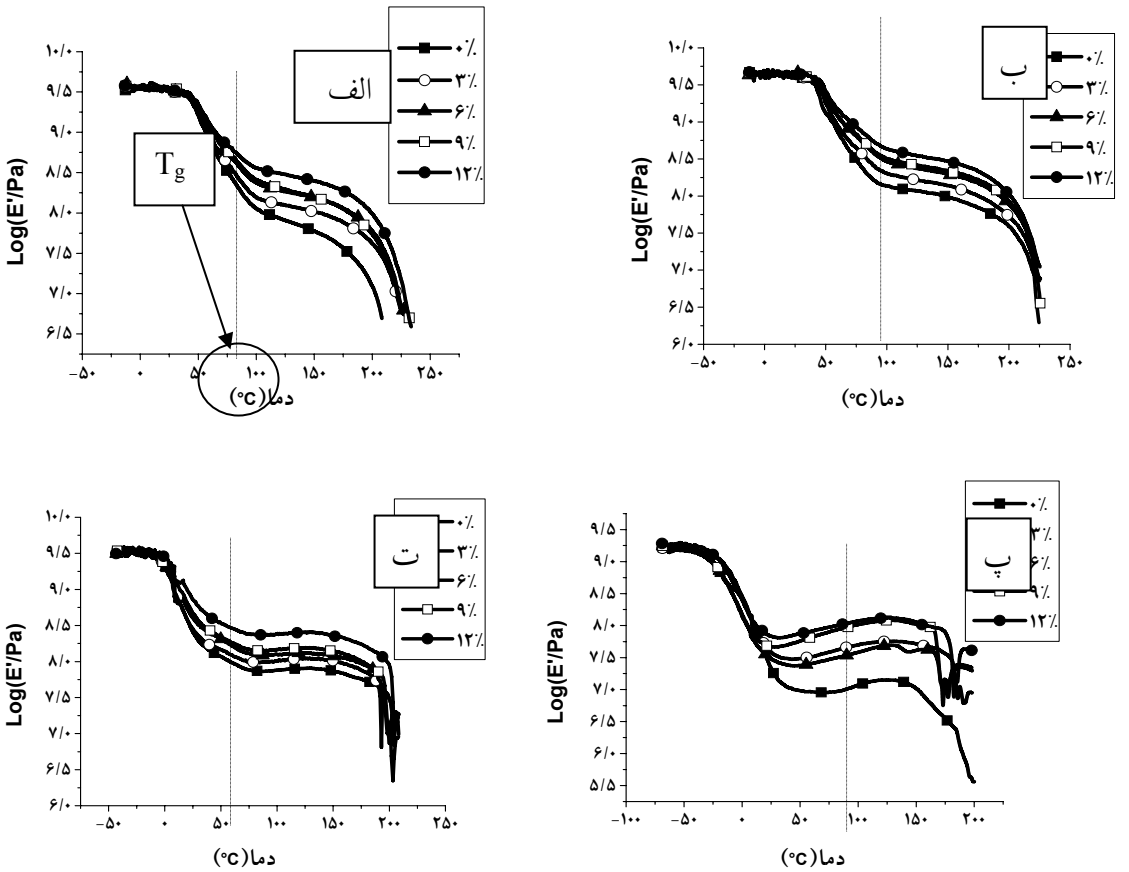
آزمون كشش

آزمون كشش ايستائي بر روي نمونه‌هاي نانوچندسازه‌ها انجام گرفت. همه نمونه‌ها يك ناحيه آغازين تغيير شكل الاستيك را بروز دادند. منحني تنش- كرنش نمونه‌هاي خشك پس از تغيير شكل الاستيك آغازين يك اوج بروز داده و سپس به‌صورت ثابت تا نقطه تسليم ادامه پيدا كرد. در حالي كه در نمونه‌هاي مرطوب منحني تنش -كرنش بدون بروز اوج پس از تغيير شكل كششي (الاستيك) اوليه در ناحيه تغيير شكل پلاستيكي افزايش پيدا كرد تا به نقطه تسليم رسيد.

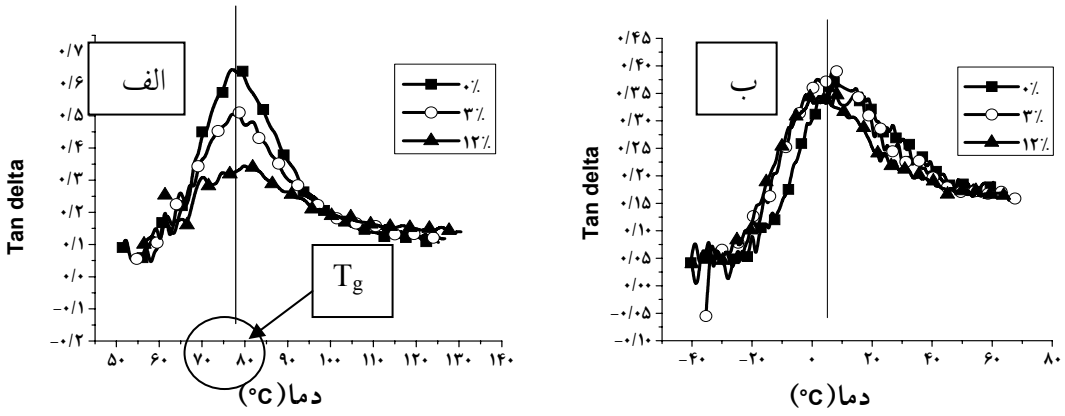
شكل ۵ مقادير مدول يانگ نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از PVA تمام‌هيدروليزشده را به‌صورت تابعي از درصد نانوكريستال‌سلولز و رطوبت نسبي نشان مي‌دهد. مدول كشساني كششي نانوچندسازه‌ها در همه رطوبت‌هاي نسبي با افزايش درصد نانوكريستال‌سلولز افزايش يافت.

۱- Rubbery storage modulus

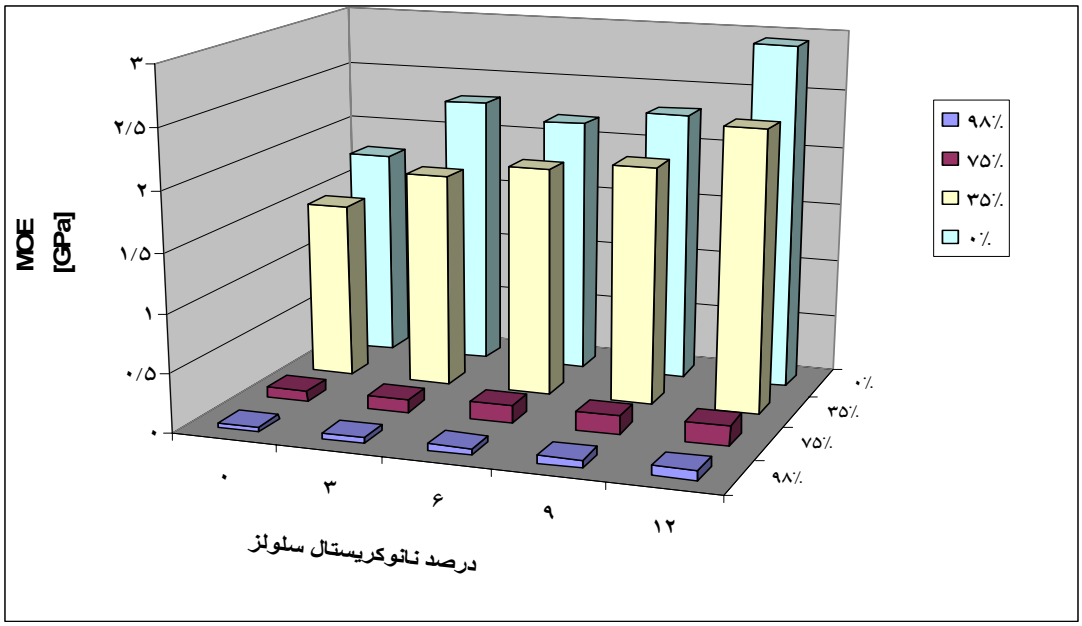
۲- Dymical Mechanical Analysis



شکل ۳- لگاریتم مدول ذخیره **(E')** به‌صورت تابعي از دما براي نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از **PVA** تمام‌هیدرولیزشده در رطوبت‌هاي ۰٪(الف)، ۳۵٪(ب)، ۷۵٪(ت)، ۹۸٪(پ)



شکل ۴- مقادیر **tan δ** به‌صورت تابعي از دما براي نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از **PVA** تمام‌هیدرولیزشده در رطوبت‌هاي ۰٪(الف)، ۹۸٪(ب)



شكل ۵- مقادير مدول يانگ نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از **PVA** تمام هيدروليزشده به‌صورت تابعي از درصد نانوكريستال‌سلولز و رطوبت نسبي

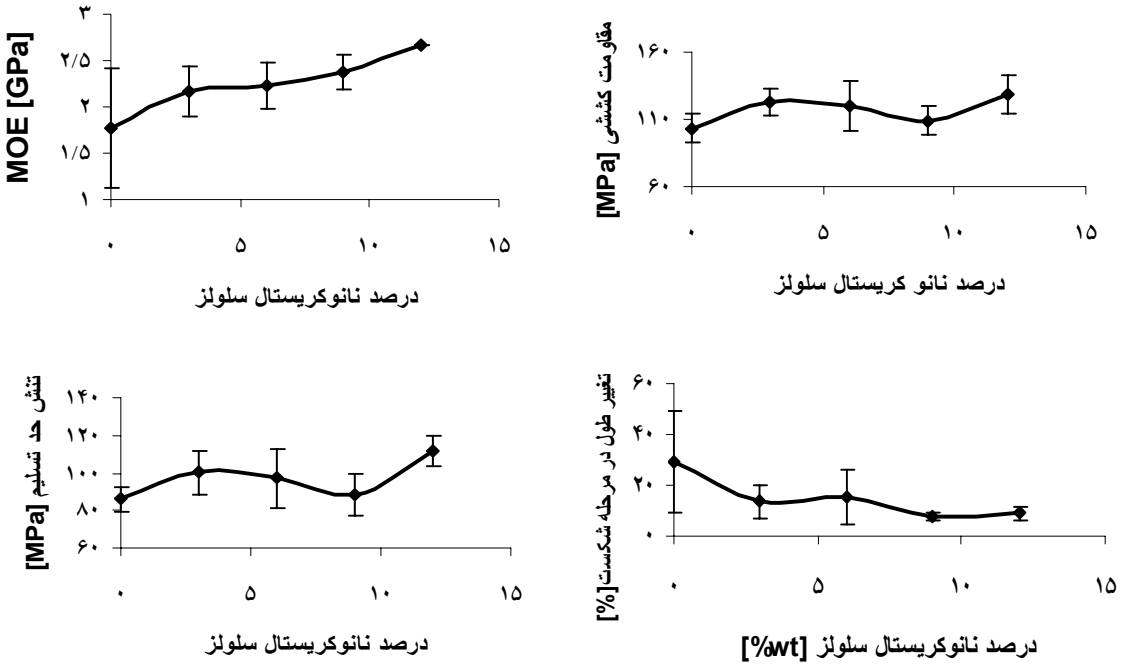
افزايش رطوبت نسبي منجر به كاهش مدول كششي شد كه ناشي از كاهش T_g مي‌باشد. شكل ۶ ويژگي‌هاي مكانيكي نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از PVA جزئي هيدروليز شده را در رطوبت ۰% نشان مي‌دهد. در مقايسه با PVA خالص افزودن نانوكريستال‌سلولز موجب افزايش مدول‌كشي و تنش حد تسليم شد. اين افزايش در محدوده ۰ تا ۳% نانوكريستال بسيار چشمگيرتر بود. همزمان با اين افزايش‌ها تغيير طول در مرحله شكست نمونه‌ها از ۲۹/۵% براي PVA خالص به ۹/۱% براي نانوچندسازه داراي ۱۲% نانوكريستال كاهش پيدا كرد. شكل ۷ درصد بهبود مدول كشساني را به‌صورت تابعي از درجه هيدروليزپليمر زمينه در رطوبت ۰% نشان مي‌دهد. درصد بهبود نسبي مدول كشساني نشان‌دهنده ميزان اثر تقويت‌كنندگي نانوكريستال‌سلولز بوده و برابر رابطه زير محاسبه شد.

(۱)

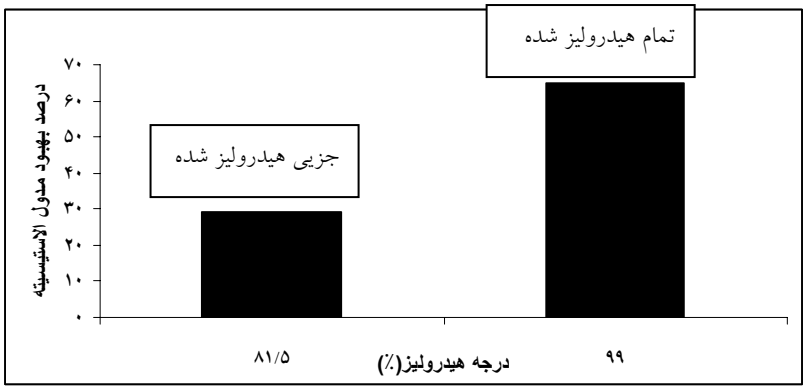
$$\text{درصد بهبود نسبي مدول كشساني} = \left(MOE_{12} - MOE_0\right)100/MOE_0$$

كه MOE_0 , MOE_{12}[۱] به ترتيب بيانگر مدول يانگ PVAخالص و نانوچندسازه داراي ۱۲٪ نانوكريستال سلولز مي باشد. افزايش درجه هيدروليز پليمر زمينه منجر به افزايش اثر تقويت‌كنندگي نانوكريستال‌سلولز مي‌شود. اين مسئله ناشي از برهمكنش‌هاي بين PVA و نانوكريستال سلولز از راه پيوندهاي هيدروژني مي‌باشد. با افزايش درجه هيدروليز PVA ، شمار گروه‌هاي هيدروكسيل آن افزايش پيدا كرده و در نتيجه شمار پيوندهاي هيدروژني بين پليمر زمينه و تقويت‌كننده افزايش مي‌يابد. اين برهمكنش‌ها منجربه ايجاد مواد بسيار محكمي مي‌شود اما از طرف ديگر تغييرطول در مرحله شكست آن‌ها كاهش مي‌يابد.

۱- Modulus of Elasticity



شکل ۶- ويژگي‌هاي مکانيکي نانوچندسازه‌هاي بدست آمده از **PVA** جزئي هيدروليز شده در رطوبت ۰%



شکل ۷- درصد بهبود مدول کشساني به‌صورت تابعي از درجه هيدروليزپليمر زمينه در رطوبت ۰%.

بحث و نتيجه‌گيري

در اين بررسي ويژگي‌هاي مکانيکي - ديناميکي و گرمايي نانوچندسازه‌هاي زيست‌تجزيه‌پذير بدست آمده از نانوکريستال‌سلولز لينترينيه و دو نوع کوپليمر پلي‌وينيل‌الکل مقايسه شدند. نتايج نشان از برهمکنش قوي‌تر پرکننده/پليمر زمينه در نانوچندسازه‌هاي بدست آمده PVA تمام هيدروليز شده در مقايسه با PVA جزيي هيدروليز شده، دارد. داده‌هاي بدست آمده از DSC نشان داد که در رطوبت‌هاي پايين افزودن نانوکريستال‌ها تاثير چنداني بر روي T_g ندارد در حالي که در رطوبت‌هاي بالا موجب افزايش T_g مي‌شود. افزايش T_g به تشکيل لايه‌ي آب در سطح مشترک پرکننده/پليمر زمينه نسبت داده شد که موجب کاهش اثر پلاستيکي کنندگي[1] مولکول‌هاي آب بر روي پليمر زمينه مي‌شود. اين يافته‌ها با نتايج بدست آمده از DMA همخواني کامل داشت. مشاهدات همانند در ديگر پژوهش‌ها گزارش شده است (Chazeau et

۱- Plasticizing effect

(Sakurada et al.,1992،al.,1999). اثر تقويت‌كنندگي ويسكرهاي سلولز هم باDMA و هم با آزمون كشش ديده شد. براي هر دو نوع پليمر زمينه PVA ، مدول‌ذخيره‌لاستيكي افزايش نشان داد. مهم‌ترين اثر افزودن نانوكريستال‌ها افزايش ثبات گرمايي مدول‌ذخيره‌كامپوزيت‌ها در دماهاي بالاتر از T_g بود. اين نتايج با پديده شبكه‌اي شدن يعني تشكيل شبكه سلولزي درون پليمر زمينه پليمر ارتباط پيدا مي‌كندكه در ديگر پژوهش‌ها نيزگزارش شده‌است (Garcia de Rodriguez et al., 2006). افزودن نانوكريستال‌ها ويژگي‌هاي مكانيكي هر دو نوع كوپليمر PVA را بهبود بخشيد. تاثير تقويت كنندگي نانوكريستال‌ها در PVA تمام هيدروليز شده نسبت به PVA جزيي هيدروليز شده چشمگيرتر بود. از آنجاييكه PVA تمام هيدروليز شده، نسبت به PVA جزيي هيدروليز شده گروه‌هاي هيدروكسيلي بيشتري دارد افزايش تاثير تقويت كنندگي نانوكريستال‌هاي سلولز در PVA تمام هيدروليز شده، به افزايش شمار پيوندهاي هيدروژني احتمالي بين نانوكريستال‌هاي سلولز و پليمر زمينه نسبت داده شد.

منابع

1- Araki, J. & S. Kuga, 2001. Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals, *Langmuir*, 17:15 4493-4496.

2- Araki, J., M. Wada, S. Kuga & T. Okano, 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose, *Colloids Surf. A*, 142:1 75-82.

3- Araki, J., M. Wada, S. Kuga & T. Okano, 1999. Influence of surface charges on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *J. Wood Sci.*,. 45:3 258-261.

4- Azizi Samir, M.A.S., F. Alloin, J.-Y. Sanchez & A. Dufresne, 2004. Cellulose nanocrystals reinforced poly (oxyethylene), *Polymer*, *45* (12), 4033-4041.

5- Bastioli, C., 2005. Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra Technology Limited Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK.

6- Chang, J.H., T. G. Jang, K. J. Ihn, & G.S. Sur, 2003. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: pristine clays and organoclays, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90:12 3204-3214.

7- Chazeau, L., J.Y. Cavaillé, G.R. Canova, R. Dendievel & B. Boutherin, 1999. Properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71:11 1797-1808.

8- De Souza Lima, M.M., J.T. Wong, M. Paillet, R. Borsali & R. Pecora, 2003. Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers, *Langmuir*, 19:1 24-29.

9- Dinand, E., H. Chanzy & M.R. Vignon, 1999. Cellulose Microfibrils followed by 13C CP-MAS NMR, *Food Hydrocolloids*, 13:3 275-283.

10- Dong, X.M., T. Kimura, J.F. Revol & D.G. Gray, 1996. Effects of Ionic Strength on the Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites , *Langmuir*, 12:8 2076-2082.

11- Dong, X.M., J.F. Revol & D.G. Gray, 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose , *Cellulose*, 5:1 19-32.

12- Eichhorn, S.J., C.A. Baillie, N. Zafeiropoulos, L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell, A. Dufresne, K.M. Entwistle, P.J. Herrera-Franco, G.C. Escamilla, L. Groom, M. Hugues, C. Hill, T.G. Riais, & P.M. Wild, 2001. Current international research into cellulosic fibres and composites, *J. Mater. Sci.*, 36:9 2107-2131.

13- Favier, V., 1995. Etude de nouveaux mate´riaux composites obtenus a` partir de latex filmoge`nes et de whiskers de cellulose: effect de percolation me´canique. Ph.D. Thesis, Joseph Fourier University, Grenoble, France.

14- Favier, V., G.R. Canova, J.Y. Cavaillé, H. Chanzy, A. Dufresne & C. Gauthier, 1995. Nanocomposites materials from latex and cellulose whiskers, *Polym. Adv. Technol.*, 6 351-355.

15- Favier, V., H. Chanzy & J.Y. Cavaillé, 1995. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers , *Macromolecules*, 28:18 6365-6367.

16- Garcia de Rodriguez, N.L., W. Thielemans & A. Dufresne, 2006. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites, *Cellulose*, 13 261-270.

17- Grunert, M. & W.T. Winter, 2002. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals *J. Polym. Environ.*, 10:1-2 27-30.

18- Helbert, W., J.Y. Cavaillé & A. Dufresne, 1996. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: processing and mechanical behaviour *Polym. Compos.*, 17:4 604-611.

19- Kvien, I. & K. Oksman, 2007. Orientation of cellulose nanowhiskers in polyvinyl alcohol, *Appl. Phys. A*, 87:4 641-643.

20- Lim, S.T., Y.H. Hyun, H.J. Choi & M.S. Jhon, 2002. Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites, *Chem. Mater.*, 14:4 1839-1844.

21- Mathew, A.P. & A. Dufresne, 2002. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 3:3 609-617.

22- Morin, A. & A. Dufresne, 2002. Nanocomposites of chitin whiskers from Riftia tubes and poly(caprolactone) *Macromolecules*, 35:6 2190-2199.

23- Mowiol brochure, 1999. Clariant GmbH, Division CP BU *Polyvinyl Alcohol / Polyvinyl Butyral Marketing*, Am Unisys-Park 1, D – 65843, Sulzbach.

24- Okamoto, K., S.S. Ray & M. Okamoto, 2003. New poly (butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. 2. Effect of organically modified layered silicates on morphology, materials properties, melt rheology, and biodegradability, *J. Polym. Sci. Part B*, 41:24 3160-3170.

25- Oksman, K., A.P. Mathew, D. Bondeson & I. Kvien, 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites, *Composites Science and Technology*.

26- Pantoustier, N., B. Lepoittevin, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome & P. Dubois, 2002. Biodegradable polyester layered silicate nanocomposites based on poly(ε-caprolactone), *Polym. Eng. Sci.*, 42:9 1928-1937.

27- Rånby, B.G., 1949 *Acta Chem. Scand.*, 3 649-650.

28- Rånby, B.G. & E. Ribi, 1950. *Experientia*, 6 12-14.

29- Ray, S.S. & M. Bousmina, 2005. Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites, *Prog.Mat. Sci.*, 50:8 962–1079.

30- Ray, S.S., K. Okamoto, P. Maiti, & M. Okamoto, 2002. New poly(butylenes succinate)/layered silicate nanocomposites.1. Preparation, characterization, and mechanical properties *J. Nanosci. Nanotech.*, 2:2 171-176.

31- Ray, S.S., M. Bousmina, & K. Okamoto, 2005. Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite, *Macromol. Mater. Eng.*, 290:8 759-768 .

32- Roman, M. & W.T. Winter, 2004. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose, *Biomacromolecules*, 5:5 1671-1677.

33- Sakurada, I., Y. Nukushima & T. Ito, 1992. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers, *J. Polym. Sci.*, 57:165 651-660.

34- Sriupayo, J., P. Supaphol, J. Blackwell & R. Rujiravanit, 2005. Preparation and characterization of α-chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films with or without heat treatment, *Polymer*, 46:15 5637-5644.

35- Strawhecker, K.E. & E. Manias, 2000. Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/Na^+-montmorillonite nanocomposites, *Chem. Mater.*, 12:10 2943-2949.

36- Wang, Y., Y. Wang, & D. Yan, 2003. Properties of poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite fiber, *Polym. Prepr.*, 44:1 1102-1103.

37- Yu, Y.H., C.Y. Lin, J.M. Yeh, & W.H. Lin, 2003. Preparation and properties of poly (vinyl alcohol)-clay nanocomposite materials, *Polymer*, 44:12 3553-3560.

Preparation and Evaluation of Dynamic - Mechanical and Thermal Properties of Cellulose Nano-crystals / PVA Copolymers Nano-composites

M. Roohani[*1], Gh. Ebrahimi[2], A. N. Karimi[2], A. Dufresne[3] and N. Belgacem[3]
[1] Ph.D. student, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran
[2] Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran
[3] Professor, Laboratory of Pulp and Paper Science and Graphic Arts, National Institute Polytechnic of Grenoble, France
(Received: 18 November 2007, Accepted: 24 June 2008)

Abstract

The goal of this work was to compare the mechanical and thermal properties of biopolymer based nanocomposites prepared from cotton whiskers and copolymers of polyvinyl alcohol. The cotton whiskers, prepared by acid hydrolysis of cotton linter, consisted of slender rod-like nanoparticles. The average length and width of these whiskers were about 172 and 15 nm, respectively, leading to an average aspect ratio around 11-12. After blending the suspension of cotton whiskers with the solution of PVA, nanocomposite films were prepared by a casting/evaporation technique. The degree of hydrolysis of the matrix was varied to change the hydrophilic character of the polymer matrix and then the degree of adhesion between the filler and the matrix. Nanocomposite materials were conditioned at various moisture contents in order to evaluate the effect of this parameter on the composite structure. The dynamic mechanical and thermal properties of the films were characterized using DMA and DSC, respectively. Tensile tests were performed to estimate mechanical properties of the films. The storage modulus of nanocomposite materials was improved by adding reinforcement. However, the glass transition temperature was not changed. Increasing relative humidity decreased Tg and had negative effect on mechanical properties.The degree of crystallinity and the values of the melting temperature are found to decrease with increase in loading level. Properties improvement in fully hydrolyzed copolymers was more significant than partially hydrolyzed copolymers.

Keywords: Nanocomposite, Cotton whiskers, Poly (vinyl alcohol), dynamic mechanical properties

*Corresponding author: Tel: +98 912 2249698 , Fax: +98 261 2227765 , E-mail: mroohani@gmail.com