



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
FILMES DE BLENDA DE LÁTEX**

Elisângela Moura Linares

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

CAMPINAS
2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

L632c Linares, Elisângela Moura.
Caracterização microestrutural de filmes de blendas
de látex / Elisângela Moura Linares. -- Campinas, SP:
[s.n], 2009.

Orientador: Fernando Galembeck.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Química.

1. Blendas. 2. Látex. 3. Borracha natural.
4. Nanocompósitos. I. Galembeck, Fernando.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Microstructural characterization of latex blend films

Palavras-chaves em inglês: Blends, Latex, Natural rubber, Nanocomposites

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Prof. Dr. Fernando Galembeck (presidente), Profa. Dra. Regina Célia Reis Nunes (IMA-UFRJ), Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 18/09/2009

Dedico esta dissertação aos meus pais
Alceu e Enedir, ao meu irmão Alceu Júnior
e ao meu namorado Sergio Augusto
pelo apoio, carinho e incentivo
durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradecimentos

A Deus por ter me abençoado em cada momento e por ter tornado tudo possível.

Ao Professor Fernando Galembeck pela orientação, pelas oportunidades de crescimento profissional e pelos ensinamentos que me acompanharão ao longo de minha carreira.

À minha amiga Dra. Márcia M. Rippel pelas valiosas discussões científicas e contribuições que enriqueceram o meu trabalho e pelo apoio nos momentos necessários.

Ao meu amigo Dr. Carlos A. R. Costa pelas discussões e por ter compartilhado seu profundo conhecimento em microscopia de força atômica.

Ao Dr. Carlos A. P. Leite pelo valioso treinamento em microscopias eletrônicas e pelas preciosas discussões científicas.

Ao meu amado Sergio A. V. Jannuzzi pelo carinho, apoio, compreensão e pelas importantes discussões e contribuições científicas.

Aos técnicos de laboratório: Maria do Carmo, Ana e Marcus pela ajuda nos aspectos práticos de laboratório.

Aos meus grandes e estimados amigos Bárbara Mano, Renan Pirolla, Heloisa Schumacher, Willian Oliveira, Neuza Jannuzzi, Deo Jannuzzi e Débora Figueiredo pela amizade, carinho e incentivo.

Aos amigos de laboratório Rúbia, Leonardo, Fernando, Juliana, Shah, Cristiane, Telma, Camila, Fábio, Melissa, César, Tiago, Luís, Rafael, Yara, Sérgio Bertazzo, Marilena, Rogério pela amizade e companheirismo.

Aos técnicos do IQ Lea, Daniel e Felipe pelo auxílio com equipamentos.

À minha mãe Enedir pelo carinho e apoio em todos os momentos. Ao meu pai Alceu pelo apoio e pelas encorajadoras conversas. Ao meu irmão Juninho pelo carinho e incentivo.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Elisângela Moura Linares

Brasileira, nascida em Campinas- SP em 21/1/1985.

Endereço residencial: Rua Heroína Maria Soldado, 238

Jardim Chapadão – Campinas, SP – Brasil CEP 1307–200

Telefone: (19) 81882747

E-mail: elis_linares@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

2003 – 2006: Bacharel em Química – Universidade Estadual de Campinas-SP, Brasil.

2006 – 2008: Bacharelado em Química com atribuição tecnológica – Universidade Estadual de Campinas-SP, Brasil.

Experiência Profissional

- ✓ *Julho – Agosto de 2008 - Estágio em pesquisa - Nanosystems Initiative Munich (NIM), Alemanha*

Laboratório de Bio-física, Ludwig Maximilians Universität, Munique, Alemanha

Projeto: *Estudo de interações entre polieletrólitos e superfícies por espectroscopia de força*

Orientador: Prof. Dr. Hermann Gaub e Dr. Ann Fornof

- ✓ *Janeiro – Junho de 2007 – Estágio em indústria - Rhodia Poliamida e Especialidades S.A., 1-6/2007*

Desenvolvimento de novos produtos e processos de polimerização.

Centro de Pesquisas de Paulínia (P&D)

- ✓ *2005 – 2006 – Estágio em pesquisa (iniciação científica) - UNICAMP*

Projeto Fapesp (Processo 05/59096-0)

Microscopia de Força Atômica e técnicas derivadas na caracterização de nanocompósitos de látex

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

✓ 2004 – 2005 – Estágio em pesquisa (iniciação científica) - UNICAMP

Projeto Fapesp (Processo 04/05506-0): *Estudo da modulação do potencial redox e da eletropolimerização de dopamina por Espectroscopia de Ressonância de Plásmon acoplada à Eletroquímica*

Orientador: Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota.

✓ 2003 – 2004 – Estágio em pesquisa (iniciação científica) - UNICAMP

Projeto: *Desenvolvimento de uma metodologia utilizando fluorescência molecular para a determinação de salicilato em medicamentos e fluidos corpóreos*

Orientador: Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota.

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1- LINARES EM; VALADARES LF; SILVA CA; REZENDE CA; LEITE CAP; GALEMBECK F “Molecular mapping by low-loss-energy EFTEM imaging”, *Analytical Chemistry* **2009**, 81, 2317.

2- VALADARES LF; LINARES EM; BRAGANÇA FC; GALEMBECK F, “Electrostatic adhesion of nanosized particles: the cohesive role of water”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 8534.

3- LINARES EM; TROMBETA LP; MOREIRA AB; SOTOMAYOR P; KUBOTA LT “A fluorescence spot test for salicylate determination”, *Analytical Letters*, **2007**, 40, 573.

Participação em congressos, workshops e cursos

Vinte e uma participações em congressos nacionais e internacionais, workshops e cursos.

RESUMO

Este trabalho mostra o efeito da distribuição de espécies iônicas na morfologia e nas propriedades mecânicas de filmes de blendas de látices, e também demonstra o uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada (EFTEM) para caracterização morfológica das blendas e de seus nanocompósitos com argila, explorando a região de baixa perda de energia de elétrons. Blendas de látex de borracha natural (NR)/poli(estireno-acrilato de butila) [P(S-BA)] e NR/poli(cloreto de vinila) [PVC] foram investigadas, utilizando-se microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM). Através dos mapas de potencial elétrico, foi verificada a ocorrência de migração de espécies iônicas da blenda de uma fase polimérica para a outra, durante a preparação da blenda. Esta migração é espontânea, porque permite a redução da energia do sistema através da diminuição da repulsão eletrostática entre íons, distribuindo-os entre as fases, e é direcionada para o polímero que inicialmente tem menor concentração de cargas e apresenta maior constante dielétrica. Os domínios formados pelos dois componentes da blenda apresentam sinais de carga opostos, o que contribui para o aumento na compatibilidade, através da adesão eletrostática. Os espectros de baixa perda de energia mostram diferenças nas estruturas moleculares dos polímeros das blendas. Essas diferenças se expressam através de mudanças de contraste em imagens de perda de energia (mapas moleculares) adquiridas entre 20 e 90 eV. Blendas de NR/P(S-BA), P(S-BA)/PVC, P(S-BA)/poli(estireno-metacrilato de 2-hidroxietila) e seus respectivos nanocompósitos foram analisados por EFTEM que revelou domínios em escala nanométrica, mesmo tendo pequenas diferenças na composição química, sem a necessidade de corar a amostra. Nos nanocompósitos, a disposição das lamelas de argila foi revelada graças ao cancelamento do contraste entre os polímeros.

Abstract

This work shows the effect of ionic specie distribution on the morphology and on the mechanical properties of latex blend films, as well as it demonstrates the use of energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) technique to morphological characterization of these blends and its clay nanocomposites, by exploring the low-loss electron energy region. Natural rubber (NR)/poly(styrene-butyl acrylate) [P(S-BA)] and NR/poly(vinyl chloride) [PVC] blends were investigated by scanning electric potential microscopy (SEPM). Using the electric potential maps, it has been observed ionic specie migration from one polymer phase towards the other, during blend preparation. The migration is spontaneous because it allows the reduction of system energy thanks to the decreasing of ion-ion electrostatic repulsion given by ion distribution throughout the phases. The migration is directed towards the polymer that has initially the lower charge concentration and that presents the higher dielectric constant. The domains formed by the two blend component present opposite charge signals, which contribute to compatibility enhancement through electrostatic adhesion. Low-energy-loss electron spectra show differences on molecular structure of polymers that form the blends. Such differences are expressed through contrast changing in low-energy-loss images (molecular maps) acquired between 20 and 90 eV. NR/P(S-BA), P(S-BA)/PVC, P(S-BA)/poly(styrene-2-hydroxyethyl metacrylate) and their respective clay nanocomposites have been analyzed by EFTEM without staining and it revealed nano-sized domains, even when chemical composition was slightly different. Clay platelet distribution within nanocomposites was revealed due to contrast canceling of polymer domains on EFTEM images.

Lista de abreviaturas

AC	Corrente alternada
AFM	Microscopia de força atômica
ATR	Refletância total atenuada
CCD	Charge coupled device
<i>D</i>	Diâmetro
DC	Corrente contínua
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
EELS	Espectroscopia por perda de energia de elétrons
EFTEM	Microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada
ESI	Imagem por espectroscopia de elétrons
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier
<i>i</i>	Corrente
<i>L</i>	Comprimento
phr	Por cento de resina
P(S-BA)	Poli(estireno-acrilato de butila)
P(S-HEMA)	Poli(estireno-co-hidroxietilmetacrilato)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
NR	Borracha natural
SEPM	Microscopia de varredura de potencial elétrico
SPM	Microscopia de varredura por sonda
<i>t</i>	Tempo
<i>T</i>	Temperatura
<i>T_g</i>	Temperatura de transição vítrea
YAG	Granada de ítrio e alumínio

Lista de figuras

Figura 1. Curva de força *versus* distância, indicando os regimes repulsivo e atrativo entre a sonda do microscópio e a superfície da amostra.

Figura 2. Representação esquemática dos modos de operação em SPM: a) modo contato, b) modo não-contato e c) modo intermitente.

Figura 3. Esquema básico de um microscópio de varredura por sonda.

Figura 4. Esquema dos componentes básicos de um microscópio eletrônico de transmissão.

Figura 5. Esquema de um sistema prisma/espelho eletrostático responsável pela deflexão dos elétrons com diferentes energias em diferentes ângulos no microscópio eletrônico de transmissão.

Figura 6. Esquema de um espectro de perda de energia de elétrons.

Figura 7. Imagens de topografia e SEPM da superfície de corte de filmes de borracha natural e P(S-BA) secos separadamente e justapostos (*a* e *b*), e da blenda de NR/P(S-BA) 7:3 (% massa) (*c* e *d*).

Figura 8. Imagens de topografia e SEPM da superfície de corte do filme da blenda NR/P(S-BA) 7:3 (% massa) preparada por *casting* a partir de látices dialisados (*a* e *b*) e por extrusão a partir de látices não-dialisados (*c* e *d*).

Figura 9. Espectros no infravermelho normalizados, comparando a banda de absorção de carbonila para blendas de NR/P(S-BA) preparadas por *casting* e por extrusão, a partir de látices dialisados e não-dialisados.

Figura 10. Imagem de campo claro e espectros EEL de (a) P(S-HEMA), (b) P(S-BA) e (c) blenda de P(S-BA)/P(S-HEMA) 7:3 (% massa). Os círculos nas imagens de campo claro representam as regiões das quais foram obtidos os espectros.

Figura 11. Série de imagens na região de baixa perda de energia (24 a 100 eV) do corte da blenda P(S-BA)/P(S-HEMA) 7:3 (% massa).

Figura 12. Série de imagens e espectros EEL na região de baixa perda de energia (25 a 90 eV) do corte da blenda NR/P(S-BA) 7:3 (% massa).

Figura 13. Série de imagens na região de baixa perda de energia (25 a 90 eV) do corte do nanocompósito de 5 phr de argila da blenda NR/P(S-BA)7:3 (% massa).

Lista de Tabela

Tabela 1. Propriedades mecânicas de blendas de NR/P(S-BA), em diferentes proporções e preparadas sob diferentes condições.

Contribuição da autora desta dissertação no artigo e nos manuscritos

CAPÍTULO 2: Manuscrito

Elisângela M. Linares; Sergio A. V. Jannuzzi, Fernando Galembeck

“Ionic partition in polymer latex blends”

Realizou toda a parte experimental do artigo, incluindo as análises nos microscópios de varredura de potencial elétrico (SEPM) e eletrônico de transmissão (TEM), bem como os ensaios mecânicos de tração. Participou das discussões para o planejamento dos cálculos de energia. Foi responsável pela maior parte da redação e formatação do manuscrito, incluindo introdução, parte experimental, resultados, discussão e figuras.

CAPÍTULO 3: Artigo

Elisângela M. Linares; Carlos A. P. Leite; Leonardo F. Valadares; Cristiane A. Silva; Camila A. Rezende; Fernando Galembeck. “Molecular mapping by low-energy-loss energy-filtered transmission electron microscopy imaging”. *Analytical Chemistry* **2009**, 81, 2317-2324.

Realizou parte do trabalho experimental (Figuras 1-3 e SI-1). Participou da discussão dos resultados junto aos co-autores e da redação e formatação do artigo.

CAPÍTULO 4: Manuscrito

Elisângela M. Linares; Márcia M. Rippel; Carlos A. P. Leite; Fernando Galembeck
“Clay platelet partition within polymer latex blends: an EFTEM study”

Realizou as análises das amostras no microscópio eletrônico de transmissão. Interpretou os resultados junto aos co-autores e foi responsável pela maior parte da redação e formatação do manuscrito, incluindo parte experimental, resultados, discussão, conclusão e figuras.

Índice

Capítulo 1

1. Introdução	2
1.1 Blendas poliméricas.....	2
1.2 Efeito de espécies iônicas na coesão de filmes de blendas de látices: Adesão eletrostática	3
1.3 Morfologias em blendas poliméricas: mapeamento molecular por microscopia de transmissão eletrônica	4
1.4 Nanocompósitos de blendas de látices.....	6
2. Objetivos	7
3. Parte Experimental.....	8
3.1 Materiais	8
3.1.1 Síntese do látex de poli(estireno-co-hidroxietilmetacrilato) – PS-HEMA	8
3.2 Metodologias	9
3.2.1 Preparo das blendas	9
3.2.2 Preparo dos nanocompósitos.....	9
3.2.3 Ensaio mecânico de tração	10
3.2.4 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)	11
3.2.5 Infravermelho – Reflexão Total Atenuada (ATR)	12
3.2.6 Microscopias.....	12
3.2.6.1 Preparo das amostras para microscopia.....	12
3.2.6.2 Microscopias de varredura por sonda (SPM)	13
3.2.6.3 Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM).....	16
3.2.6.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	17
3.2.6.5 Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) e imagens por espectroscopia de elétrons (ESI)	19
4. Resultados e discussão.....	21
4.1 Partição de espécies iônicas em filmes de blendas de látex	21
4.1.2 Efeito da remoção de espécies iônicas e do processamento por extrusão na distribuição de cargas elétricas em filmes da blenda de NR/P(S-BA) ..	24

4.1.3 Efeito da adesão eletrostática nas propriedades mecânicas de filmes das blendas de NR/P(S-BA).....	27
4.2 Mapeamento molecular por microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada (EFTEM).....	29
4.3 Partição de argila em blendas de látex: um estudo por EFTEM	32
5. Conclusões.....	35
6. Referência bibliográfica	37
Capítulo 2	
Manuscrito.....	41
Material Suplementar.....	53
Capítulo 3	
Artigo.....	58
Material Suplementar.....	66
Capítulo 4	
Manuscrito.....	70

Capítulo 1

1. Introdução

1.1 Blendas poliméricas

A busca por novos materiais com propriedades adequadas a cada aplicação e comercialmente viáveis tem despertado muito interesse acadêmico e industrial. Nesse contexto, a produção de blendas poliméricas, definidas como misturas macroscopicamente homogêneas de dois ou mais polímeros,¹ constitui um dos métodos preferenciais para o desenvolvimento de novos materiais, pois permite combinar as diferentes propriedades dos polímeros constituintes.²⁻⁴

Diversas metodologias são utilizadas para o preparo de blendas, tais como a mistura mecânica por extrusão ou em misturador interno, a dissolução em co-solvente, o uso de monômeros como solvente de um polímero componente da blenda seguido de polimerização e a mistura de polímeros em pó ou na forma de látices.²

Blendas de látex são misturas de dois ou mais polímeros preparadas a partir dos constituintes dispersos em fase aquosa como partículas coloidais.² O preparo de blendas a partir de látices tem a potencialidade de dispersar nanometricamente um dos componentes pela matriz formada pelo outro polímero.⁵ Atualmente, o maior interesse nessa metodologia está associado a aplicações envolvendo revestimentos com a combinação de látices de diferentes temperaturas de transição vítrea (T_g) para produzir um material com boa capacidade de formação de filme e alta resistência mecânica.⁶⁻¹⁰

Em geral, polímeros são imiscíveis devido à variação positiva da entalpia de mistura e à insignificante contribuição entrópica para a energia livre de mistura.^{6,11,12} Várias alternativas têm sido propostas para se conseguir compatibilidade entre polímeros e, conseqüentemente, melhorar a distribuição das fases nas blendas.¹³⁻¹⁵ Blendas de látex, por sua vez, são especialmente interessantes porque as propriedades interfaciais podem ser controladas de diferentes maneiras, dependendo dos dispersantes e estabilizantes utilizados nos látices, auxiliando na dispersão e na adesão entre as fases.

A presença de surfactantes em blendas de látex diminui a tensão interfacial entre os polímeros, prevenindo a coalescência da fase dispersa e melhorando a compatibilidade entre os domínios formados pelos polímeros.^{1,16,17} Laradji et al.¹⁸ and Kawakatsu et al.¹⁹ investigaram a separação de fases de misturas binárias por experimentos computacionais. Ambos mostraram que a taxa de coalescência dos diferentes domínios é consideravelmente diminuída devido à redução na tensão interfacial causada pela presença de surfactantes adsorvidos na interface.

1.2 Efeito de espécies iônicas na coesão de filmes de blendas de látex: Adesão eletrostática

Partículas de látices geralmente possuem espécies iônicas originadas de resíduos de iniciadores solúveis em água e da adsorção de surfactantes e polieletrólitos.^{20,21} A distribuição de íons nas partículas foi estudada para diferentes tipos de látices, utilizando-se técnicas distintas.^{10,22-24} Por exemplo, mapas elétricos obtidos por microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM) de filmes de poli(estireno-co-hidroxietilmetacrilato) mostraram um padrão de distribuição de cargas elétricas para este látex, cujas partículas são formadas por um caroço negativo envolto por uma camada positiva.²⁴ Mapas elementares obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostraram que grupos sulfato se concentram mais no interior dessas partículas, enquanto a casca concentra íons potássio.

Um trabalho recente desenvolvido por este grupo²⁵ mostrou que partículas sólidas de diferentes naturezas químicas e carregadas negativamente, como partículas de látices e de sílica de Stöber, quando secas a partir de dispersões aquosas, acumulam contra-íons nas interfaces que contribuem para a coesão significativa em agregados híbridos estáveis através de adesão eletrostática, juntamente com interações de van der Waals e ligações de hidrogênio. Um outro trabalho²⁶ mostrou a influência das interações eletrostáticas na morfologia e nas propriedades mecânicas de nanocompósitos preparados com látex estireno-acrílico e argilas que passaram por processo de troca iônica, onde o sódio foi

substituído por cálcio, lítio e potássio. Os cátions mostraram uma função decisiva para a adesão interfacial polímero-argila, formando pontes iônicas que uniam duas fases imiscíveis negativamente carregadas.

As forças eletrostáticas surgem a partir da interação entre átomos ou moléculas carregados eletricamente por cargas de sinais opostos. A energia de ruptura dessa interação, assim como das ligações covalentes, está entre as mais intensas possíveis entre átomos e moléculas, com um valor da ordem de 400 kJ.mol⁻¹.

A distribuição de espécies iônicas entre as fases poliméricas em filmes de blendas de látex ainda não foi relatada na literatura, mas também pode ter uma função importante para a coesão de filmes de blendas de látex. Contra-íons²⁷ podem se acumular na interface entre as partículas de polímeros negativamente carregados, ou íons podem se concentrar em uma das fases gerando domínios com sinais de cargas diferentes, que auxiliaria na adesão entre as fases poliméricas pela ação de forças eletrostáticas, isto é, na compatibilidade.

1.3 Morfologias em blendas poliméricas: mapeamento molecular por microscopia eletrônica de transmissão

A análise morfológica representa um papel essencial na compreensão das propriedades físico-químicas de blendas, sendo fundamental o uso de técnicas microscópicas para obter informações sobre o arranjo microestrutural dos domínios no material. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma das principais ferramentas utilizadas na investigação estrutural de materiais nanoestruturados. Associado ao TEM, algumas técnicas analíticas baseadas em espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS-TEM), como a microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada (EFTEM), têm fornecido informações muito úteis, principalmente em análise de elementos leves.^{28,29} EELS é baseada no espalhamento inelástico de elétrons que incidem em uma amostra. Uma fração dos elétrons incidentes apresenta um espectro de perdas de energia, caracterizado por três partes principais: a região contendo o pico de perda zero de

energia, a região de baixa perda de energia (até 80 eV) e a região de alta perda de energia associada à excitação de elétrons de camadas internas de elementos químicos, que fornece informações sobre a composição elementar da amostra.³⁰

A região espectral de baixa perda de energia tem sido aplicada no estudo de metais e semicondutores, sendo atribuída principalmente à excitação de plasmon, que é uma oscilação coletiva de elétrons.^{31,32} O uso dessa região para análises em dielétricos tem sido menos explorado, devido ao pouco conhecimento sobre a origem das transições eletrônicas envolvidas nessa região em dielétricos. Um caso interessante de aplicação é o do pico em ~7 eV, atribuído às transições eletrônicas π - π^* , que foi usado para diferenciação entre polímeros alifáticos e aromáticos em blendas sem a necessidade de corar a amostra.^{33,34} Uma recente publicação deste grupo utilizou a região espectral de baixa perda de energia para a análise da morfologia de partículas e agregados de partículas de diferentes materiais, mostrando a potencialidade do uso dessa região espectral para obter imagens de amostras espessas.³⁵

Espectros de dielétricos na região de baixa perda de energia resultam das interações de elétrons incidentes com elétrons que se encontram em camadas mais externas nos átomos³⁶ e, portanto, contém informações sobre as propriedades eletrônicas dos constituintes da amostra, isto é, de suas estruturas moleculares. Esta característica abre a oportunidade para o uso dessa região espectral para aquisição de mapas moleculares, diferenciando constituintes de blendas e nanocompósitos desde que estes componentes apresentem diferentes espectros na região de baixa perda de energia. Essa possibilidade somada à baixa exposição da amostra ao feixe eletrônico, como é requerido em procedimentos de mapeamento elementar, e à alta resolução espacial, semelhante à obtida em imagens de campo claro, demonstram a potencialidade dessa região espectral na análise de materiais.³⁷

1.4 Nanocompósitos de blendas de látex

As aplicações de blendas poliméricas muitas vezes envolvem a mistura com outros compostos químicos que modificam suas propriedades da forma almejada. Dentre estes, destacam-se certos materiais inorgânicos constituídos de estruturas com dimensões nanométricas dispersos pela matriz orgânica, formando novos materiais conhecidos como nanocompósitos.³⁸ Nos nanocompósitos, um dos componentes serve de matriz, no qual as partículas nanométricas de um segundo material se encontram dispersas. Nanocompósitos com argila vem se destacando pelas suas propriedades de resistência mecânica,³⁹⁻⁴⁰ estabilidade térmica⁴¹ e com propriedades ópticas,⁴² magnéticas⁴³ ou elétricas superiores,⁴⁴ além de baixa permeabilidade a gases.⁴⁵

Argilas são materiais terrosos com fina granulação, formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Nas argilas, íons oxigênio e hidroxilas são coordenados tetraedricamente ao Si^{4+} e Al^{3+} e coordenados octaedricamente ao Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} . Os grupos octaédricos estão ligados entre si, assim como os tetraédricos, formando folhas que se superpõem em estruturas lamelares de espessura nanométrica. Duas ou três folhas, arranjadas de modos distintos, dão origem às lamelas que são estruturas fundamentais das argilas. Dentre os diversos tipos de silicatos laminados, destacam-se as montmorilonitas sódicas, que apresentam estrutura do tipo 2:1 (duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica).⁴⁶

Em nanocompósitos de blendas poliméricas, as nanopartículas de argila podem se arranjar de diferentes maneiras, seja dispersando-se uniformemente nas duas fases, acumulando-se em uma das fases ou nas interfaces. O conhecimento da disposição da argila é essencial para compreender as propriedades do nanocompósito de blenda. A microscopia eletrônica de transmissão é a técnica mais utilizada para a caracterização de nanocompósitos. Muitos trabalhos na literatura fazem afirmações baseadas em imagens de TEM sobre a disposição de nanopartículas entre as fases, mas estas são questionáveis frente ao baixo contraste verificado entre as fases e as lamelas de argila.⁴⁷⁻⁵¹ Em

alguns casos, o contraste é ainda mais prejudicado quando técnicas de coramento são utilizadas.⁵²⁻⁵⁴

A técnica de mapeamento molecular permite superar a limitação do TEM para a análise de nanocompósitos de blendas, pois além de permitir atribuir a disposição de cada fase polimérica inequivocamente, o anulamento do contraste entre os domínios poliméricos da blenda em uma determinada energia possibilita determinar claramente a disposição das nanopartículas. A energia em que este fenômeno ocorre corresponde ao ponto de intersecção entre os espectros dos polímeros, onde ambos apresentam a mesma intensidade.

Assim, o mapeamento molecular destaca-se como uma técnica em potencial para revelar a morfologia de nanocompósitos, uma vez que permite a aquisição de imagens em diferentes energias, possibilitando realçar uma das fases em detrimento de outra e, assim, revelando a morfologia final do nanocompósito da blenda.

2. Objetivos

-Investigar a distribuição de excesso de cargas elétricas em blendas de borracha natural, NR, e poli(estireno-acrilato de butila), P(S-BA), bem como NR e poli(cloreto de vinila), PVC, avaliando efeitos na morfologia e nas propriedades mecânicas dessas blendas. Além disso, comparar a distribuição de cargas elétricas, a morfologia e as propriedades mecânicas da blenda NR/P(S-BA) preparada por *casting* a partir dos látices dialisados, bem como por extrusão a partir dos látices não-dialisados.

-Aplicar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada (EFTEM) na região de baixa perda de energia para aquisição de mapas moleculares de blendas e nanocompósitos de blendas. Para isto, foram analisadas blendas de P(S-BA)/poli(estireno-metacrilato de 2-hidroxietila) [P(S-HEMA)], P(S-BA)/PVC e P(S-BA)/NR, além dos nanocompósitos das blendas de NR/P(S-BA), P(S-BA)/PVC e NR/amido contendo 5 phr de argila montmorilonita sódica.

3. Parte Experimental

3.1 Materiais

Os látices utilizados na preparação das blendas foram obtidos como amostras de produtos comerciais, com exceção do látex de poli(estireno-co-hidroxietilmetacrilato). O látex de borracha natural ($T_g = -62\text{ }^{\circ}\text{C}$) foi fornecido pela empresa Talismã (Brasil). O látex de poli(cloreto de vinila) ($T_g = 85^{\circ}\text{C}$), Norvic L66GA, foi cedido pela Braskem, (Brasil) e o látex de poli(estireno-co-acrilato de butila) ($T_g = 23^{\circ}\text{C}$), Acronal 295 D, foi fornecido pela BASF (Brasil). A argila montmorilonita sódica, Na-Cloisite, foi adquirida da Southern Clay Products (EUA).

O látex de P(S-HEMA) foi sintetizado em laboratório por copolimerização em emulsão dos monômeros de estireno e metacrilato de 2-hidroxietila,^{55,56} sendo o primeiro cedido pela Crios (Brasil) e o segundo adquirido da Fluka (Suíça). O persulfato de sódio, usado como iniciador da reação, foi obtido da Synth (Brasil).

3.1.1 Síntese do látex de poli(estireno-co-hidroxietilmetacrilato) – PS-HEMA

O látex foi preparado em reator de 500 mL com tampa de 4 bocas, sendo uma utilizada para o agitador, outra para o termômetro e outras duas para a entrada e saída de gás N_2 .

Inicialmente, foi preparada uma mistura contendo 31,20 g de estireno, 4,5 g de 2-hidroxietil metacrilato e 210,20 g de água. Essa mistura foi mantida sob agitação (300-350 rpm) e temperatura de 70°C em atmosfera inerte de N_2 , durante 30 minutos. Após esse período, adicionou-se uma solução do iniciador contendo 0,09566 g de persulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, e 4,6 g de água. O sistema foi mantido nas mesmas condições indicadas acima durante 10 horas. Em seguida, o material reagido foi filtrado, removendo-se coágulos formados durante a síntese.

O rendimento da reação foi de 70%, produzindo um látex com teor de sólidos de 13,8%.

3.2 Metodologias

3.2.1 Preparo das blendas

Os filmes das blendas foram preparados por *casting*. Inicialmente, os dois látices foram misturados sem prévia diluição e em diferentes proporções para cada blenda. Então, as dispersões foram diluídas em água até apresentarem um teor de sólidos total de 30%, em massa. Após agitação por 30 minutos em agitador magnético, as dispersões foram mantidas sob vácuo por cerca de 10 minutos com o auxílio de uma bomba de vácuo para a remoção de gases dissolvidos, evitando a formação de bolhas na secagem dos filmes e, então, colocadas em formas de acrílico revestidas com filme de polietileno. A secagem foi feita em estufa a 60 °C por 24-48 horas.

Antes de estabelecer a temperatura de secagem das blendas, alguns testes foram realizados variando-se a temperatura de 50°C a 80 °C. A maior temperatura na qual não se observou indícios de oxidação dos polímeros foi em T=60°C.

Uma blenda de NR/P(S-BA) 7:3 (% massa) foi preparada por extrusão dos filmes dos dois polímeros secos separadamente a 60°C, cortados manualmente e misturados durante a alimentação da extrusora dupla-rosca (APV, $D = 30$ mm, $L/D = 13$), utilizando-se perfil de temperatura de 95, 100, 110 e 115°C da alimentação até a matriz, rotação de 60 rpm e torque de 40 N.m.

Alíquotas dos látices de borracha natural e P(S-BA) foram dialisadas contra água, utilizando-se membrana de celulose, Spectrum MWCO (Molar Weight Cut Off) 3500 Da, até que a condutividade da água fosse inferior a 2 μ S. Os látices dialisados foram usados para preparar uma blenda de NR/P(S-BA) 7:3 (% massa) por *casting*.

3.2.2 Preparo dos nanocompósitos

Uma dispersão de argila foi previamente preparada adicionando água à argila até uma porcentagem de 2 % de sólidos e, então, mantida em repouso por no mínimo 20 dias para permitir o esfoliamento da argila.

As blendas com argila foram preparadas adicionando a dispersão de argila com 2 % de teor de sólidos, em massa, em uma mistura dos látices da blenda e a dispersão total foi diluída com água até que apresentasse 20 % de teor de sólidos, em massa. Então, a dispersão foi agitada por 1 hora, seguida de secagem em estufa a 60°C por 24-48 horas. A concentração usada nos nanocompósitos preparados foi de 5 phr (phr: por cento de resina), ou seja, 5 g de argila para cada 100 g de resina (soma das massas dos dois polímeros da blenda).

3.2.3 Ensaio mecânico de tração

O comportamento mecânico de materiais poliméricos é obtido a partir da resposta que esses apresentam quando submetidos a tensões ou deformações. O ensaio de tração consiste em submeter à amostra a uma deformação à velocidade constante, enquanto uma celda de carga mede a força que está sendo aplicada para tracionar o corpo de prova até o rompimento.

Dentre os parâmetros obtidos por esta técnica, destacam-se as tensões na força máxima e na ruptura, o Módulo de Young e o alongamento na ruptura. Em qualquer região da curva, a tensão é calculada como a razão entre a força e a área de seção transversal do corpo de prova. A tensão de escoamento indica quando as cadeias poliméricas começam a escoar e a tensão na ruptura indica o limite de solicitação suportado pelo material. O módulo de Young é obtido através da inclinação da curva a baixas deformações e mede a rigidez do polímero. O alongamento na ruptura define o poder de escoamento das cadeias poliméricas durante o estiramento; ele é calculado através da relação entre a diferença do comprimento da região útil do corpo de prova no instante em que é medida a deformação e do comprimento inicial da região útil.⁵⁷

Os corpos de prova na forma de gravata foram preparados a partir de filmes com espessura de $2,0 \pm 2$ mm, cujas dimensões seguem a norma DIN 52504 que estabelece que os corpos de prova sejam ensaiados sob velocidade de estiramento de 200 mm min^{-1} .

Antes da realização dos ensaios, os corpos de prova foram mantidos em uma sala climatizada com temperatura e umidade relativa controladas, $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e

50 ± 5%, respectivamente, durante 48 horas. Para cada material, foram ensaiados ao menos 8 corpos de prova e os resultados apresentados correspondem à média dos valores obtidos.

O equipamento utilizado para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais preparados neste trabalho foi a máquina de ensaio universal EMIC modelo DL2000.

3.2.4 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material termicamente inerte é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Dentre as técnicas de DSC, cita-se a de fluxo de calor, no qual a amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O fluxo de calor pode gerar mudanças físico-químicas na amostra (com absorção ou emissão de energia). Um circuito eletrônico compensa a variação de energia pelo aquecimento de uma das celas, mantendo $\Delta T=0$. A energia fornecida em função do tempo é determinada e, em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico.⁵⁷

As amostras para análise de DSC foram preparadas, pesando-se a massa de 5-6 mg do filme seco do material, depositando-a em panela de alumínio apropriada e fechando-a hermeticamente por prensagem.

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico inicial que consistiu em resfriamento a -80°C, com uma isoterma de 10 minutos, seguido de aquecimento a 25°C para eliminar o histórico térmico da amostra, e de um novo resfriamento a -80°C. Após isoterma de 10 minutos, seguiu-se novamente um aquecimento até 120°C. As velocidades de aquecimento e resfriamento foram de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera inerte de gás N₂ com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

As temperaturas de transição vítrea foram determinadas medindo-se o ponto situado na meia altura entre duas linhas tangente traçadas entre as linhas base antes e após a transição, utilizando-se o software do instrumento de aquisição TA 2000 General Analysis Utility Program (TA Instruments).

As análises de DSC foram realizadas em um analisador térmico da TA Instruments, modelo TA SQ-10.

3.2.5 Infravermelho – Reflexão Total Atenuada (ATR)

A refletância total atenuada ou espectroscopia de reflexão interna é uma técnica versátil e não-destrutiva para obter espectros de infravermelho da superfície de um material ou de materiais muito espessos ou muito absorvedores que não possam ser analisados por espectroscopia de transmissão padrão.⁵⁹

Nessa técnica, a amostra é colocada em contato com o elemento de reflexão interna, onde a luz é refletida diversas vezes, e a amostra interage com as ondas evanescentes, resultando na absorção pela amostra em cada ponto de reflexão. O elemento de reflexão interna total é feito de um material com alto índice de refração, como o seleneto de zinco.

Os espectros apresentados nesse relatório foram obtidos em um espectroscópio FTIR da ABB modelo FTLA2000, com acessório de ATR de reflexão única horizontal, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 525 cm^{-1} . Cada espectro foi obtido acumulando 16 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.6 Microscopias

3.2.6.1 Preparo das amostras para microscopia

As amostras para microscopia de varredura por sonda (SPM) foram preparadas através de desbaste com faca de vidro em crioultramicrotomo (Leica EM FC6), resfriadas a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ com nitrogênio líquido.

Os cortes dos filmes das blendas e nanocompósitos para análise em microscopia eletrônica de transmissão foram feitos também através de crioultramicrotomia, utilizando-se faca de diamante (Drukker), à -150°C. Os cortes foram coletados com o auxílio de solução de sacarose supersaturada e depositados sobre tela de cobre própria para microscopia. Em seguida, as telas foram colocadas em água deionizada para remoção da sacarose por cerca de 10 minutos e, então, secas à temperatura ambiente.

3.2.6.2 Microscopias de varredura por sonda (SPM)

As técnicas de SPM permitem a investigação de propriedades locais da superfície de materiais pela medida da interação entre uma sonda e a superfície. Para se formar a imagem, a sonda é varrida a uma pequena distância da superfície do material enquanto a força de interação entre a sonda e a superfície é determinada. A varredura é feita por um piezo-elemento xyz que desloca a sonda ponto a ponto no plano xy, formando linhas paralelas e deslocando-se no eixo z. A imagem adquirida consiste de uma matriz quadrada de pontos onde cada elemento é o valor da propriedade local medida. Essa matriz de pontos é então convertida em uma imagem que é um mapa da propriedade na área varrida. A resolução e o tamanho da imagem são determinados pelo número de pontos medidos e pela distância entre eles.

As forças de interação podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostrado na Figura 1. Em longas distâncias, praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra, forças atrativas passam a atuar entre a sonda e a superfície. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda até que a separação seja da ordem de separação interatômica. A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra.⁵⁹⁻⁶¹

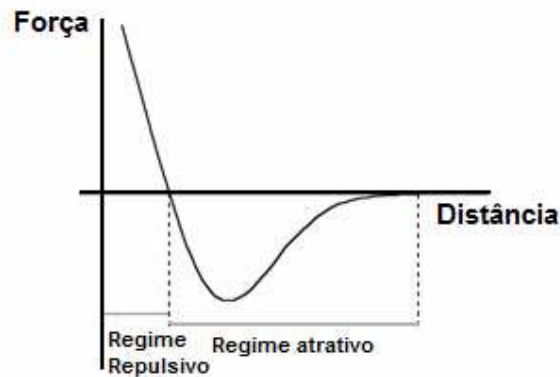


Figura 1. Curva de força *versus* distância, indicando os regimes repulsivo e atrativo entre a sonda do microscópio e a superfície da amostra.

Baseada nessas forças, a técnica pode ser operada em três modos distintos: contato, não-contato e contato intermitente (Figura 2).

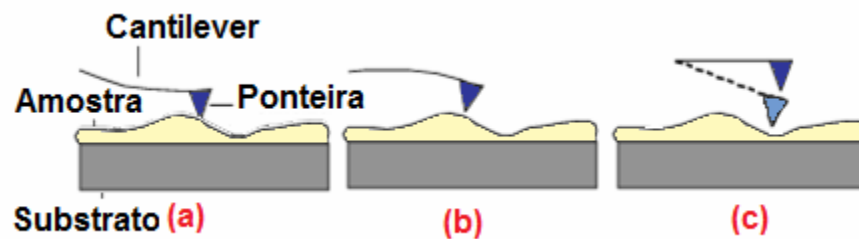


Figura 2. Representação esquemática dos modos de operação em SPM: a) modo contato, b) modo não-contato e c) modo intermitente.

No modo contato, o cantilever é mantido a poucos ângstrons da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a amostra é repulsiva. Neste modo de operação, a ponta faz um leve "contato físico" com a amostra produzindo imagens com alta resolução, mas a compressão e as forças geradas entre a ponta e a superfície podem causar danos, o que é especialmente prejudicial às amostras que são sensíveis e nem sempre fortemente aderidas ao substrato.

No modo de não-contato, o cantilever é mantido de dezenas a centenas de ângstrons da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a

amostra é atrativa. Neste caso, a sonda oscila em alta frequência acima da superfície e a força total entre a ponta e a amostra é baixa.

O modo contato intermitente é similar ao não-contato, exceto pelo fato de que a ponta vibrante fica mais próxima da amostra, de forma que tenha um contato periódico e é utilizado para contornar as limitações impostas pelo modo contato. A comparação das imagens nos modos contato e intermitente mostra que as superfícies são menos modificadas pela sonda quando se usa o modo intermitente.⁶²

Dentre estes modos, o de não-contato é o que menos danifica a sonda e a superfície do material e foi a técnica escolhida para aquisição de imagens apresentadas nesse trabalho.

Durante a aquisição de imagens no modo de não-contato, uma sonda extremamente fina (~ 200 Å de diâmetro na extremidade da sonda) varre a superfície da amostra em inspeção. A sonda é montada sobre a extremidade livre de um cantilever que mede cerca de 100 a 200 μm de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem o cantilever defletir. A deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície através de um laser que incide na ponteira e atinge o fotodetector. O sinal de deflexão do cantilever é utilizado para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra.⁶³ O método mais utilizado na geração de imagens topográficas é aquele em que se aplica uma força constante sobre a amostra, ou seja, determina um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. Durante a varredura ajusta-se a posição vertical da amostra, através do *scanner* piezoelétrico, de maneira a manter a força ou o sinal no valor previamente determinado (Figura 3). A variação de altura no *scanner* corresponde exatamente a variações topográficas da amostra. E assim, a morfologia da superfície é revelada diretamente.⁶²

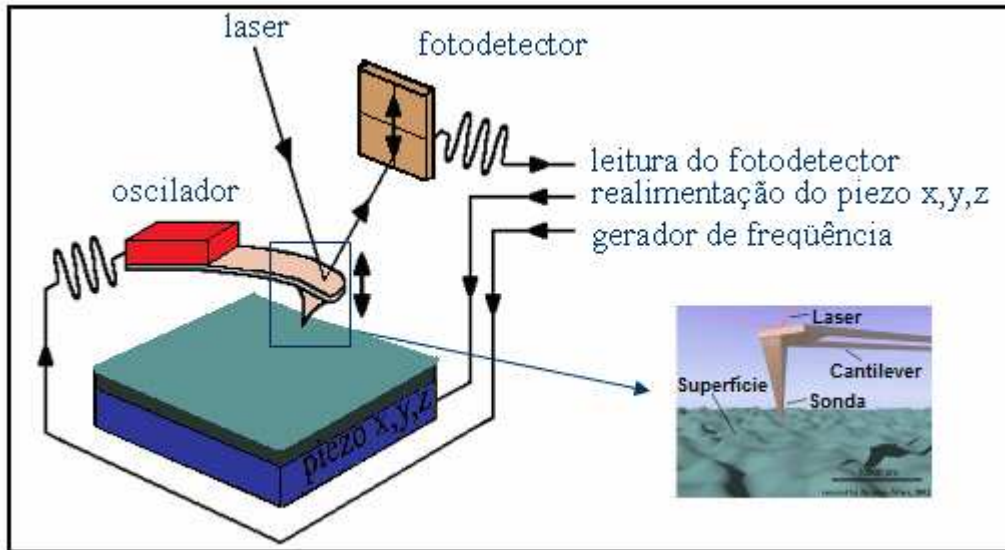


Figura 3. Esquema básico de um microscópio de varredura por sonda.

3.2.6.3 Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)

Através da técnica de SEPM, é possível obter informações sobre o campo eletrostático local da superfície de uma amostra. O princípio utilizado para medir as diferenças de potencial entre a sonda e a amostra é análogo ao método de Kelvin,⁶⁴ no qual a oscilação da distância entre duas placas paralelas resulta em uma corrente $i(t)$. Entretanto, na técnica de SEPM, analisa-se o potencial elétrico e não a corrente.

A técnica de SEPM é baseada em AFM de não-contato, mas a varredura da amostra é realizada com uma sonda de Si revestida com uma camada de um filme condutor, geralmente de platina. As imagens de topografia e SEPM são adquiridas simultaneamente em uma mesma área da amostra. Para conseguir fazer isto, um sinal AC é aplicado 10kHz abaixo da frequência normal de oscilação da sonda, que está na faixa de 40-70 kHz.

Durante o experimento, a oscilação mecânica da sonda é detectada por um fotodetector e analisada por dois circuitos de realimentação. O primeiro é empregado para controlar a distância entre a sonda e a superfície da amostra, enquanto a varredura é realizada. O segundo circuito é utilizado para minimizar o campo elétrico que surge entre a sonda e a amostra. O sinal de leitura do

fotodetector é desacoplado, detectando a vibração da sonda na frequência de oscilação AC durante a varredura, e um potencial DC é adicionado na sonda para cancelar a defasagem na oscilação AC. O potencial DC aplicado à sonda iguala o potencial da superfície no ponto adjacente a ela. A imagem é formada construindo um gráfico de potencial DC aplicado à sonda, ponto a ponto, segundo um código de cores.⁶⁵

As imagens de SEPM foram obtidas usando os microscópios de varredura por sonda modelo Discover TMX 2010 (Topometrix)

3.2.6.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Nessa técnica, um feixe de elétrons é gerado por uma fonte e acelerado em uma coluna sob alto vácuo em direção à amostra pela ação de um potencial elétrico positivo (cátodo).

No início da coluna do microscópio eletrônico de transmissão (Figura 4), há um canhão de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas condensadoras, responsáveis por direcionar e ajustar a intensidade do feixe que incide sobre a amostra. Este controle é realizado basicamente pela corrente elétrica nos fios da bobina, que altera o campo eletromagnético que atua sobre o feixe de elétrons. O uso de diafragmas de diâmetros variados controla a área iluminada e a divergência angular do feixe.

A formação da imagem é realizada pela parte seguinte da coluna, onde se encontram lentes objetiva e projetoras. Nesta região, também existe o compartimento de introdução da amostra, lentes para correção de astigmatismo e um conjunto de diafragmas. Um sistema mecânico permite escolher três diferentes diafragmas. A escolha dos diafragmas, seja da lente condensadora ou da lente objetiva, é determinada pela técnica utilizada na observação, pela espessura da amostra, e pelo tipo de contraste que dá origem à imagem. No final da coluna, encontra-se um anteparo fluorescente localizado. Após a passagem pela lente projetora, os elétrons incidem sobre essa tela e emitem luz visível, cuja visualização é aperfeiçoada por uma lupa.³⁶

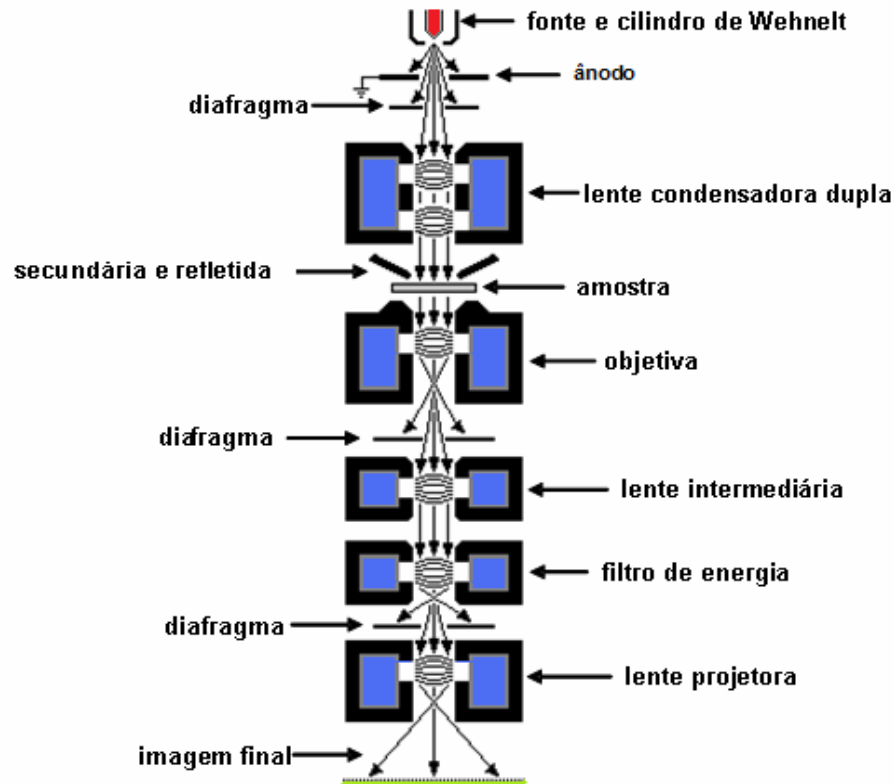


Figura 4. Esquema dos componentes básicos de um microscópio eletrônico de transmissão. (Adaptado da referência 69)

Ao atingir a amostra, uma parte dos elétrons do feixe incidente é transmitida, enquanto a outra parte é difratada, espalhada elasticamente ou inelasticamente. Na imagem coletada, as partes escuras correspondem às regiões em que poucos elétrons foram transmitidos através da amostra (isto é, regiões mais espessas, mais densas ou que difrataram o feixe incidente) e as áreas mais claras representam as regiões da amostra transparentes aos elétrons (regiões mais finas, menos densas, que não difrataram, nem espalharam o feixe incidente).^{66,67}

3.2.6.5 Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) e imagens por espectroscopia de elétrons (ESI)

Quando elétrons de um feixe primário passam através da amostra, a interação com os elétrons dos diferentes elementos resulta em perdas de energia características.⁶⁶

Os elétrons que atravessam a amostra são dirigidos até o filtro de energia, que deflete os elétrons com diferentes energias para diferentes ângulos de modo que apenas elétrons com energias bem definidas possam ser selecionados, separando em função da energia cinética. Este filtro de energia é um prisma que deflete os elétrons em um ângulo de 90° , atingindo um espelho eletrostático e sendo novamente defletidos a 90° (Figura 5). Após este processo os elétrons saem do filtro com uma trajetória colinear com o feixe original, mas discriminados por energias características. Desta forma, é possível construir um gráfico da intensidade de energia perdida em função do decréscimo de energia cinética dos elétrons do feixe, ou seja, um espectro de perda de energia.

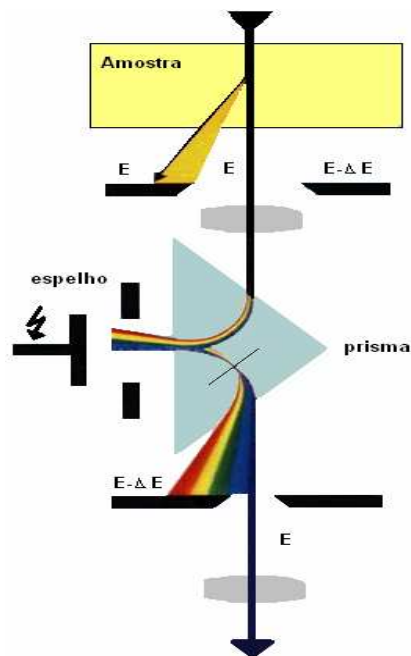


Figura 5. Esquema de um sistema prisma/espelho eletrostático responsável pela deflexão dos elétrons com diferentes energias em diferentes ângulos no microscópio eletrônico de transmissão. (Adaptado da referência 68)

Um espectro completo é convencionalmente dividido em três regiões: região do pico zero, região de baixa perda de energia e região de bordas características, ou de alta perda de energia (Figura 6).

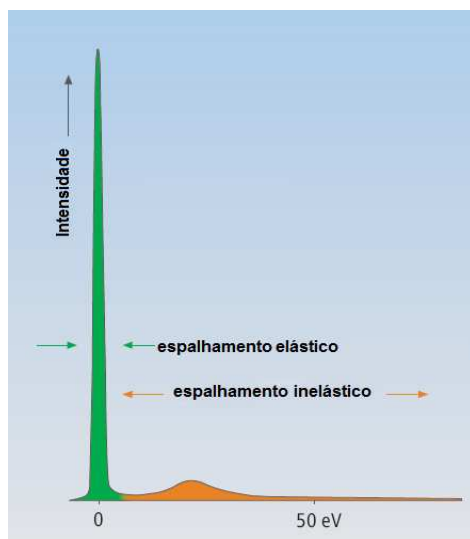


Figura 6. Esquema de um espectro de perda de energia de elétrons. (*Adaptado da referência 69*)

O pico de perda zero corresponde aos elétrons que não foram espalhados ou que foram transmitidos sem sofrer perda de energia mensurável. A região de baixa perda compreende o intervalo de energia a partir da borda do pico zero até aproximadamente 80 eV. As perdas de energia nessa região refletem o comportamento coletivo dos elétrons na banda de condução, no caso de condutores. Para isolantes, as perdas de energia estão relacionadas às interações dos elétrons do feixe com elétrons das camadas mais externas dos átomos da amostra.^{36,70,71}

A região de alta perda de energia exibe bordas de perda de energia características decorrentes de interações inelásticas com as camadas eletrônicas mais internas dos átomos. Como a energia em que a borda de absorção ocorre é uma característica única do elemento em questão e da camada ionizada, ela pode ser usada para identificar um átomo. Para a obtenção de imagens por espectroscopia de elétrons (ESI), as informações espectrais são integradas em

um intervalo particular em que ocorre a perda de energia para cada elemento químico.³⁶

As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902 com filtro de energia do tipo Castaing-Henry Ottensmeyer. Foram obtidas imagens na região de baixa perda de energia (20-90 eV) e mapas elementares para O (532 eV), S (165 eV) e P(132 eV). O registro das imagens foi feito com câmera CCD (charge coupled device) com slow-scan incluindo um cristal cintilador de YAG (granada de ítrio e alumínio) e com resolução de 1024x1024 pixels. As imagens obtidas foram tratadas utilizando os softwares iTEM Universal TEM.

4. Resultados e discussão

Este capítulo dedica-se a apresentar um resumo dos resultados dos próximos capítulos, mostrando somente os resultados mais relevantes adquiridos pela autora e alguns estudos que não foram incluídos nos manuscritos. Os resultados serão apresentados resumidamente em três partes: (1) Distribuição de espécies iônicas em filmes de blendas de látex; (2) mapeamento molecular por microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada e (3) caracterização morfológica de nanocompósitos de blendas de látex utilizando-se EFTEM. Maiores detalhes sobre cada parte estão descritos nos capítulos correspondentes ao artigo e aos manuscritos.

4.1 Distribuição de espécies iônicas em filmes de blendas de látex

A distribuição de cargas elétricas e seus efeitos sobre propriedades mecânicas foram estudados para blendas de NR/P(S-BA) e NR/PVC. A análise detalhada dos resultados é apresentada no manuscrito do Capítulo 2. De maneira geral, foi verificado que espécies iônicas sofrem partição entre fases durante a formação da blenda, gerando uma diferença de potencial entre os domínios que contribui para a coesão do filme da blenda através de adesão eletrostática.

A Figura 7 apresenta imagens de topografia e potencial elétrico da superfície de corte de dois filmes de borracha natural e P(S-BA) secos separadamente e justapostos, bem como de uma blenda de NR/P(S-BA) 7:3 (% massa).

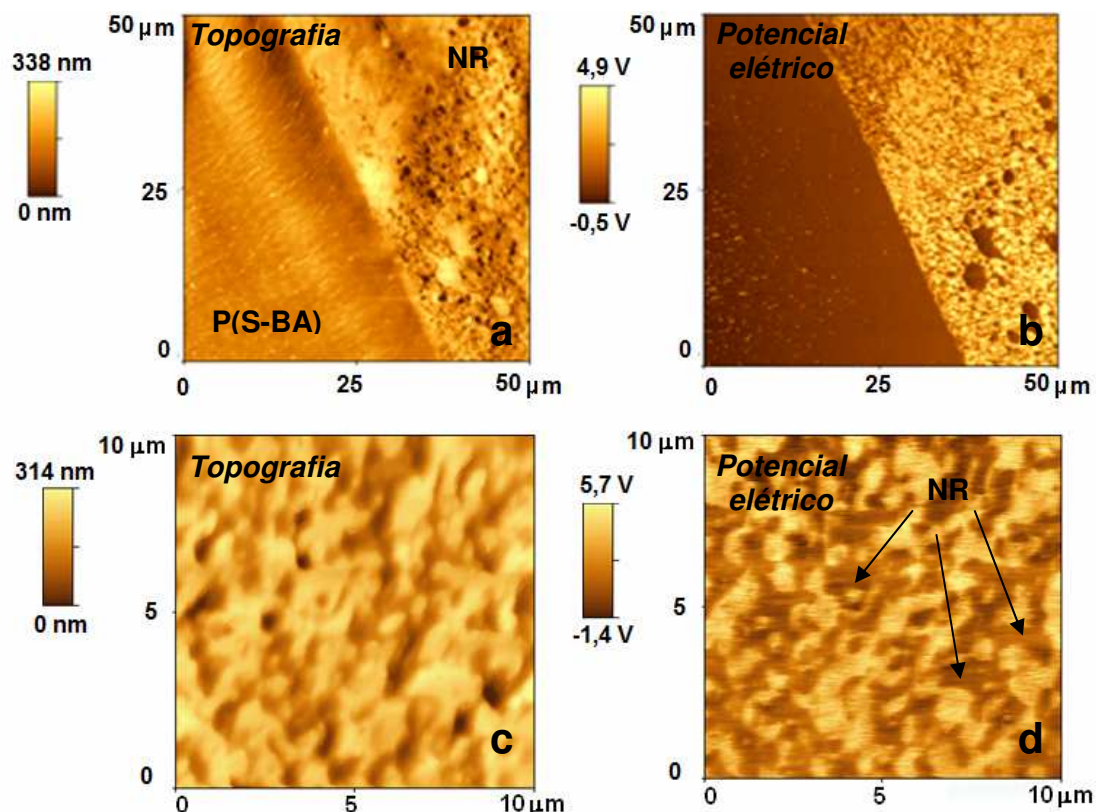


Figura 7. Imagens de topografia e potencial elétrico da superfície de corte de filmes de borracha natural e P(S-BA) secos separadamente e justapostos (a e b), e da blenda de NR/P(S-BA) 7:3 (% massa) (c, d).

A imagem de topografia dos filmes justapostos mostra nitidamente a existência de dois filmes distintos. O filme de P(S-BA) possui uma topografia mais nivelada que a do filme de borracha natural, que apresenta algumas depressões, provavelmente associadas à micro bolhas formadas no processo de secagem. As imagens de potencial elétrico também revelam domínios com potenciais elétricos diferentes, sendo o filme de NR predominantemente positivo com alguns domínios negativos, e o filme de P(S-BA) negativo com apenas alguns pequenos domínios bastante positivos. A não-uniformidade de potencial elétrico em cada filme

evidencia a ocorrência de segregação de íons no processo de formação dos filmes. Os principais ânions presentes no látex de borracha natural são os carboxilatos e os fosfatos oriundos de proteínas e fosfolipídeos, respectivamente, além de ânions sulfato, enquanto os principais cátions são íons potássio, sódio e cálcio.⁶⁸ O látex de P(S-BA) também apresenta espécies iônicas, principalmente ânions sulfato proveniente do uso de iniciadores persulfato na etapa de polimerização e os seus contra-íons sódio ou potássio, além de surfactantes aniônicos comumente utilizados na síntese de látices estireno-acrilato.⁷²

Além disso, uma observação fundamental é a nítida diferença de potencial elétrico entre os dois filmes, ambos com excessos de cargas positivas ou negativas, revelando que os filmes não são eletroneutros.

A imagem de topografia da blenda, por sua vez, mostra uma estrutura formada por duas fases poliméricas interpenetradas. A imagem de potencial elétrico revela uma matriz negativa de borracha natural contendo domínios positivos de P(S-BA) dispersos. Detalhes da atribuição dos domínios são dados no Capítulo 2. O contraste de potencial verificado entre os polímeros nas blendas é exatamente o contrário do observado nos polímeros justapostos, onde a NR é predominantemente positiva e o P(S-BA) é principalmente negativo. Essa mudança de contraste de potencial elétrico permite sugerir que durante a formação do filme da blenda ocorre a partição de espécies iônicas de um polímero para o outro. Propõem-se a migração de cátions da borracha natural para a fase de P(S-BA), pois espécies aniônicas estão geralmente ligadas às partículas poliméricas e, portanto, apresentam menor mobilidade.^{73,74}

Cálculos simulando a migração de cátions da NR para o P(S-BA) (ver Capítulo 2) mostraram que a ocorrência de migração de espécies iônicas está associada à estabilização do sistema pela diminuição da energia devido à redução da repulsão eletrostática entre íons, distribuindo melhor as cargas espacialmente, reduzindo a repulsão dentro do filme de borracha natural. Além disso, a migração de cátions da NR para o P(S-BA) é favorecida, pois este apresenta constante dielétrica entre 2,49 e 2,75,^{75,76} pouco superiores ao da borracha natural, 2,37-2,45.⁷⁷ Embora pequena, esta diferença é significativa para auxiliar na melhor

acomodação de cargas de mesmo sinal na fase de P(S-BA), como mostrado pelos cálculos no manuscrito do Capítulo 2.

4.1.2 Efeito da remoção de espécies iônicas e do processamento por extrusão na distribuição de cargas elétricas em filmes da blenda de NR/P(S-BA)

Para verificar o efeito da remoção de espécies iônicas e do método de preparo sobre a morfologia e segregação de cargas, foram preparados filmes de blendas de NR/P(S-BA) 7:3 (% massa) por *casting* a partir dos látices dialisados e por extrusão de pedaços dos polímeros secos dos látices não-dialisados. A Figura 8 mostra imagens de topografia e potencial elétrico das superfícies de corte dos filmes dessas blendas.

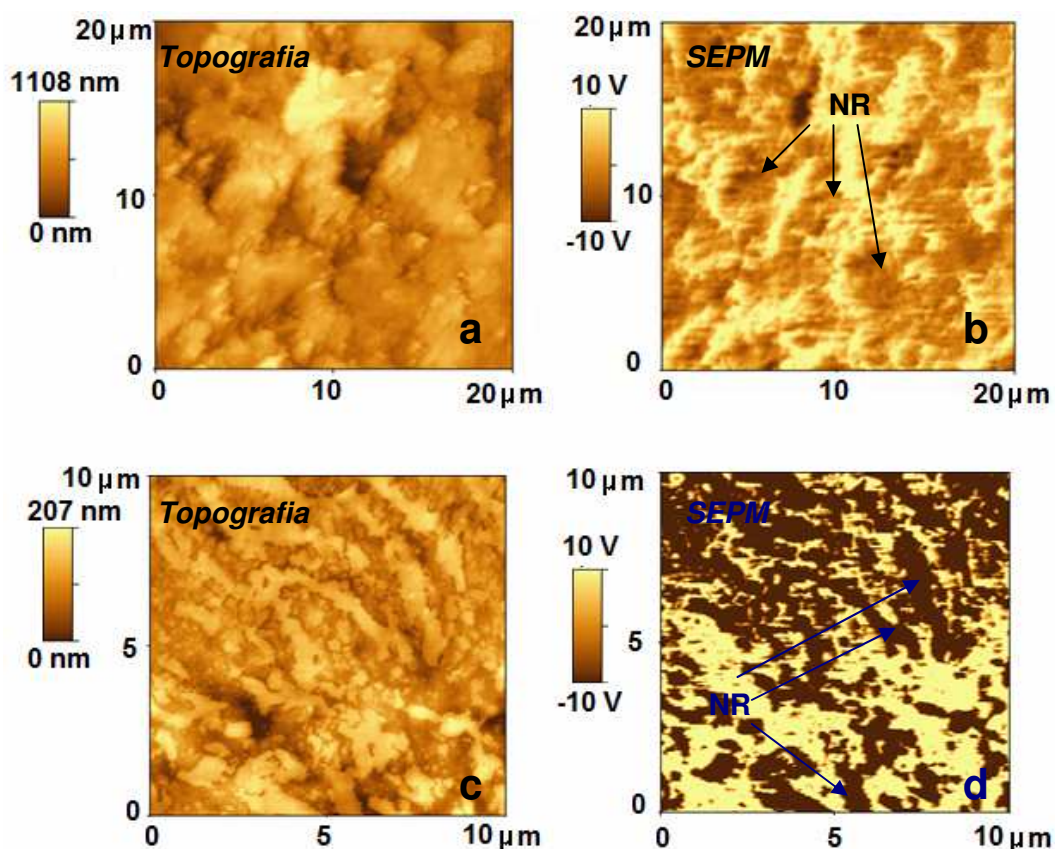


Figura 8. Imagens de topografia e potencial elétrico da superfície de um corte dos filmes da blenda NR/P(S-BA) 7:3 (% massa) preparados por *casting* a partir de látices dialisados (a e b) e por extrusão a partir de látices não-dialisados (c e d).

A imagem de topografia mostra que a superfície de corte do filme da blenda dialisada apresenta-se mais rugosa do que a blenda não-dialisada (Figura 7), como indicado pelo limite da escala z superior a 1 μm . Além disso, os domínios de borracha apresentam-se maiores e mais extensos do que os observados para a blenda não-dialisada. A atribuição dos domínios foi baseada no maior coeficiente de expansão da NR ($6,7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)⁷⁶ em relação ao P(S-BA) ($6-8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)⁷⁶ e, portanto, sofrendo maior expansão no processo de preparo da amostra quando o filme é trazido da temperatura de corte (-150 °C) até a temperatura ambiente. Quanto à distribuição de cargas, a variação de potencial entre os domínios aumentou em mais de 15 V em relação à blenda de mesma proporção não-dialisada.

Na imagem topográfica da blenda extrudada, verifica-se que a morfologia é similar à da blenda preparada por *casting*, porém com maior interpenetração entre as fases. Esta observação foi confirmada determinando o perímetro da fase de borracha natural nas imagens de 10 μm^2 para as blendas preparadas pelos dois métodos, através do software de tratamento do microscópio (Topometrix, versão 4.1). Foi determinado que o perímetro da fase de borracha natural na blenda preparada por extrusão é da ordem de 1,8 vezes maior que o perímetro da fase do mesmo polímero na blenda preparada por *casting*. O mapa elétrico mostra elevada diferença de potencial entre as fases, superior a 20 V.

A observação das imagens da blenda dialisada permite dizer que a remoção de espécies iônicas e de compostos de baixo peso molecular durante a diálise afetou a disposição das cargas na blenda. Entretanto, é relevante acrescentar que o filme da blenda dialisada apresentou uma coloração mais amarelada do que a blenda não-dialisada durante o processo de secagem, o que é indicativo de oxidação da borracha. Essa observação levou a suspeitar que a diálise poderia remover compostos anti-oxidantes de baixo peso molecular presentes naturalmente na borracha, favorecendo a degradação térmica durante a preparação da blenda. Para verificar a ocorrência de oxidação, espectros de ATR FT-IR foram adquiridos das superfícies que secaram em contato com o ar das

blendas preparadas a partir dos látices dialisados e não-dialisados, mostrados na Figura 9. O aumento na intensidade da banda de estiramento de carbonila em 1728 cm^{-1} confirma a ocorrência de oxidação. Essas bandas foram normalizadas pela intensidade da banda em 1375 cm^{-1} ,⁶⁸ referente à deformação simétrica de grupo CH_3 do isopreno, e cuja intensidade não é afetada pela oxidação dos polímeros.

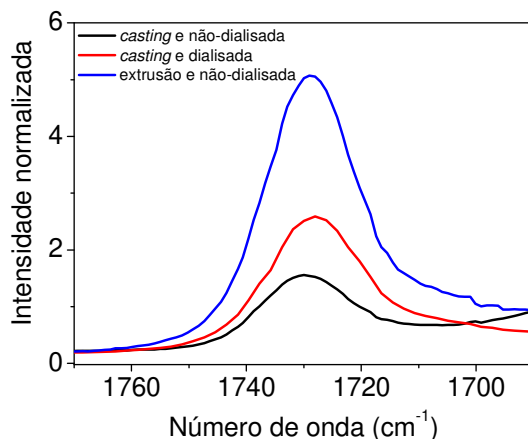


Figura 9. Espectros no infravermelho normalizados, comparando a banda de absorção de carbonila para blendas de NR/P(S-BA) preparadas por *casting* e por extrusão, a partir de látices dialisados e não-dialisados.

A observação de oxidação da borracha natural, verificada pelo aumento na intensidade da banda de carbonila, contribui para o entendimento do aumento da diferença de potencial observada entre as fases da blenda dialisada. Entre os dois polímeros que constituem a blenda, a borracha natural apresenta maior suscetibilidade à oxidação pela presença de ligações duplas nas moléculas de poli(*cis*-1,4-isopreno). Trabalhos sobre a degradação da borracha indicam a formação de ácidos carboxílicos entre os produtos de oxidação.⁷⁷ Dada a labilidade do hidrogênio dos ácidos carboxílicos, é razoável atribuir o aumento da diferença de potencial à formação de ânions carboxilatos nos domínios de borracha, intensificando o potencial negativo da borracha.

O considerável aumento na diferença de potencial elétrico entre as fases da blenda extrudada é também atribuído à formação de espécies iônicas devido à

oxidação da borracha natural. Nesse caso, a oxidação da borracha foi maior do que a da blenda dialisada, pois a intensidade da banda de estiramento de carbonila em 1728 cm^{-1} , após normalização, foi maior para a blenda extrudada. A oxidação acentuada da blenda extrudada é devida à exposição dos polímeros a condições térmicas mais severas durante o processamento. Optou-se por não acrescentar compostos antioxidantes aos polímeros para evitar a adição de outras substâncias ao sistema. Os efeitos de degradação termo-mecânica de alguns polímeros, tais como borracha natural,⁷⁸ polietileno,⁷⁹ polipropileno,⁸⁰ poli(etilenotereftalato),⁸¹ são descritos na literatura.

4.1.3 Efeito da adesão eletrostática nas propriedades mecânicas de filmes das blendas de NR/P(S-BA)

Os resultados dos ensaios de tração dos filmes dos polímeros isolados e de algumas blendas de NR/P(S-BA) preparadas sob diferentes condições são apresentados na Tabela 1.

Para a blenda não-dialisada preparada por *casting*, verifica-se que o aumento no conteúdo de P(S-BA) nas blendas tem grande influência nas propriedades mecânicas, aumentando os valores de tensão na ruptura e módulo de Young em até 2,5 e 60 vezes, respectivamente, em relação às propriedades da borracha natural, além do aumento de até 68% na tenacidade. Os resultados das propriedades mecânicas e das morfologias observadas para os filmes das blendas de NR/P(S-BA) indicam elevada compatibilidade na interface dos polímeros, refletida na dispersão das fases e na coesão dos filmes, devido à adesão eletrostática.

Tabela 1. Propriedades mecânicas de blendas de NR/P(S-BA), em diferentes proporções e preparadas sob diferentes condições.

Método de preparação		Blendas (% massa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo (MPa)	Tenacidade (J)
Casting	Látices não-dialisados	NR	$1,2 \pm 0,3$	830 ± 168	$1,0 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,7$
		P(S-BA)	$4,0 \pm 0,6$	370 ± 57	61 ± 7	$3,4 \pm 0,9$
		NR/P(S-BA) 8/2	$0,73 \pm 0,01$	390 ± 31	$6,2 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,1$
		NR/P(S-BA) 7/3	$2,0 \pm 0,1$	573 ± 43	18 ± 2	$3,4 \pm 0,5$
		NR/P(S-BA) 6/4	$3,0 \pm 0,3$	656 ± 46	20 ± 3	$4,0 \pm 0,7$
		NR/P(S-BA) 5/5	$4,3 \pm 0,1$	515 ± 25	64 ± 7	$3,8 \pm 0,8$
	Látices dialisados	NR/P(S-BA) 7/3	$0,94 \pm 0,03$	426 ± 20	14 ± 2	$1,4 \pm 0,1$
Extrusão	Látices não-dialisados	NR/P(S-BA) 7/3	$1,1 \pm 0,1$	198 ± 21	12 ± 2	$1,1 \pm 0,2$

Os resultados das propriedades mecânicas da blenda dialisada mostram redução de 55% na tensão na ruptura, 26% no alongamento, 22% no módulo elástico e 59% na tenacidade em relação à blenda de mesma proporção preparada com látices não-dialisados. Os resultados dos ensaios mecânicos para os filmes da blenda extrudada também mostraram redução das propriedades mecânicas em relação à blenda de mesma proporção preparada por *casting*, sendo de 33, 44, 65 e 68% no módulo elástico, tensão na ruptura, alongamento e tenacidade, respectivamente.

Embora o aumento na diferença de potencial entre as fases, causado pela oxidação da borracha, pudesse contribuir para o aumento na adesão entre os polímeros, os danos provocados na integridade das cadeias poliméricas superaram a contribuição da adesão eletrostática, produzindo materiais com um fraco desempenho mecânico.

Os resultados para a blenda dialisada permitem concluir que espécies iônicas presentes nos látices certamente influenciam na morfologia dos filmes das blendas, aumentando a coalescência dos domínios, e também afetam as propriedades mecânicas desses materiais. Porém, não é possível atribuir a

redução observada nas propriedades mecânicas para a blenda dialisada somente à remoção de espécies iônicas do meio, pois processos de oxidação afetam a distribuição de peso molecular dos polímeros com um efeito negativo sobre as propriedades mecânicas. Também no processamento por extrusão, reações de degradação promovem a cisão das macromoléculas devido à ação de temperatura e tensão de cisalhamento, conduzindo à oxidação⁷⁷ e diminuição do peso molecular.⁷⁹

4.2 Mapeamento molecular por microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada (EFTEM)

O uso da região espectral de baixa perda de energia de elétrons para a aquisição de mapas moléculas através da microscopia eletrônica de transmissão foi aplicado em diferentes sistemas, incluindo as blendas de látex, e está descrita em detalhes no artigo do Capítulo 3.

Um exemplo da aquisição de mapas moleculares para uma blenda é apresentado para o sistema P(S-BA)/P(S-HEMA).³⁷ Imagens de campo claro e espectros na região de baixa perda de energia de elétrons foram adquiridos para dispersões de P(S-BA) e P(S-HEMA) secas sobre filme de parafil em porta-amostra de cobre (Figura 10). O P(S-BA) forma um filme contínuo, enquanto o P(S-HEMA) apresenta-se como partículas pouco coalescidas.⁸² Os espectros de perda de energia de elétrons das áreas indicadas nas imagens dos polímeros isolados mostram um pico entre 15 e 40 eV. Além disso, o P(S-HEMA) também apresenta um segundo pico entre 40 e 60 eV com máximo em 48 eV e sua intensidade diminui lentamente à medida que a perda de energia aumenta. Na blenda de P(S-BA)/P(S-HEMA) 7:3 (% massa), as partículas de P(S-HEMA) estão dispersas na matriz de P(S-BA), cujos domínios apresentam um nítido contraste. O espectro da blenda mostra contribuições de ambos os componentes.

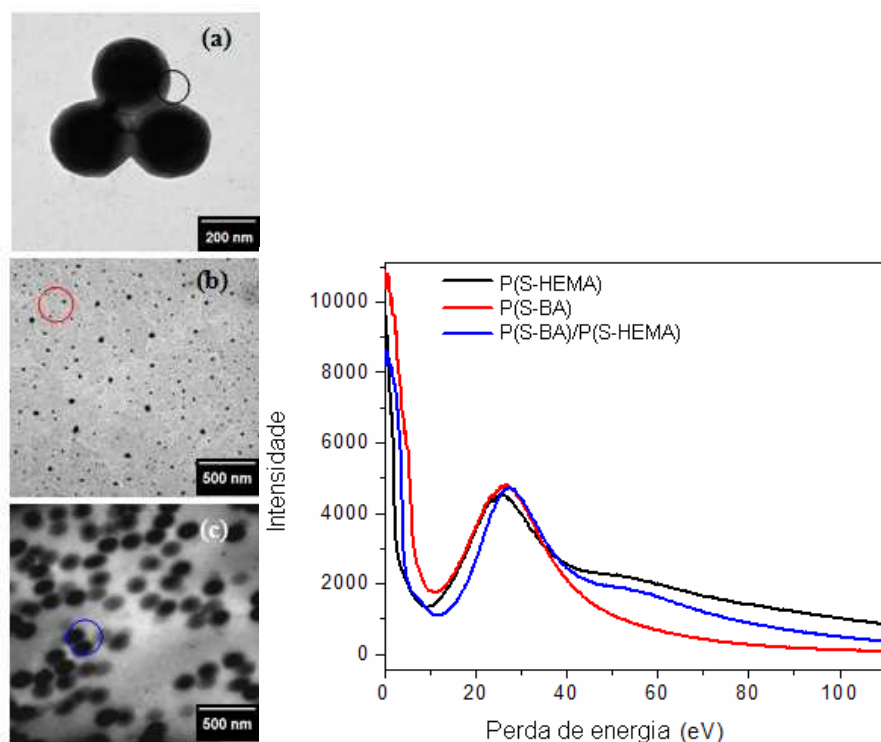


Figura 10. Imagem de campo claro e espectros EEL de (a) P(S-HEMA), (b) P(S-BA) e (c) blenda de P(S-BA)/P(S-HEMA) 7:3 (% massa). Os círculos nas imagens de campo claro representam as regiões das quais foram obtidos os espectros.

As conseqüências das diferenças espectrais são claramente observadas na série de imagens EFTEM mostradas na Figura 11.

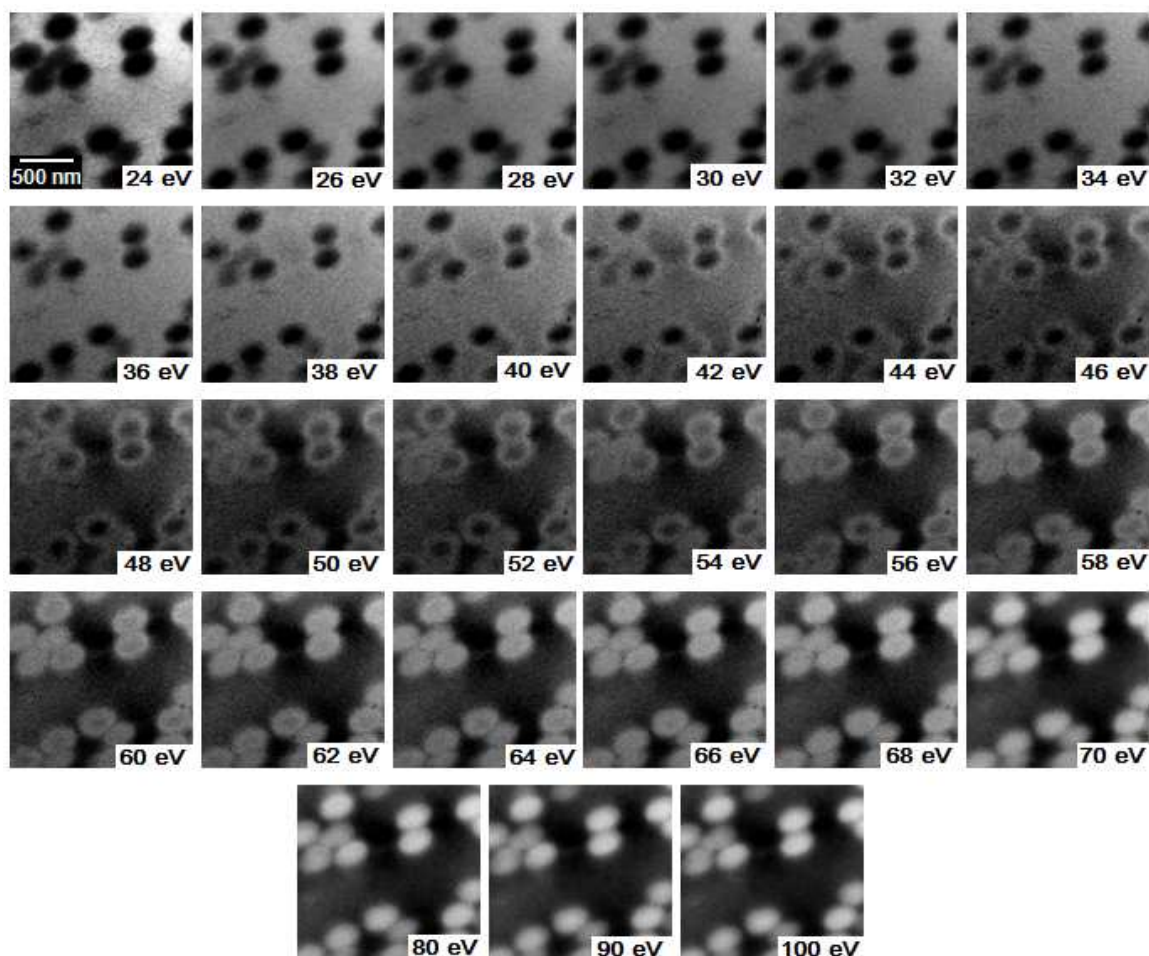


Figura 11. Série de imagens na região de baixa perda de energia (24 a 100 eV) do corte da blenda P(S-BA)/P(S-HEMA) 7:3 (% massa).

Analisando a série de imagens, observa-se inversão de contraste nas imagens de energia entre 30 e 60 eV e um anel espesso é verificado ao redor das partículas a partir de 40 eV, tornando-se mais nítido em 44 eV.

Estas observações estão de acordo com as características espectrais observadas na Figura 10. Em energias abaixo do ponto de intersecção dos espectros dos componentes separados, o espectro do P(S-HEMA) é menos intenso que o do P(S-BA), sofrendo inversão entre 30-40 eV, exatamente na faixa de energia onde inicia a inversão de contraste na série de imagens da blenda. A partir desta série, é possível concluir que os dois polímeros são inequivocamente

identificados e a estrutura casca-carço das partículas de P(S-HEMA) é nitidamente revelada.

A utilização da região espectral de baixa perda de energia permite obter um excelente contraste dentro de diferentes domínios, até mesmo com espectros de perda de energia que apresentam bandas largas. Além disso, não apenas o contraste é obtido em uma dada perda de energia, mas também os padrões de contraste mudam com a energia caso haja inversão de intensidade nos espectros, produzindo grande quantidade de informações detalhadas e que são reveladoras da complexidade da amostra.

A série de imagens de EFTEM para a blenda de P(S-BA)/ P(S-HEMA) mostra a sensibilidade desta técnica para indicar contraste em materiais com composições químicas similares. Apesar de estes materiais serem copolímeros de monômeros de estireno e acrilato, a utilização da região de baixa perda de energia foi eficiente até mesmo para revelar a estrutura casca-carço das partículas de P(S-HEMA). Dessa forma, domínios com diferentes composições moleculares são distinguíveis em imagens de baixa perda de energia, com resolução nanométrica, graças à pequena, mas decisivas diferenças entre os respectivos espectros eletrônicos que derivam da estrutura eletrônica de cada material.

4.3 Partição de argila em blendas de látex: um estudo por EFTEM

A técnica de mapeamento molecular também foi utilizada para analisar a morfologia de sistemas ternários. Para isto, nanocompósitos de argila de diferentes blendas de látex foram investigados e os detalhes estão descritos no manuscrito do Capítulo 4. Para exemplificar, o nanocompósito de argila da blenda NR/P(S-BA) é descrito abaixo.

A Figura 12 mostra uma série de imagens de um corte do filme da blenda NR/P(S-BA) 7:3 (% massa). A blenda é formada por domínios de P(S-BA) dispersos na matriz de borracha natural, exatamente como observado nas imagens *c* e *d* da Figura 7. Nos espectros de cada um dos componentes da blenda, o P(S-BA) mostra-se mais intenso até que a inversão de contraste ocorra

entre 40-50 eV. Esta faixa de energia é caracterizada pelo cancelamento de contraste entre as duas fases poliméricas. Em energias mais altas, o P(S-BA) torna-se a fase mais escura, o que está de acordo com a série de imagens.

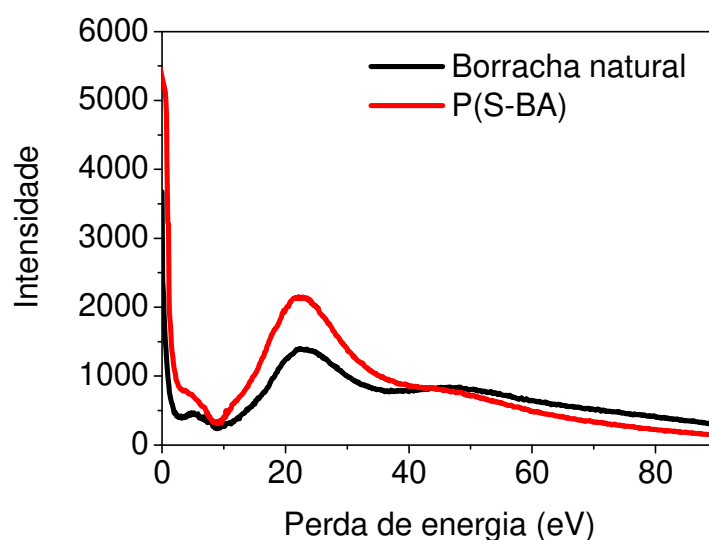
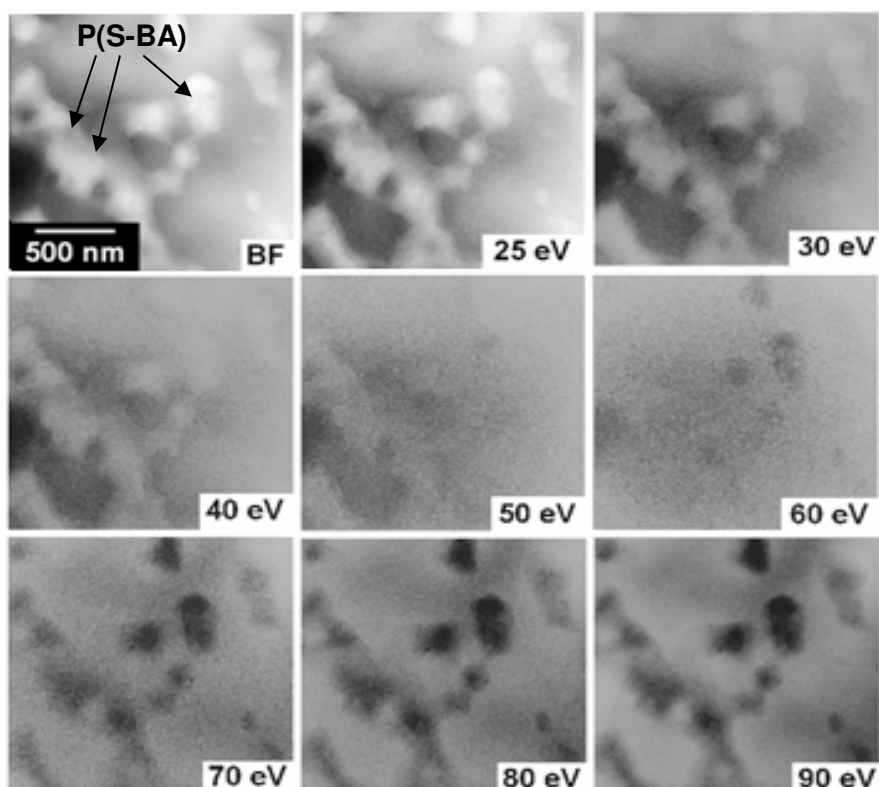


Figura 12. Série de imagens e espectros EEL na região de baixa perda de energia (25 a 90 eV) do corte da blenda NR/P(S-BA) 7:3 (% massa).

A Figura 13 mostra uma série de imagens da mesma blenda, porém contendo 5 phr de argila montmorilonita sódica.

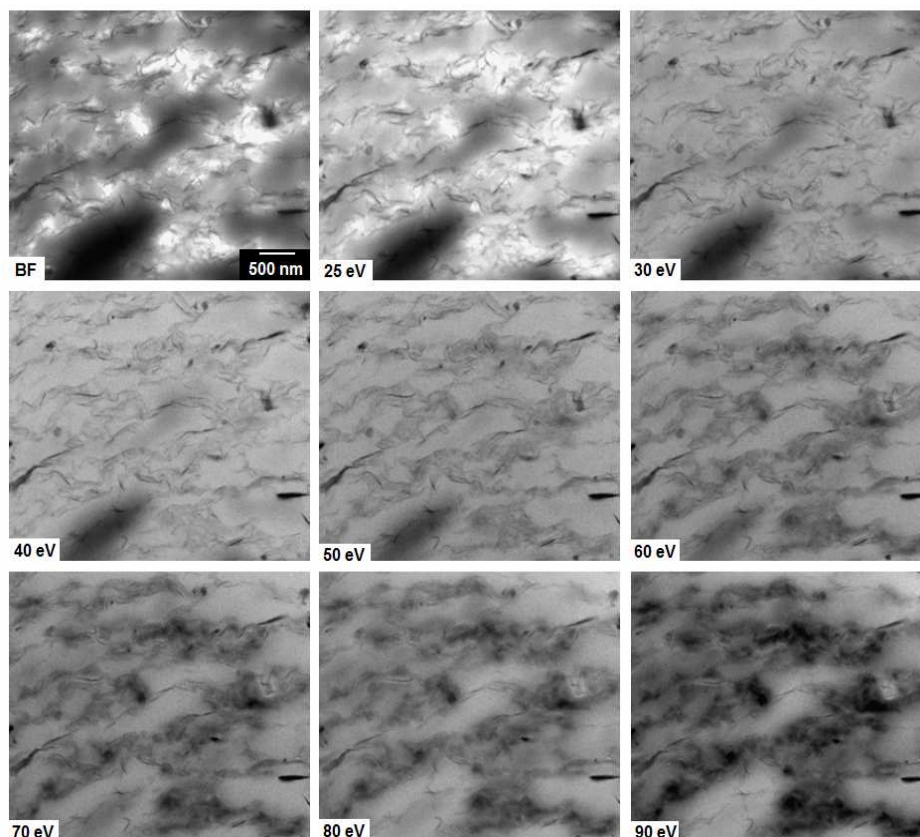


Figura 13. Série de imagens na região de baixa perda de energia (25 a 90 eV) de um corte do nanocompósito de 5 phr de argila da blenda NR/P(S-BA) 7:3 (% massa).

Considerando o padrão de contraste observado na série de imagens da blenda da Figura 12 e analisando as imagens de perda de energia do nanocompósito, pode-se notar que as regiões mais claras na imagem de 25 eV sofrem completa inversão de contraste em 70 eV, exatamente como observado para o P(S-BA) na figura anterior. As imagens de 40 e 50 eV representam uma região de cancelamento de contraste entre as fases de borracha natural e de P(S-BA), referente à região de inversão observada nos espectros e, portanto, permite visualizar com clareza a disposição da argila no material. Comparando estas imagens com a imagem de 90 eV, onde os domínios de P(S-BA) aparecem como a fase escura, pode-se afirmar que apesar de se distribuir pelas duas fases, a

argila se concentra preferencialmente neste polímero. A interação preferencial da argila pelo P(S-BA) deve estar associada à maior polaridade e menor massa molar deste polímero comparado à borracha natural.

A imagem onde as fases majoritárias sofrem cancelamento de contraste, isto é, a imagem cuja energia corresponde ao ponto de intersecção entre os espectros dos componentes isolados, permite revelar claramente a disposição da terceira fase entre os domínios da blenda, prática geralmente difícil de ser realizada somente com imagens de campo claro. Assim, conhecendo-se o contraste característico de dois componentes do sistema ternário, é possível atribuir a disposição do terceiro componente e sua distribuição preferencial entre as fases.

5. Conclusões

-Espécies iônicas em blendas de látex sofrem partição entre as fases dos polímeros constituintes devido a um processo espontâneo que reduz a energia do sistema através da diminuição da repulsão eletrostática entre íons e é direcionada para o polímero que inicialmente possui menor concentração de cargas e apresenta maior constante dielétrica.

-A migração de íons entre as fases da blenda cria um acúmulo de íons entre os diferentes domínios poliméricos com cargas de sinais opostos que contribui para o aumento na compatibilidade entre as fases, através da adesão eletrostática. Esse aumento na compatibilidade das fases aumenta, conseqüentemente, a coesão dos filmes das blendas, refletindo nas propriedades mecânicas do material.

-A oxidação dos polímeros durante o preparo da blenda aumenta a diferença de potencial entre as fases, entretanto, os danos provocados pela degradação no processo de oxidação podem superar a contribuição eletrostática, prejudicando as propriedades mecânicas do material.

-O uso da técnica de EFTEM, na região de baixa perda de energia, permite adquirir imagens de sistemas multifásicos com resolução nanométrica, apresentando excelente contraste entre diferentes domínios devido às diferenças

na suas composições moleculares. Isto possibilita obter mapas moleculares da amostra, até mesmo de sistemas com composições químicas bastante similares. Sua principal desvantagem é o uso de alto-vácuo.

-A aquisição de imagens por EFTEM provém informações exatas sobre a morfologia de sistemas poliméricos complexos nanoestruturados. O uso dessa técnica possibilita determinar a disposição de nanopartículas inorgânicas em sistemas ternários por permitir anular o contraste entre as fases poliméricas na energia de intersecção dos espectros dos polímeros.

Conclusão geral:

A adesão eletrostática em filmes de blendas de látex, proporcionada pela partição de espécies iônicas entre as fases, favorece a compatibilidade de blendas poliméricas. As interações eletrostáticas podem ser exploradas como uma alternativa eficiente para o aumento na compatibilização de blendas.

A técnica de EFTEM na região de baixa perda de energia é uma ferramenta poderosa para a análise de materiais multifásicos, incluindo sistemas nanoestruturados, superando qualquer outra técnica existente, quanto à resolução espacial e sensibilidade à estrutura química.

Todas as blendas de látex analisadas pelas diferentes técnicas microscópicas revelaram alta compatibilidade entre as fases poliméricas, atribuída à existência de interações eletrostáticas contribuindo para a adesão entre as fases.

6. Referências bibliográficas

1. Work, W. J.; Horie, K.; Hess, M.; Stepto, R. F. T. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 1985-2007.
2. Utracki, L. A., *Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology*, Hansen Publishers: New York, 1989.
3. Pessan, L. A.; Passador, F.R., *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2006**, 16, 174-181.
4. Shin, J.S.; Cheong, I. W.; Lee, D. Y.; Kim, J. I.; Kim, J. H. *Colloids Surf. A* **2002**, 207, 155-160.
5. A- Fabbioni, E. F.; Shull, K. R.; Hersam, M. C. *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.* **2001**, 39, 3090-3102.
6. Paul, D. R.; Newman, S. *Polymer blends*, vol.1, Academic Press: London, 1978.
7. Spiro, J. G.; Farinha, J. P. S.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2003**, 36, 7791-7802
8. Lepizzera, S.; Lhommeau, C.; Dilger, G.; Pith, T.; Lambla M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 2093-2101.
9. D-Tang, J. ; Danils, E. S. ; Dimonie, V. L. ; Vratsanos, M. S. ; Klein, A. ; El-asser, M. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 2788-2801.
10. D-Tang, J.; Dimonie, V. L.; Daniels, E. S.; Klein, A.; El-asser, M. S. *Macromol. Symp.* **2000**, 155, 139-162.
11. Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 660-661.
12. Huggins, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1712-1719.
13. Coleman, M. M.; Painter, P. C.; Graf, J. F. *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Publishing Company: Lancaster, 1991.
14. Zhu, S.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Gersappe, D.; Winesett, D. A.; Ade, H. *Nature* **1999**, 400, 49-51.
15. Pham, H. H.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2006**, 39, 1425-1435.
16. Cardoso, A. L. H. Auto-Organização de Partículas Coloidais: o Caso do Látex Copolimérico de Poli[estireno-co-(metacrilato de 2-hidroxietila)], Tese de doutorado, **1999**, Instituto de Química, Unicamp.
17. Teixeira-Neto, E.; Kaupp, G.; Galembeck, F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 14255-14260.
18. Laradji, M.; Guo, H.; Grant, M.; Zuckermann, M. J. *Phys.: Condens. Matter.* **1992**, 4, 6715-6728.
19. Kawakatsu, T.; Kawasaki, K.; Furusaka, M.; Okabayashi, H.; Kanaya, T. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 8200-8217.
20. Amalvy, J. I.; Asua, J. M.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Polymer* **2001**, 42, 2479-2489.
21. Schumacher, H. C.; Alves, M.; Leite, C. A. P.; Santos, J. P.; Neto, E. T.; Murakami, M. M.; Galembeck, F.; do Amaral, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 305, 256-263.
22. Cardoso, A. H.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Langmuir* **1998**, 14, 3187-3194.
23. Keslerek, A. J.; Costa, C. A. R.; Galembeck F. J. *Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 66-74.
24. Cardoso, A. H.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Colloids Surf., A* **2001**, 181, 49-51.
25. Valadares, L. F.; Linares, E. M.; Bragança, F. C.; Galembeck, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8534-8544.
26. Bragança, F. C., Valadares, L. F., Leite, C. A. P., Galembeck, F. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3334-3342.
27. Keslerek, A. J.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. *Langmuir* **2001**, 17, 7886-7892.
28. Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Souza, E. F.; Galembeck, F. *Langmuir* **2001**, 17, 189-194.
29. Dohi, H.; Horiuchi, S. *Langmuir* **2007**, 23, 12344-12349.
30. Goodhew, P. J.; Humphreys, F. J. Chemical analysis in the electron microscope. In *Electron Microscopy and Analysis*, 2nd ed, Taylor & Francis: New York, 1988.
31. Hagelin, H. A. E.; Weaver, J. F.; Hoflund, G. B.; Salaita, G. N. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2002**, 124, 1-14.
32. Godinho, V.; Fernández-Ramos, C.; Martínez-Martínez, D.; García-López, J.; Sánchez-López, J. C.; Fernández, A. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2008**, 43, 333-341.
33. Lavilla, R. E.; Mendlowitz, H. *J. Phys. (France)* **1964**, 25, 114-118.
34. Arayasantiparb, D.; McKnight, S.; Libera, M. *J. Adhesion Sci. Technol.* **2001**, 15, 1463-1484.
35. Valadares, L. F.; Bragança, F. C.; Silva, C. A.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 309, 140-148.
36. Williams, D.B.; Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, vol. I, basics, Plenum: New York, 1996.

37. Linares, E. M.; Leite, C. A. P.; Valadares, L. F.; Silva, C.; Rezende, C.; Galembeck, F. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2317-2324.
38. Ray, S. S.; Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539-1641.
39. LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 11-29.
40. Valadares, L. F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Polymer* **2006**, *47*, 672-678.
41. Schmidt, D.; Giannelis, E. P.; *Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 205-212.
42. Khrenov, V.; Klapper, M.; Koch, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 95-101.
43. Fonseca, F. C.; Ferlauto, A. S.; Alvarez, F.; Goya, G. F.; Jardim, R. F. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 44313-44316.
44. Jiang, L. Q.; Gao, L. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 260-265.
45. Krook, M.; Albertsson, A. C.; Gedde, U. W. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 1238-1246.
46. Newman, A. C. D. *Chemistry of Clay and Clay Minerals*, Longman Scientific & Technical: London, 1987.
47. Khatua, B. B.; Lee, D. J.; Kim, H. Y.; Kim, J. K. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2454-2459.
48. Voulgaris, D.; Petridis, D. *Polymer* **2002**, *43*, 2213-2218.
1. Kim, H. B.; Choi, J. S.; Lee, C. H.; Lim, S. T.; Jhon, M. S.; Choi, H. J. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 679-685.
49. Lee, M. H.; Dan, C. H.; Kim, J. H.; Cha, J.; Kim, S.; Hwang, Y.; Lee, C. H. *Polymer* **2006**, *47*, 4359-4369.
50. González, I.; Eguiazabal, J. I.; Nazabal, J. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 2905-2913.
51. Ray, S. S.; Bousmina, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 450-455.
52. Wang, Q.; Zhang, X.; Jin, Y.; Gui, H.; Dong, W.; Lai, J.; Liu, Y.; Gao, J.; Huang, F.; Song, Z.; Qiao, J. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 655-660.
53. Kontopoulou, M.; Liu, Y.; Austin, J. R.; Parent, J. S. *Polymer* **2007**, *48*, 4520-4528.
54. Kamei, S.; Okubo, M.; Matsuda, T.; Matsumoto, T. *Colloid Polym. Sci.* **1986**, *264*, 743-747.
55. Tamai, H.; Fujii, A.; Suzawa, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *16*, 37-41.
56. Canevarolo, S. V., *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para Tecnólogos e Engenheiros*, Artliber: São Paulo, 2006.
57. Clark, R. J. H.; Hester, E. *Advances in infrared and raman spectroscopy*, Heyden: Londres, 1980.
58. Binnig, G.; Rohrer, H. *Helv. Phys. Acta* **1982**, *55*, 726-735.
59. Butt, H. J.; Cappella, B.; Kappl, M. *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *59*, 1-152.
60. Foster, A.; Hofer, W. *Scanning probe microscopy: atomic scale engineering by forces and currents*, New York : Springer, 2006.
61. Morita, S.; Wiesendanger, R.; Meyer, E. *Noncontact atomic force microscopy*, Springer: Berlim, 2002.
62. Ferreira, A. A. P.; Yamanaka, H. *Quím. Nova* **2006**, *29*, 137-142.
63. Nonnenmacher, M.; Boyle, M. P.; Wickramasinghe, H. K.; *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2921-2923.
64. TOPOMETRIX, *Instrument Operation Manual*, USA, 1998.
65. Egerton RF, *Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope*, Plenum Press: New York, 1989.
66. Mannkeimer WA, *Microscopia dos materiais, e-papers*, Rio de Janeiro, 2002.
67. Rippel, M. M. *Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, **2005**.
68. Energy Filtered-Transmission electron microscopy. Material da Carl Zeiss. Disponível em <http://www.zeiss.com/c1256e4600305472/ContentsFrame>. Consulta em março de 2009.
69. Dewar, M. J. S.; Worley, S. D. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 654-667.
70. Cooper, G.; Zhang, W.; Brion, C. E.; Tan, K. H. *Chem. Phys.* **1990**, *145*, 117-129.
71. Keslerek, A. J., *Influência da variação dos agentes emulsionantes na heterogeneidade de filmes de látex*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, **2002**.
72. Kim, S. D.; Klein, A.; Sperling, L. H.; Boczar, E. M.; Bauer, B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8334-8343.
73. Kim, K. D.; Sperling, L. H.; Klein, A.; Mammouda, B. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6841-6850.
74. Fioretto, D.; Rolla, P. A.; Socino, P. A.; Verdini, L. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6*, 5295-5302.

75. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. *Polymer Handbook*, vol. 2, 4ª edição, Interscience Publication: New Jersey, 1999.
76. Adam, C.; Lacoste, J.; Lemaire, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, *32*, 51-69.
77. Harmon, D. J.; Jacobs, H. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, *10*, 253-257.
78. Pinheiro, L. A.; Chinelatto, M. A.; Canevarolo, S. V. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *86*, 445-453.
79. Canevarolo, S. V. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *70*, 71-76.
80. Kryszewski, M.; Wandelt, M.; Birch, D. J. S.; Imhof, R. E.; North, A. M.; Pethrich, R. A. *Polym. Commun.* **1982**, *24*, 73-75.
81. Galembeck, A.; Costa, C. A. R.; Silva, M. C. V. M.; Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *234*, 393-399.

Capítulo 2

Ionic partition in polymer latex blends

Elisângela M. Linares, Sergio A. V. Jannuzzi and Fernando Galembeck

Institute of Chemistry – University of Campinas - Caixa Postal 6154 – 13083-970 – Campinas – SP - Brazil.

Compatibility is a very important point in polymer blend design since it is directly related to its performance in different applications. In this work, electrostatic adhesion is shown to contribute to the compatibility in different polymer latex blends. Natural rubber [NR]/poly(styrene-butyl acrylate) [P(S-BA)] and NR/poly(vinyl chloride) [PVC] latex blends were examined by scanning electric potential microscopy (SEPM), revealing electric charge partition between polymer phases. The effects of cation migration from NR to P(S-BA) on the system stabilization was evaluated by a mathematical model, showing that ion partition is a spontaneous process, which minimizes the electrical repulsion within the phases and it is favored by differences in the dielectric constants of the polymers. The resulting electric potential difference between the phases contributes improving the compatibility between the polymers through electrostatic adhesion, imparting outstanding mechanical properties to the blends.

Keywords:

Polymer blend, natural rubber, poly(styrene-butylacrylate), PVC, EFTEM, molecular mapping, AFM, SEPM

Introduction

Miscibility is an essential issue in the production and development of polymer blends. The final properties of blends depend on how the constituent polymers self-array, which is a consequence of their structure and miscibility. In general, polymer pairs are immiscible due to the positive variation of mixing enthalpy change together with negligible entropic contribution to mixing free energy. Moreover, high interfacial tension leads to low interfacial area and poor mechanical properties.¹ Many efforts have been done to overcome compatibility problems in polymer blends since they are very attractive for making new materials and² several strategies were developed based on the control of chemical and physical interactions between blend components.³⁻⁷ This work shows that electric charge

partition in latex blends makes an important contribution to blend compatibility through electrostatic adhesion.

Latex blends are especially interesting because the interfacial properties can be controlled in many different ways, depending on the dispersant and stabilizers used in the blended latex dispersions. Blends prepared from latex have some peculiar advantages often allowing fine dispersion and adhesion between the phases. The presence of surfactants in immiscible blend interfaces may decrease the interfacial tension between polymers thus reducing the coarsening rate of the domain structures.^{8,9} Electrostatic adhesion is another factor that has not yet been exploited in polymer blends but it has been shown to contribute to joining different phases in polymer

nanocomposites.^{10,11} This is caused by counter-ion accumulation at interfaces of chemically dissimilar but evenly charged solid particles dried from aqueous dispersions. Counter-ions attract neighboring particles and produce significant cohesion in stable hybrid aggregates due to electrostatic adhesion that is synergic with van der Waals interactions and hydrogen bonds.

Latex particles generally contain charges originated from water-soluble initiator residues and acidic or basic comonomers, as well as those acquired by adsorption of surfactants and polyelectrolytes.^{12,13} Ion distribution in particles and its effects on latex film morphology have been earlier explored¹⁴⁻¹⁷ using scanning electrical potential microscopy (SEPM)^{18,19} and electron spectroscopy imaging in transmission electron microscope (ESI-TEM)^{20,21} that evidenced the location of buried charges within latex particles. These results showed that even if the dry latex particles are electro-neutral overall, ions of the same charge signal are clustered in domains extending for tens or hundreds nanometers.

The assumption that polymer dielectrics are electrically neutral has been challenged based on electret formation.²²⁻²⁴ McCarty and Whitesides²⁵ showed that materials that contain covalently bound ions and mobile counterions are charged-up upon contact with other materials, probably due to ion transfer at the interface. Very recently, Gouveia and Galembeck²⁶ showed that water adsorption and desorption change the state of electrostatic charging of particulate solids. The present work shows that ion transfer can also occur between polymers containing ionic species during blend formation,

creating electric potential gradients that make an important contribution to the overall latex film properties. The difference of electric charge excess between coexisting phases in a polymer material reduces the interfacial tension and increases compatibility.

Electrostatic adhesion contributes to blend compatibility and thus to blend performance. In the present study, natural rubber/poly(styrene-butyl acrylate) and natural rubber/poly(vinyl chloride) latex blends were examined by scanning electric potential microscopy (SEPM), revealing well-defined charge partition patterns that were correlated to bulk mechanical properties. A model was developed to evaluate the effect of domain excess charge on blends, as well as to explain ion partition within blend domains.

Materials and Methods:

Latices: poly(styrene-butylacrylate) latex Acronal 295 D (P(S-BA), $T_g = 23 \pm 1$ °C and zeta potential (ζ) = -80 ± 2 mV) and poly(vinyl chloride) latex Norvil L66GA (PVC, $T_g = 85 \pm 1$ °C and $\zeta = -24 \pm 3$ mV) are commercial resins supplied by BASF (São Paulo, Brazil) and Braskem (Maceió, Brazil), respectively. Natural rubber latex (NR, $T_g = -62 \pm 1$ °C and $\zeta = -80 \pm 4$ mV) was supplied by Talismã (Mirassol, Brazil).

Blend preparation: latices were mixed in different weight ratio: NR:P(S-BA) 8:2, 7:3, 6:4 and 5:5 and NR:PVC 7:3 at room temperature, diluted to 30% wt. solids content, stirred for 30 min, cast on flat polyethylene molds and air-dried at 60 °C for 24 hours.

Mechanical test: specimens for tensile testing were cut from the samples prepared by casting, following the DIN 52504 standard. Prior to testing, specimens were kept at 23 ± 2 °C and

50 ± 5 % relative humidity for 48 hours. Measurements were performed using an EMIC DL 2000 universal testing machine under a strain rate of 200 mm min⁻¹. Results are averages for 8 test specimens.

Scanning electron potential microscopy: SEPM analyses were performed using a Discoverer TMX 2010 microscope from Topometrix, operating on non-contact mode and using a Pt-coated silicon tip. The microscope setup yields topographical and electric potential images from the same sample area and simultaneously, as described elsewhere.²⁷

Transmission electron microscopy: images were also acquired using a Carl Zeiss CEM-902 transmission electron microscope equipped with a Castaing-Henry-Ottensmeyer filter spectrometer. Energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) was used to obtain elemental maps imaging inelastic scattered electrons. Energy losses were 532 eV (O), 165 eV (S) and 132 eV (P). The images were recorded using a Proscan high-speed slow-scan digitized (1024-1024 pixels, 8 bits) with CCD camera and in iTEM Universal TEM Imaging Platform.

Sample preparation for microscopy analysis: samples for microscopy were prepared using a Leica EM FC6 cryoultramicrotome. Ultrathin (ca. 60-nm) sections for TEM analysis were cut at -150 °C with a diamond knife (Drukker). A drop of supersaturated sucrose solution was used to collect the thin cuts from the cooled microtome and to transfer them to microscope grids. After that, the grids were left floating in deionized water in a beaker for 5-10 minutes to wash the sucrose off. They were then removed and dried at room temperature. Surface analyses by SEPM were performed by cutting

pure polymer and blend films at -150 °C with a glass knife and the trimmed surfaces were imaged. Blends were cut normal to the casting plane. Droplets of PVC latex and NR/PVC blend dispersion were deposited on freshly cleaved mica sheets and allowed to dry at room temperature. The dry surfaces were analyzed by SEPM.

Calculus of electric potential energy: A computational model was developed to simulate the effects of charge migration between two different materials on the electric potential energy of the system, as described elsewhere.²⁰ MATLAB 6.5 was used to create a virtual object formed by two adjacent cubes made with five parallel 5×5 matrices each, giving a total 125 charge sites each. Neighboring point charges were separated by 1 nm. The amount of null, positive and negative charges determines the respective volume fractions. Electric charges were -1 or +1 elementary charge, this means -1.602×10⁻¹⁹ C or +1.602×10⁻¹⁹ C. Initial charge volume fractions were derived from SEPM image histograms (Figure 1g). The procedure was as follows: electric potential histogram of SEPM image was taken (Figure 1b and 1d); each peak of the histogram was addressed to one blend component; both peaks were fitted with first order Gaussian and the central values were considered as the most frequent electric potential in each polymer: V_{NR} = +1.91 V referring to NR and V_{PSBA} = -0.07 V referring to P(S-BA). The ratio of electric potentials V_{NR}/V_{PSBA} equals to the ratio of most probable charges in each polymer Q_{NR}/Q_{PSBA} (Equation S1, Supplementary Information). Furthermore, the volumetric fraction of negative (*h*_{NR} e *h*_{PSBA}) and positive (*g*_{NR} e *g*_{PSBA}) charges at the cubes were

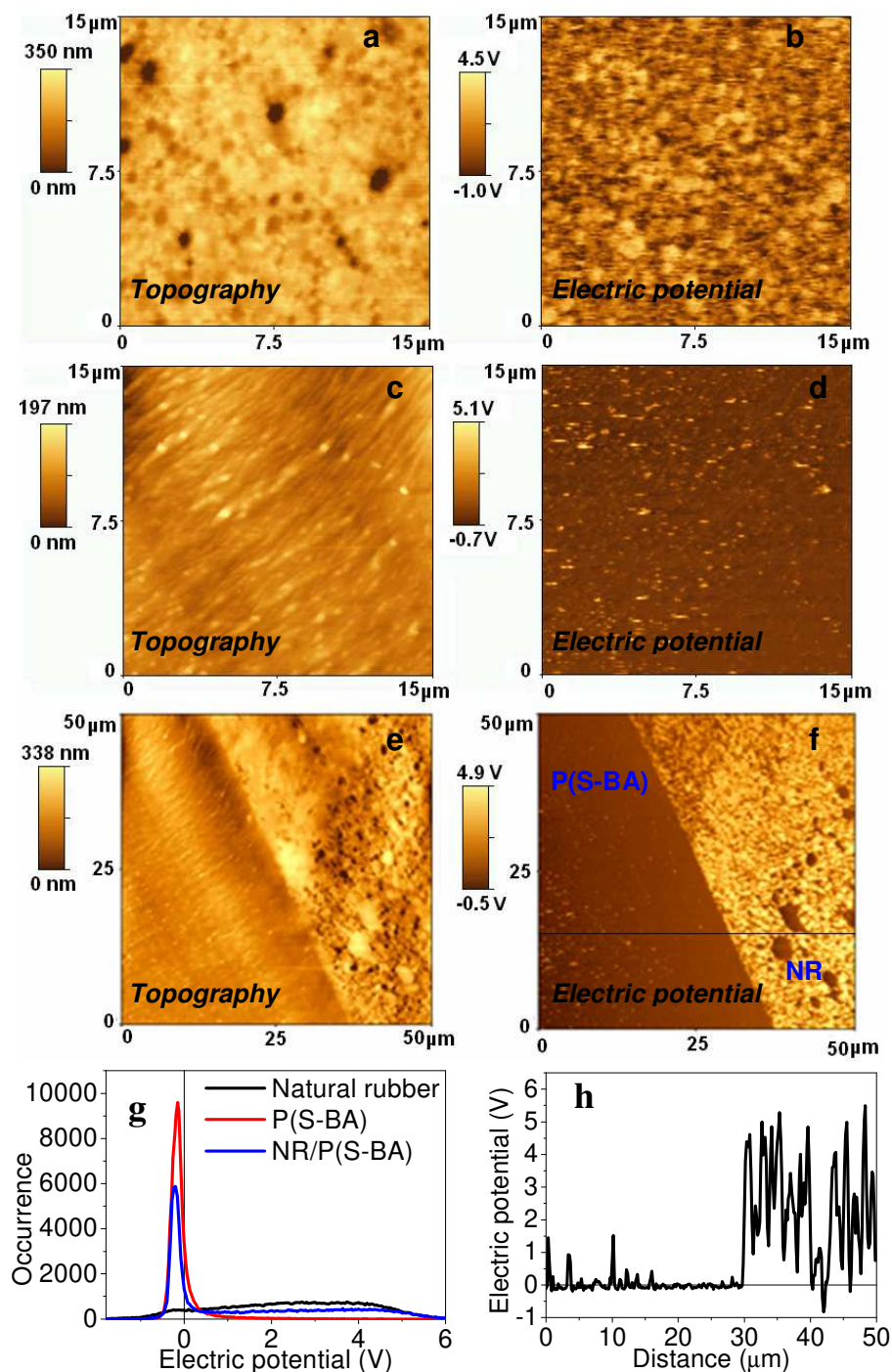


Figure 1. Topography (a, c, e) and electric potential images (b, d, f) from the cast surface of natural rubber film (a and b) and poly(styrene-butylacrylate) film (c and d). Topography and electric potential images (e and f) from the cut surface of the interface of natural rubber and P(S-BA) films, which were dried separately and joined by juxtaposition. Histograms (g) are shown for all electric potential images. Line profile (h) of the electric potential image (f).

chosen so that the Q_{NR}/Q_{PSBA} ratio is maintained, using Equation 1.

$$\frac{Q_{NR}}{Q_{PSBA}} = \frac{g_{NR} - h_{NR}}{g_{PSBA} - h_{PSBA}} \quad (1)$$

The location of each point-like charge within both cubes was randomly chosen in order to simulate any possible array of polymer chains and ionic species in interfacial region of real material. The large number of possible combinations gives numerous possibilities of system initial states. For this reason, 120 initial configurations were built to yield the effect of charge migration considering many different initial states.

The electric potential energy was calculated as the sum of point-like energy of the interaction of each charge with all other charges (Equation 1), according to the superposition principle.

$$E_T = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{q_{i(NR)} q_{j(NR)}}{\epsilon_{NR} r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{q_{i(PSBA)} q_{j(PSBA)}}{\epsilon_{PSBA} r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{q_{i(NR)} q_{j(PSBA)}}{\epsilon_{NR/PSBA} r_{ij}} \right) \quad (2)$$

Equation 2 represents the sum of interactions between charges within NR cube, added to the sum of interactions of charges inside PSBA cube and the interactions between the charges in one cube with charges in the other cube; r_{ij} is the distance between the charges i and j ; ϵ_{NR} and ϵ_{PSBA} are the dielectric constants of natural rubber and P(S-BA) domains, respectively, and $\epsilon_{NR/PSBA}$ is the combined dielectric constant used to evaluate the interaction between charges located in the two different media. $\epsilon_{NR/PSBA}$ is taken as the weighted average of ϵ_{NR} and ϵ_{PSBA} where the weights are the interaction distances between charges.

$$\epsilon_{NR/PSBA} = \frac{\epsilon_{NR} \cdot d_{i(NR) \leftrightarrow \text{int}} + \epsilon_{PSBA} \cdot d_{j(PSBA) \leftrightarrow \text{int}}}{d_{i(NR) \leftrightarrow \text{int}} + d_{j(PSBA) \leftrightarrow \text{int}}} \quad (3)$$

Electric potential energy as a function of ion migration was calculated in

consecutive rounds. Each computation round starts by calculating the initial electric potential energy with the given n charges in natural rubber and in P(S-BA) (more details in SI). One positive charge is randomly chosen and transferred from the low- ϵ NR cube to a vacant site in the high- ϵ P(S-BA) cube. Then, the electric potential energy is calculated again. This operation was repeated, yielding the change of electric potential energy of the system as a function of the number of charge transfer steps. The extent of charge migration was measured using the ratio s/Q , where s is the number of transferred ions and Q is the initial total charge of the cube that is losing charges that is the NR cube. The experiment was terminated when 70% of the positive charges migrated from the low- ϵ cube to the high- ϵ cube. Altogether, 120 independent experiments were performed and computed, resulting in 120 electric potential energy variations versus s/Q curves. The average curve is presented in Figure 5. Standard deviation bars for each point were omitted for clarity, but it is presented on SI as well as further explanations.

Results and Discussion

Electric charge distribution in isolated latex polymer films and their blends

AFM and SEPM images from the cut surface of natural rubber [NR] and poly(styrene-butyl acrylate) [P(S-BA)] cast films are presented in Figure 1. Surfaces were trimmed in a cryoultramicrotome in order to minimize roughness. Natural rubber forms partially coalesced films containing a few small holes which are likely due to micro-bubbles trapped

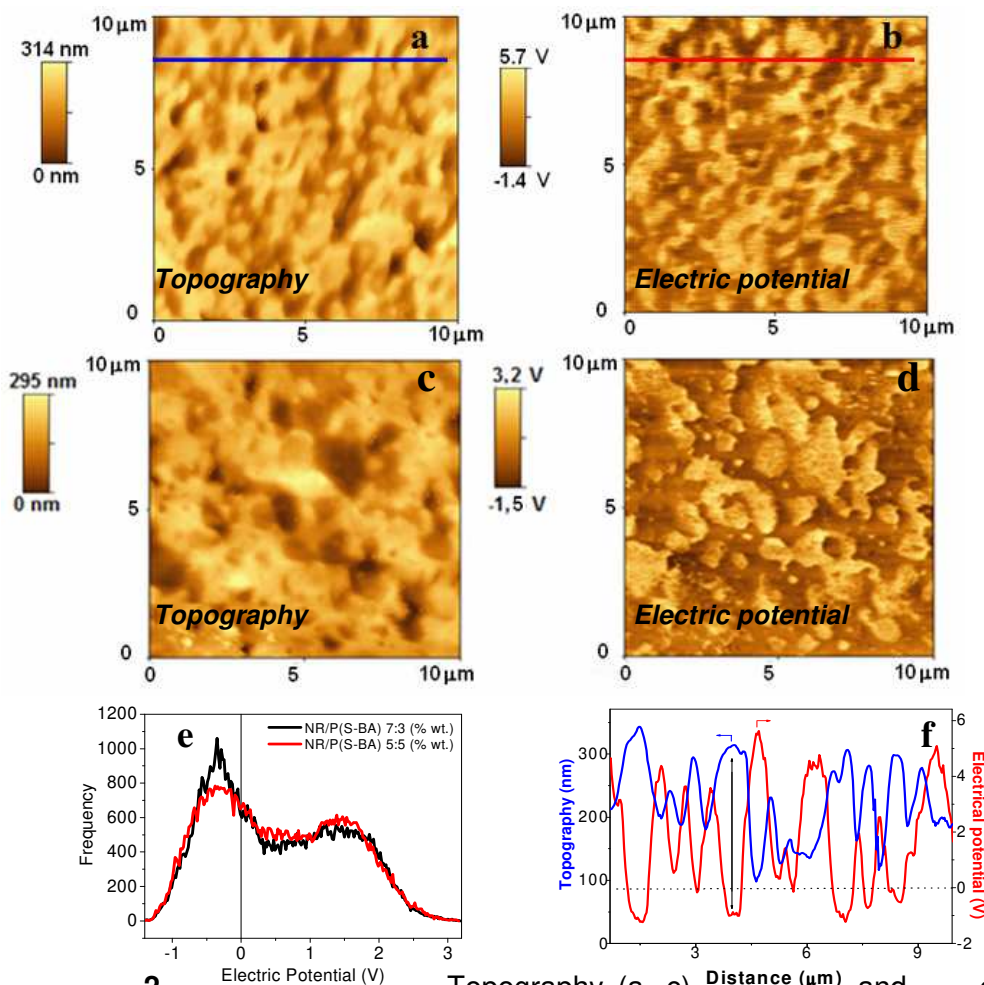


Figure 2. Topography (a, c) and electric potential (b, d) images from a cut surface of natural rubber:poly(styrene-butylacrylate) blends prepared by casting in different weight ratios: 7:3 (a, b) and 5:5 (c, d). Line profiles (f) from a and b images and electric potential histograms (e) from b and d images.

during film casting, while P(S-BA) cut surface is smoother than NR. SEPM images from the same areas show domains with different electric potentials, evidencing charge segregation within films. Electric potential ranging from -1.0 to $+4.5$ V and from -0.7 to $+5.1$ V is observed in NR and P(S-BA), respectively. Electric potential distribution follows different patterns: natural rubber shows prevalence of positive domains while the styrene-acrylic copolymer is mostly negative (between -0.7 and 0 V) with few positive spikes. Charge

segregation in films was previously reported for latex films and other types of particles^{18,19,21,28} and it was assigned to chemical heterogeneity, segregation of immiscible catalyst residues, oxidized chains and contaminants introduced during fabrication.^{27,29,30} In addition, it is expected that dielectric materials composed of two or more phases with different dielectric constants present interfacial polarization according to the Maxwell-Wagner-Sillars theory.^{31,32} A local accumulation of charges occurs at the interface of two dielectric materials.

This causes electric potential gradients in any polymer, due to the presence of amorphous and crystalline domains, stabilizers, fillers and dyestuffs.³²

Figures 1e-f show a cut of the interface of superimposed films of natural rubber and P(S-BA) dried separately, where both films are clearly distinguished. The natural rubber film on the right-hand side of the image is rougher than P(S-BA) film, the same as observed in the images of the separate polymers (Figures 1a and 1c). SEPM image and histogram are expected from Figure 1b and 1d. This image shows that there is an electric potential difference between the polymers merely placed side by side and this charge imbalance is intrinsic to each polymer. As observed in the line profile and histogram (Figure 1g-h), there is not any indication of migration and interfacial charge accumulation, since the interface has a well-defined electrical potential contrast. Thus, SEPM images show unmistakably that the films are not electrically neutral, challenging the conventional assumption that bulk materials always have equal numbers of opposite charges. Moreover, charge imbalance is different in each material.

Blends of natural rubber and P(S-BA) latices were prepared by casting and analyzed by SEPM (Figure 2). Two phases are clearly distinguished but they have a large contact surface that is strongly interconnected, forming extended patches. The higher domains in topography images are from natural rubber and they are formed due to its higher expansion coefficient³³, allowing greater expansion of rubber when the sample is heated from the cutting temperature ($-150\text{ }^{\circ}\text{C}$) to room

temperature. The size of the P(S-BA) domains increases as the content of this polymer is increased. SEPM images show a significant electric potential difference between domains across the blend bulk, in excess of 6 V, displaying positive domains dispersed in the negative matrix. The line profiles (Figure 2f) show that the natural rubber phase corresponds to the negative domains in the SEPM image. This is

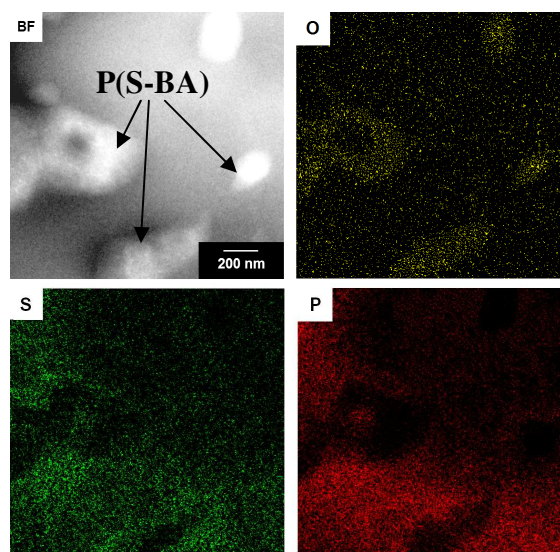


Figure 3. (Top left) Bright-field image of thin cut of NR/P(S-BA) 7:3 (% wt.) and oxygen, sulfur and phosphorus elemental maps from the same area.

according to the electric potential histogram (black line) which reveals that negative domains are more frequent than positive domains in the NR/P(S-BA) 7:3 blend, as expected due to the higher proportion of natural rubber in this blend. It is remarkable that electric potential contrast is opposite to that shown by polymer films prepared separately. Natural rubber forms predominantly positive film while its domains in the blend films are slightly negative.

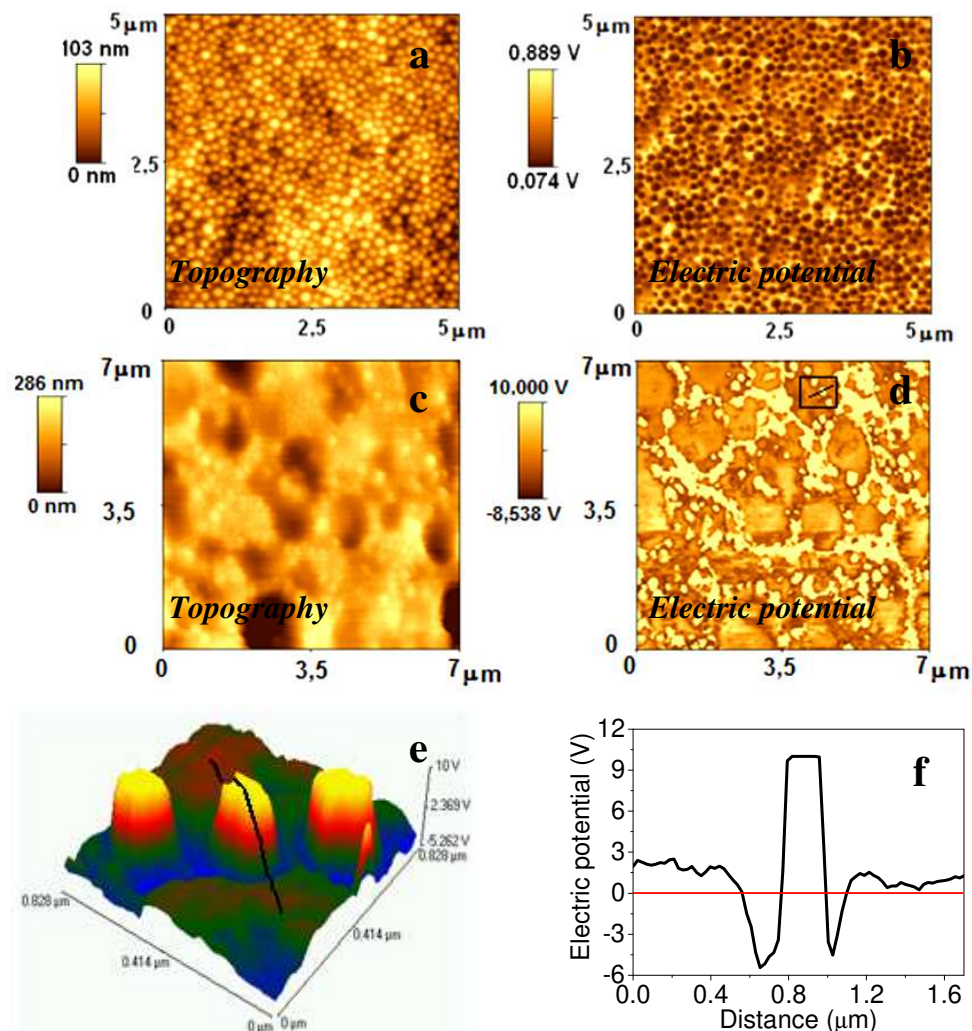


Figure 4. Topography (a, c) and electric potential (b, d) images from the surface of PVC (a, b) and NR:PVC with weight ratio 7:3 blend (c, d) films. 3-D image (e) and line profile (f) from the indicated area on the SEPM image (d) shows a polarization at the interface of natural rubber and PVC particles.

To confirm the assignment of the blend domains, TEM bright-field image and elemental maps of a thin cut of the NR/P(S-BA) 7:3 blend were acquired and are also shown in Figure 3. Bright-field micrograph shows a brighter phase dispersed in the gray matrix. The matrix is assigned to natural rubber by using the sulfur and phosphorus maps, since these elements are found in protein and phospholipids from natural rubber. Oxygen is rather prevalent in

the dispersed domains, which is expected for P(S-BA) phase due to the acrylic monomer. Thus, these elemental maps prove that the dispersed domains are the P(S-BA) phase and the matrix is made out of natural rubber.

Electric contrast inversion between juxtaposed films (Figure 1f) and blend film (Figure 2b and 2d) can be understood considering the occurrence

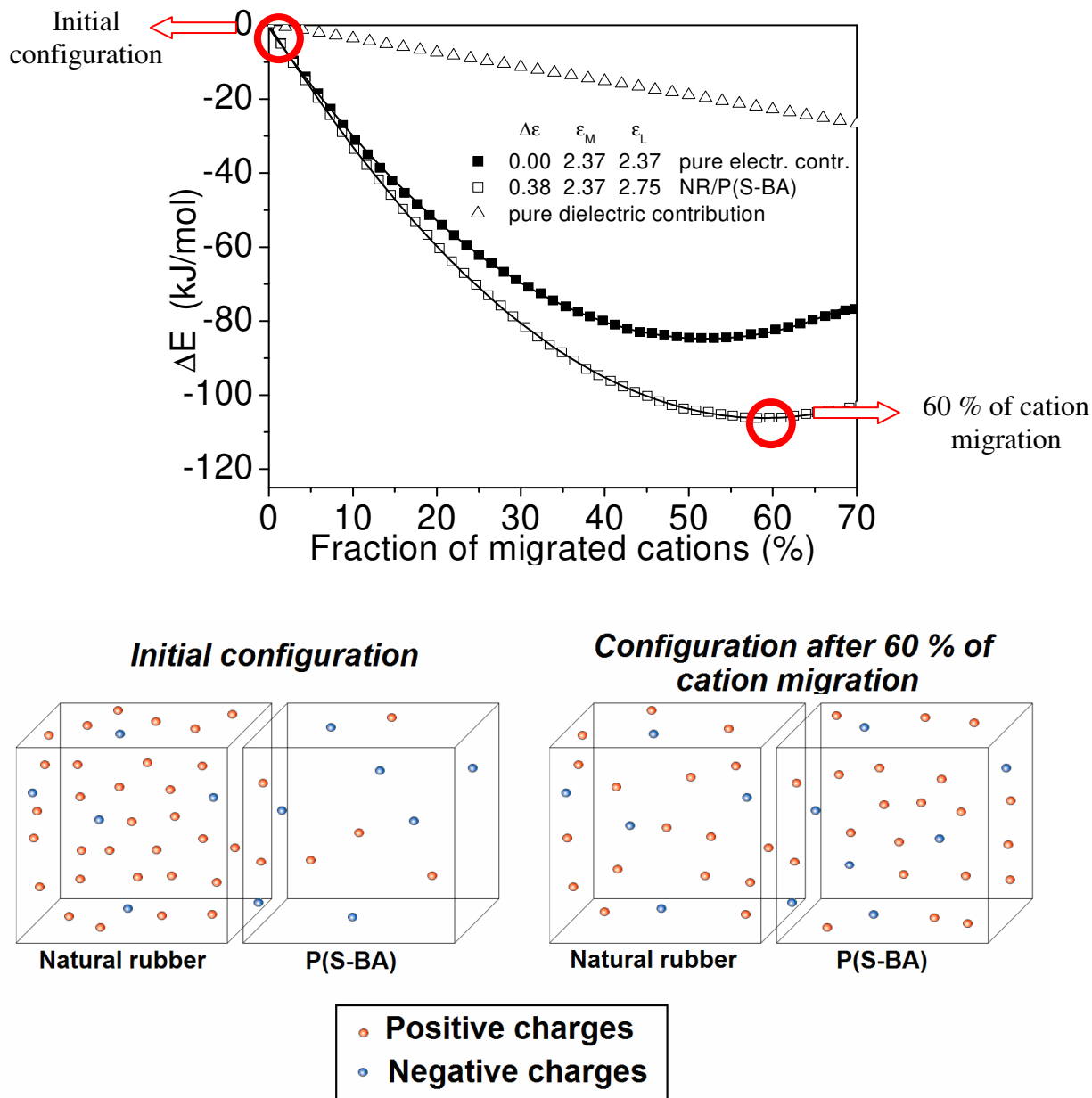


Figure 4. (Upper) Black squares refer to electric potential energy change when $\Delta\epsilon = 0$; unfilled squares represent the effect of charge migration when $\Delta\epsilon = 0.38$; triangles are the pure dielectric contribution derived from the subtraction of the two curves. (Lower) Schematic representation of the virtual object used to calculate potential energy decrease due to cation transfer between polymer domains. Excess charge distributions in the separate polymers and after 60 % excess cation migration.

of ion partition between the phases, during blend film formation. P and S shown in elemental maps from natural rubber derive from ionic groups, such

as sulphates and deprotonated phospholipids.³⁴ Cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ and others) are mobile while most anions are attached to the polymer

chains and their diffusion is thus hindered.^{35,36} Cation migration from the rubber towards the P(S-BA) domains is thus held responsible for the change in the electric potential contrast between bare and blended polymers.

Poly(vinyl chloride) and natural rubber/poly(vinyl chloride) 7:3 (% wt.) blend films were also analyzed using SEPM and the images are shown in Figure 4. PVC particles are quasi-spherical with lower electrical potential than the interstitial domains. Topography and SEPM images from NR/PVC blend show PVC particles well dispersed in the natural rubber matrix, forming elongated particle aggregates together with isolated particles. The electric potential map indicates a large potential difference between the two phases, in excess of 18 V. Furthermore, 3-D electric potential map and line profile under higher magnification show pronounced positive charge depletion on rubber, close to the interface, considering that mobile cations have migrated towards PVC particles.

Effect of ion partition on the electric potential energy of the polymer blends

These experimental observations agree with results from calculation of electric potential energy, considering cation partition between phases with different dielectric constants (ϵ) in a virtual object represented in Figure 5. This is made of two adjacent cubes and each cube contains $5 \times 5 \times 5$ sites spaced 1 nm from each other. The sites can bear non-charged polymer domains, positive or negative point-like charges. Calculation procedure is described in the Supplementary Information. Figure 5 shows that the energy decreases when excess cations move from NR, whose dielectric constant is 2.37, to

P(S-BA), whose $\epsilon_{\text{P(S-BA)}} = 2.75$. Thus cation migration from sites with excess positive charge in NR towards P(S-BA) lowers the electric potential energy of the system.

Potential energy lowering is largely due to decreasing electrostatic repulsion between the ions in the rubber domains and this contribution to blend film formation may reach -80 kJ mol^{-1} according to Figure 5. When $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{P(S-BA)}} - \epsilon_{\text{NR}} = 0.38$ is considered, cation migration to higher ϵ domains further decreases their mutual repulsion and the stabilization energy can be even lower -100 kJ mol^{-1} . The minimum energy is shifted 7 % towards higher percentage of migrated cations, when the dielectric constant is considered.

The calculated curves were fitted with a second order polynomial, yielding high correlation coefficients (>0.999). A curve considering just the contribution of dielectric constants to energy lowering was obtained by subtracting the curve related to $\Delta\epsilon = 0$ from that related to $\Delta\epsilon = 0.38$. The pure dielectric contribution to energy curve shows that ion migration is expected, even in the absence of initial ion excess concentration.

This result supports the experimental observation of electric potential inversion between the joined NR/P(S-BA) films image (Figure 1f) and the blend (Figure 2b). Charge migration is pronounced during blend casting from aqueous dispersion but not in the dry films, due to large difference in ion mobility.

Mechanical properties of the blends

To evaluate the effect of the electrical potential difference between the phases on the macroscopic properties of the blends, mechanical properties for

both blends were measured and values are given in Table 1. Even though blends are immiscible, their Young modulus and the tensile strength increased 120% and 90%, respectively, relative to the natural rubber matrix for the NR/PVC blend containing 20% of PVC. NR/P(S-BA) blends also show a combination of Young modulus, tensile

strength and elongation that compares favorably to the isolated polymers. This behavior is rare and it confirms that electric potential difference between the phases contributes to increase polymer compatibility, improving phase adhesion.

Table 1. Mechanical properties of natural rubber and NR/P(S-BA) blends prepared by casting.

Material (w/w)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Modulus (MPa)	
NR	1.2 ± 0.3	830 ± 168	1.0 ± 0.5	
P(S-BA)*	4.0 ± 0.6	370 ± 57	61 ± 7	
NR/P(S-BA) 8:2	0.73 ± 0.01	390 ± 31	6.2 ± 0.6	
NR/P(S-BA) 7:3	2.0 ± 0.1	573 ± 43	18 ± 2	
NR/P(S-BA) 6:4	3.0 ± 0.3	656 ± 46	20 ± 3	
NR/P(S-BA) 5:5	4.3 ± 0.1	515 ± 25	64 ± 7	
NR/PVC 9:1	1.3 ± 0.3	714 ± 87	1.3 ± 0.1	
NR/PVC 8:2	2.7 ± 0.5	880 ± 78	1.9 ± 0.5	

* Mechanical properties for P(S-BA) obtained from Denver latex due to difficulties to form a uniform P(S-BA) film from the BASF latex.

The additional stabilization energy originated from electrostatic adhesion thus decreases interfacial tension existing between the two blended polymers, resulting in enhancement of compatibility and interfacial adhesion. Even though DSC experiments confirm blends to be immiscible, AFM and SEPM images show that polymer domains are not round-shaped. Inversely, they are sinuous, suggesting low tendency in interfacial area shrinking.

Conclusion

The phenomenon of ion partition between polymer phases in a blend is a spontaneous process which allows

reducing the energy of the system, stabilizing the blend. The more difference between dielectric constants of the blend components, higher is the stabilization. The electric potential difference between the phases contributes to increase the polymer compatibility, enhancing the cohesion of the film through electrostatic adhesion and consequently improving the mechanical performance.

The electrostatic adhesion can be usefully used to the blend compatibility enhancement.

Acknowledgements

E.M.L. and S.A.V.J. thank fellowships from Fapesp and CNPq, respectively.

This is a contribution from the Millennium Institute for Complex Materials, PADCT/CNPq and INOMAT, National Institute (INCT) for Complex Functional Materials.

References

1. Paul, D. R.; Newman, S. *Polymer blends*. 1, Academic Press: London, 1978.
2. Ryan, J. R. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 8-10.
3. Coleman, M. M., Painter, P. C., Graf, J. F. *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Publishing Company: Lancaster, 1991.
4. Zhu, S., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Gersappe, D., Winesett, D. A., Ade, H. *Nature* **1999**, *400*, 49-51.
5. Pernot, H., Baumert, M., Court, F., Leibler, L. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 54-58.
6. Alice Ng, C. W., Lindway, M. J., MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3027-3032.
7. Pham, H. H., Winnik, M. A. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1425-1435.
8. Laradji, M., Guo, H., Grant, M., Zuckermann, M. J. *Phys.: Condens. Matter.* **1992**, *4*, 6715-6728.
9. Kawakatsu, T.; Kawasaki, K.; Furusaka, M.; Okabayashi, H.; Kanaya, T. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8200-8217.
10. Valadares, L. F., Linares, E. M., Bragança, F. C., Galembeck, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8534-8544.
11. Bragança, F. C., Valadares, L. F., Leite, C. A. P., Galembeck, F. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3334-3342.
12. Amalvy, J. I., Asua, J. M., Leite, C. A. P., Galembeck, F. *Polymer* **2001**, *42*, 2479-2489.
13. Schumacher, H. C.; Alves, M.; Leite, C. A. P.; Santos, J. P.; Neto, E. T.; Murakami, M. M.; Galembeck, F.; do Amaral, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *305*, 256-263.
14. Cardoso, A. H., Leite, C. A. P., Galembeck, F. *Langmuir* **1998**, *14*, 3187-3194.
15. Keslerek, A. J., Costa, C. A. R., Galembeck, F. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 66-74.
16. Cardoso, A. H., Leite, C. A. P., Galembeck, F. *Langmuir* **1999**, *15*, 4447-4453.
17. Tang, J., Dimonie, V. L., Daniels, E. S., Klein, A., El-Aasser, M. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 644-659.
18. Teixeira-Neto, E., Galembeck, F. *Colloids Surf., A* **2002**, *207*, 147-154.
19. Santos, J. P., Corpart, P., Wong, K., Galembeck, F. *Langmuir* **2004**, *20*, 10576-10582.
20. Linares, E. M., Valadares, L. F., Silva, C. A., Rezende, C., Leite, C. A. P., Galembeck, F. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2317-2324.
21. Cardoso, A. H., Leite, C. A. P., Galembeck, F. *Colloids Surf., A* **2001**, *181*, 49-51.
22. Jacobs, H. O., Whitesides, G. M. *Science* **2001**, *291*, 1763-1766.
23. Partington, J. R., Planer, G. V., Boswell, I. I. *Nature* **1946**, *158*, 835-836.
24. Rezende, C. A., Gouveia, R. F., Silva, M. A., Galembeck, F. *Journal of Physics. Condensed Matter* **2009**, *21*, 263002-263021.
25. McCarty, L. S., Whitesides, G. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2188-2207.
26. Gouveia, R. F.; Galembeck, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11381-11386.
27. Restolho, J., Mata, J. L., Saramago, B. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9321-9327.
28. Galembeck, A., Costa, C. A. R., da Silva, M. C. V. M., Souza, E. F., Galembeck, F. *Polymer* **2001**, *42*, 4845-4851.
29. Costa, C. A. R., Leite, C. A. P., Souza, E. F., Galembeck, F. *Langmuir* **2001**, *17*, 189-194.
30. Galembeck, F., Costa, C. A. R., Galembeck, A., Silva, M. C. V. M. *An. Acad. Bras. Cien.* **2001**, *73*, 495-510.
31. Maxwell, J. C. *A treatise on electricity and magnetism*. 1, Dover Publications: New York, 1954.
32. Ku, C. C., Liepins, R. *Electrical properties of polymers*. Hanser Publishers: New York, 1987.
33. Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A. *Polymer Handbook*. 2, Interscience Publication: New Jersey, 1999.
34. Rippel, M. M., Leite, C. A. P., Lee, L.-T., Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 449-456.
35. Kim, S. D., Klein, A., Sperling, L. H., Boczar, E. M., Bauer, B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8334-8343.
36. Kim, K. D., Sperling, L. H., Klein, A., Mammouda, B. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6841-6850.

Capítulo 3

Material Suplementar

(Supplementary Information)

S-1. Glass transition temperature of the polymers and blends.**Table 1.** Glass transition temperature (T_g) of polymer blends and isolated polymers.

Material	T_g (°C)
Natural rubber	-62 ± 1
P(S-BA)	23 ± 1
PVC	85 ± 1
NR/P(S-BA) 7:3 (w/w)	-62 ± 1 ; 22 ± 1
NR/P(S-BA) 5:5 (w/w)	-63 ± 1 ; 21 ± 1
NR/PVC 8:2 (w/w)	-62 ± 1 ; 84 ± 1

S-2. Calculation procedure

Electrostatic potential energy change with ion transfer between blend domains.

Calculations were done using a code written in Matlab® language. The program is divided in three parts: `partition_controller`, `partition_core` and `partition_energy`. The first asks the user for input data and calls the second program. `Partition_core` builds the virtual object that contains charges, performs charge migration changes and calls `partition_energy`. This is the last program and it calculates electrostatic potential energy of the virtual object.

The virtual object is formed by two adjacent cubes, each formed by 125 cells (5×5×5) separated from their neighbors by 1 nm along each Cartesian axis. Each cell may contain a positive or a negative or a null unit charge (1 unit = 1.602×10^{-19}).

Charge assignment was done according to the following procedure:

- 1) Sample potential histograms were obtained from the SEPM images of the separate polymers (Figures 1b and 1d).
- 2) In every case, histograms showed a bimodal potential distribution and each peak was fitted using a first order Gaussian. The distribution for the relevant polymer domains (positive in natural rubber and negative in P(S-BA)) yielded the average potential for each polymer.
- 3) Charge ratio in the two polymers was taken as equal to the ratio of electrostatic potential averages. Average potential for natural rubber is equal to +1.91 V and for P(S-BA) it is – 0.07 V. Thus, the ratio of charges in the two cubes of the virtual object was taken as +1.91/–0.07. This means, the cube representing natural rubber contained *ca.* 27 positive charges per negative charge contained by the P(S-BA) cube. The fraction of the cells occupied by positive charges in each cube is represented by *g* and the fraction of cells occupied by negative charges in each cube is *h* and these values are entered as initial inputs in each cube.

The electric potentials considered in 2) are mean values of a Gaussian curves. Therefore, both *h* and *g* were allowed to fluctuate within the curve around the input value, to better

simulate charge distribution in the cells of the virtual object. Input volume fractions are shown in Table S2 and they are in agreement with the 27 charge ratio.

Table S2. Input values of volumetric fraction of charge for charge migration calculations.

Volume fraction	Natural rubber cube	P(S-BA) cube	Charge ratio
neutral charges (f)	0.4542	0.98	$\frac{0.5458}{0.02} = 27$
negative charges (h)	0	0.02	
positive charges (g)	0.5458	0	

One hundred and twenty different initial charge configurations were used and electrostatic potential energy was calculated for each configuration. Charges were then allowed to migrate from each configuration of the NR cube to the P(S-BA) cube, one by one. Electric potential energy was calculated after each step of charge migration for each configuration and the changes in electric potential are plotted as a function of the fraction of charges that migrated, for each initial configuration. Figures S2a and S2b show the individual curves and their average, assuming that the two cubes have the same dielectric constant. Figures S2c and S2d show the same data but assuming that the cubes have the known dielectric constants for natural rubber and P(S-BA), respectively.

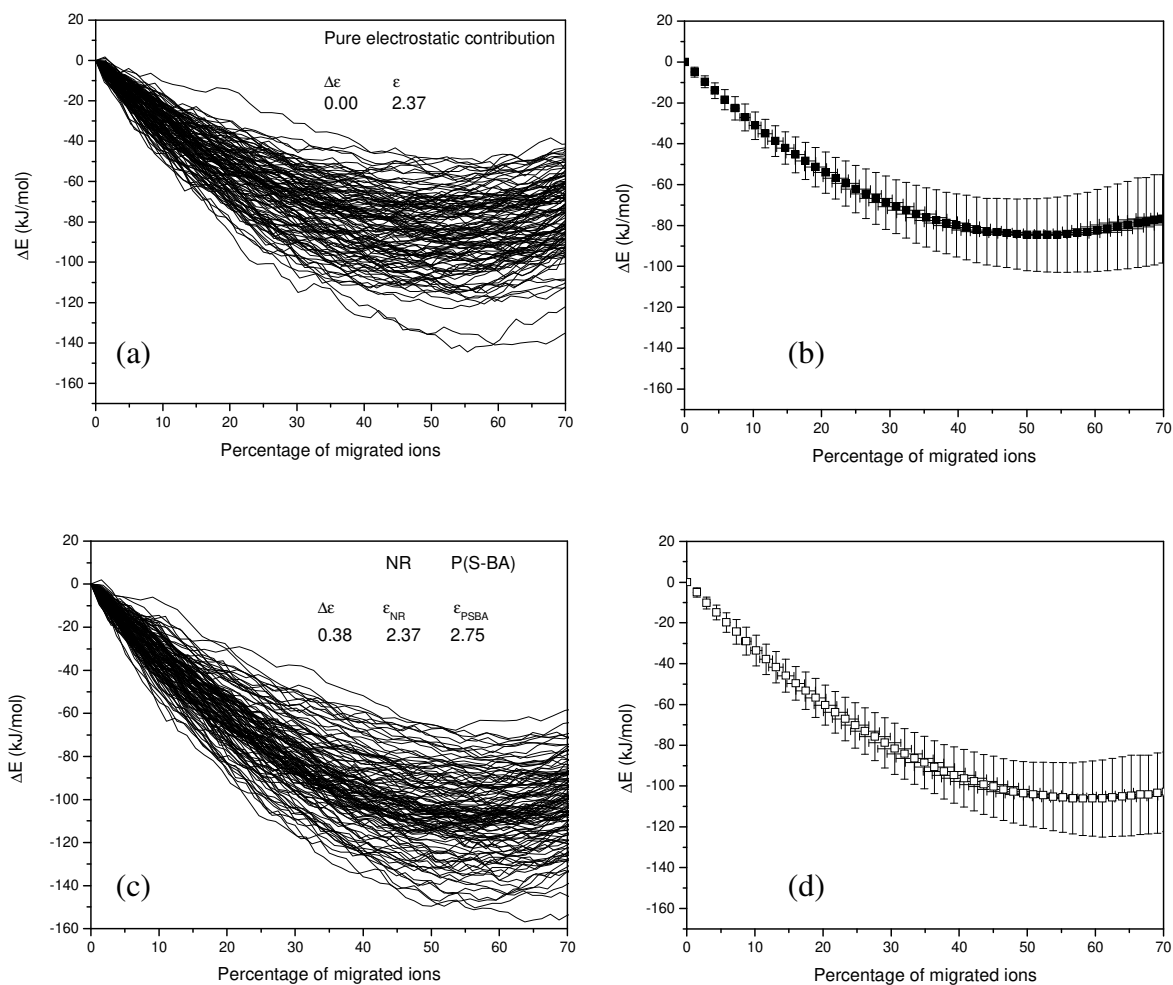


Figure S2. Left: individual plots of electrostatic energy change as a function of transferred ion fraction, from one to another cube of the virtual object. Each individual curve is for a given initial configuration. Right: average for all individual plots. Upper: $\Delta\epsilon = 0.00$. Lower: $\Delta\epsilon = 0.38$.

Capítulo 3

Molecular Mapping by Low-Energy-Loss Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy Imaging

Elisângela M. Linares, Carlos A. P. Leite, Leonardo F. Valadares, Cristiane A. Silva, Camila A. Rezende, and Fernando Galembeck*

Institute of Chemistry, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

Structure–function relationships in supramolecular systems depend on the spatial distribution of molecules, ions, and particles within complex arrays. Imaging the spatial distribution of molecular components within nanostructured solids is the objective of many recent techniques, and a powerful tool is electron spectroscopy imaging in the transmission electron microscope (ESI-TEM) in the low-energy-loss range, 0–80 eV. This technique was applied to particulate and thin film samples of dielectric polymers and inorganic compounds, providing excellent distinction between areas occupied by various macromolecules and particles. Domains differentiated by small changes in molecular composition and minor differences in elemental contents are clearly shown. Slight changes in the molecules produce intensity variations in molecular spectra that are in turn expressed in sets of low-energy-loss images, using the standard energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) procedures. The molecular map resolution is in the nanometer range and very close to the bright-field resolution achieved for the same sample, in the same instrument. Moreover, contrast is excellent, even though sample exposure to the electron beam is minimal.

Analytical electron microscopy has already made an invaluable contribution to current knowledge on materials properties, and this is growing steadily thanks to the new techniques and procedures that are being developed in many laboratories.^{1–4}

Composition mapping is now practiced in different ways and in a large scale. Energy-dispersive X-ray (EDX) elemental maps are currently very common, and they can be acquired even using table-top, low-cost scanning electron microscopes (SEM). Its use is often restricted to elements heavier than Na, but contemporary equipment yields spectral data for lighter elements. Distribution maps showing differences in the chemical environment of a given element can be obtained using wavelength-dispersive X-ray detec-

tion (WDX) and low-energy electron beams generated by field-emission sources in the scanning electron microscope (FESEM). Backscattering detection in the SEM has allowed the detection of polymer domains differentiated by their chemical composition, e.g., polyurethane hard and soft domains, with a few nanometers of resolution,⁵ as well as the core–shell morphology in Stöber silica particles⁶ and poly(styrene-co-acrylamide) latex.⁷ The potential of SEM techniques has been largely increased recently with the introduction of commercial focused-ion beam equipment (FIB-SEM).⁸

Other recent microscopy techniques are showing fine details of the distribution of domains characterized by differentiated chemical ambient, even for light elements. This is the case of scanning transmission X-ray microscopy (STXM) and X-ray photoemission electron microscopy (X-PEEM), which are synchrotron-based. Soft X-ray spectromicroscopy techniques provide chemical speciation at better than 50 nm spatial resolution based on near-edge X-ray absorption spectral (NEXAFS) contrast.⁹ Methods for converting image sequences to quantitative maps of chemical components were described and illustrated with applications to characterization of wet biofilms, optimization of the synthetic polymer microstructure, and studies of protein interactions with patterned polymer surface. Heat-treated polyacrylonitrile (PAN) fibers were imaged with a spatial resolution of 200 nm by STXM at a third-generation synchrotron radiation facility using NEXAFS spectra to produce chemical state images of the cross-sectioned fiber specimens. A clear “core–rim” structure was observed in the heat-treated fibers.¹⁰ An evaluation of NEXAFS imaging advantages and limitations was recently published.¹¹ In comparison to electron energy-loss spectroscopy coupled to transmission electron microscopy (TEM-EELS), NEXAFS microscopy has much poorer spatial resolution, but it is more advanta-

* To whom correspondence should be addressed. Phone: +55-19-3521-3080. Fax: +55-19-3521-2906. E-mail: fernagal@iqm.unicamp.br.

(1) Botton, G. Analytical electron microscopy. In *Science of Microscopy*; Hawkes, P. W., Spence, J. C. H., Eds.; Springer: New York, 2007; pp 273–405.

(2) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*; Plenum: New York, 1996; Vol. I.

(3) Botton, G. A.; Phaneuf, M. W. *Micron* **1999**, 30, 109–119.

(4) Egerton, R. F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*; Plenum Press: New York, 1986.

(5) Li, C.; Goodman, S. L.; Albrecht, R. M.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **1988**, 21, 2367–2375.

(6) Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; de Souza, E. F.; Galembeck, F. *Langmuir* **2001**, 17, 189–194.

(7) Teixeira-Neto, E.; Leite, C. A. P.; Cardoso, A. H.; da Silva, M. D. V. M.; Braga, M.; Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 231, 182–189.

(8) Stokes, D. J.; Morrissey, F.; Lich, B. H. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2006**, 26, 50–53.

(9) Hitchcock, A. P.; Morin, C.; Zhang, X.; Araki, T.; Dynes, J.; Stoeve, H.; Brash, J.; Lawrence, J. R.; Leppard, G. G. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2005**, 144–147, 259–269.

(10) Kikuma, J.; Warwick, T.; Shin, H.-J.; Zhang, J.; Tonner, B. P. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, 94, 271–278.

(11) Hitchcock, A. P.; Dynes, J. J.; Johansson, G.; Wang, J.; Botton, G. *Micron* **2008**, 39, 311–319.

geous with regard to wet sample analysis. Both techniques are then complementary.

Analytical techniques based on EELS have produced useful information, especially in the case of light elements. This is done in a transmission electron microscope equipped with an electron monochromator yielding energy-filtered (EFTEM)^{7,12,13} or electron spectroscopy images (ESI-TEM).^{14–17} EELS is based on the inelastic scattering of electrons striking a sample, and the resulting spectra have three main features: zero-loss peak, low-loss region, and the characteristic absorption edges at higher energy, above 100 eV.¹⁸ Absorption edges are useful for elemental analysis since they derive from the inner shell excitation of the sample elements and their large cross sections account for an intrinsically high sensitivity that in turn allows the detection and quantification of very small amounts of any element, even in complex matrices.

Most ESI-TEM results in the literature are elemental maps, obtained using arithmetic procedures on images acquired above and below the energy threshold for the excitation of inner shell electrons, as for instance the K electrons in C, O, N, and other elements. ESI-TEM elemental maps have been invaluable in elucidating polymer particles and film features so that most of the current microchemical and topochemical information on polymers and polymer composites derives from these maps.^{19–22}

The obvious next step in analytical microscopy is molecular mapping, the acquisition of images showing the positions of different molecular constituents within complex systems, either biological or soft materials.

There are two possibilities for molecular mapping that can be implemented using current standard configurations of transmission electron microscopes fitted with EELS spectrometers, but neither has been widely exploited for polymer mapping, as yet.

The first is based on the use of the low-energy-loss spectral features; this means, those derived from inelastic scattering in the 2–80 eV energy range. Another possibility is the use of the spectral fine structure of EELS absorption bands and thus on the same kind of information as NEXAFS, but this will be treated in a separate publication.

The low-energy-loss spectral region has been very useful in the study of semiconductors and metals where it is usually

assigned to surface and bulk plasmon losses,^{23,24} but it has been much less exploited in the case of dielectric molecular or solid ionic compounds. This is likely due to a single cause: the respective electronic transitions have never received sufficient attention in the literature to create a body of widespread knowledge. However, it is well established that at small scattering angles and high kinetic energies, the most intense transitions are those for which the matrix element of the electric dipole moment is nonvanishing.²⁵ In the case of rare-earth compounds, where detailed spectroscopic information is available, the low-energy-loss region has been used with success, with an advantage over mapping based on inner shell transitions.²⁶ By using valence-band states, maps with high spatial resolution yield quantitative elemental composition at high acquisition rates. With the use of Ga 3d and In 4d transitions in the ε_2 absorption spectrum (<40 eV), quantitative elemental maps for III–V device structures were produced for a GaInNAs/GaAs laser structure.

In carbon compounds, the spectral region of low-energy-loss shows some interesting spectral features. In general, inelastic cross sections are large, contributing to high detection sensitivity. In aromatic polymers, a characteristic peak is observed at ~7 eV, which is assigned to an electronic π – π^* transition.^{27,28} This specific feature was applied to the stain-free imaging of polymers²⁹ differentiating aromatic from aliphatic polymers, in spite of the fact that it is also well established that an aliphatic polymer such as polyethylene can show a π – π^* spectral feature under electron irradiation, due to hydrogen abstraction followed by reaction between adjacent main-chain carbon atoms.³⁰ Recent advances in cryoscanning TEM (STEM) associated to EELS were used to quantify the local composition changes, generating distribution maps of water (ice), poly(dimethylsiloxane), and acrylate–vinyl acetate copolymer in individual hybrid particles. The procedure consists in acquiring spectra in different areas of the image, followed by calculation of local composition using multiple least-squares fitting of EELS spectra in the low-loss region.^{31,32} A previous work from this laboratory produced two kinds of new results based on low-energy-loss EFTEM imaging. First, images from thick particles and particle aggregates were acquired, where morphological details were obtained even in successively thicker domains by imaging at various energies in the 20–100 eV range.³³ Moreover, mixed particle aggregates imaged in this same range displayed a marked contrast. Contrast intensification, contrast inversion, or blurring was observed at different energies.

- (12) Dohi, H.; Horiuchi, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 12344–12349.
- (13) Valadares, L. F.; Linares, E. M.; Bragança, F. C.; Galembeck, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8534–8544.
- (14) Newbury, D. E. *J. Electron Microsc.* **1998**, *47*, 407–418.
- (15) Elias, A. L.; Rodríguez-Manzo, J. A.; McCartney, M. R.; Golberg, D.; Zamudio, A.; Baltazar, S. E.; Lopez-Urias, F.; Muñoz-Sandoval, E.; Gu, L.; Tang, C. C.; Smith, D. J.; Bando, Y.; Terrones, H.; Terrones, M. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 467–472.
- (16) Sun, X. H.; Li, C. P.; Wong, W. K.; Wong, N. B.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; Teo, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14464–14471.
- (17) Rippel, M. M.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2541–2546.
- (18) Goodhew, P. J.; Humphreys, F. J. Chemical analysis in the electron microscope. In *Electron Microscopy and Analysis*, 2nd ed.; Taylor & Francis: New York, 1988; pp 192–198.
- (19) Braga, M.; Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 3005–3011.
- (20) Amalvy, J. I.; Percy, M. J.; Armes, S. P.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Langmuir* **2005**, *21*, 1175–1179.
- (21) Amalvy, J. I.; Asua, J. M.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Polymer* **2001**, *42*, 2479–2489.
- (22) Valadares, L. F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Polymer* **2006**, *47*, 672–678.

- (23) Hagelin, H. A. E.; Weaver, J. F.; Hoflund, G. B.; Salaita, G. N. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2002**, *124*, 1–14.
- (24) Godinho, V.; Fernández-Ramos, C.; Martínez-Martínez, D.; García-López, J.; Sánchez-López, J. C.; Fernández, A. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **2008**, *43*, 333–341.
- (25) Lassetre, E. N.; Krasnow, M. E.; Silverman, S. J. *Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1242–1258.
- (26) Gass, M. H.; Papworth, A. J.; Bullough, T. J.; Chalker, P. R. *Ultramicroscopy* **2004**, *101*, 257–264.
- (27) Swanson, N.; Powell, C. J. *Phys. Rev.* **1966**, *145*, 195–208.
- (28) Lavilla, R. E.; Mendlowitz, H. *J. Phys. (France)* **1964**, *25*, 114–118.
- (29) Arayasantiparb, D.; McKnight, S.; Libera, M. J. *Adhes. Sci. Technol.* **2001**, *15*, 1463–1484.
- (30) Ditchfield, R. W.; Grubb, D. T. *Philos. Mag.* **1973**, *27*, 1267–1281.
- (31) Kim, G.; Sousa, A.; Meyers, D.; Shope, M.; Libera, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6570–6571.
- (32) Kim, G.; Sousa, A.; Meyers, D.; Libera, M. *Microsc. Microanal.* **2008**, *14*, 459–468.
- (33) Valadares, L. F.; Bragança, F. C.; Silva, C. A.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309*, 140–148.

There are few examples of detailed studies on electron energy-loss, even for common molecules, and the observed transitions in the low-loss region are not always understood in sufficient detail.³⁴ One paper concludes that "essentially all the features observed in the discrete excitation region of CH₄, C₂H₆, C₃H₈, and C₄H₁₀ can be reasonably assigned to Rydberg transitions by using quantum defects and the transferability of term values",³⁵ and a recent paper stresses the lack of convergence on the assignments of valence transitions with previous studies. Moreover, most of the Rydberg bands had not been previously assigned even for a simple molecule such as acetic acid, until the observation, analysis, and possible assignments of absorption features between 12 and 20 eV were carried out for the first time in 2006.³⁶ Nevertheless, by drawing from earlier work on photoelectron spectra of molecules,^{37,38} it is possible also to acknowledge contributions to low-energy-loss spectra from first and higher ionization potentials, added to well-known outer shell (L, M) electron excitation.

Concerning the interpretation of images, detailed work by Howie³⁹ concludes that "spatially valence loss spectroscopy can yield useful and quantitative information about local composition... on the nanoscale provided the geometry of the dielectric interfaces is accurately known." In other cases, the simple assumption of spectrum additive behavior may not always hold.

EFTEM image acquisition in the low-loss spectral region is very interesting, because it requires only low beam exposure, in contrast to currently standard two- or three-windows techniques used for elemental mapping. Moreover, since images are produced by inelastic electrons scattered at low angles, the resolution is nearly as good as in the bright-field images. Thus, the usefulness of the technique depends only on the experimenter's ability to understand the contrast based on known sample chemical, structural, and spectral features.

Thus, this technique holds the potential to produce *molecular maps* within, e.g., polymer blends and nanocomposites, provided that the involved constituents have different low-energy-loss spectra, as shown in this work.

MATERIALS AND METHODS

Latex. Poly(styrene-co-hydroxyethyl methacrylate) [P(S-HEMA)] latex was prepared by batch surfactant-free emulsion copolymerization of styrene and 2-hydroxyethyl methacrylate. A detailed description of this reaction is provided in refs 40 and 41. Other samples of styrene-acrylate were commercial resins, Acronal 295 D and Denvercrl RA 193, supplied by BASF (São Paulo, Brazil) and Denver (São Paulo, Brazil), respectively.

Nanoparticles. Gold (Ted Pella, $\phi > 4.8 \pm 0.8$ nm), Stöber silica, and aluminum phosphate nanoparticles were used. Silica nanoparticles (33 ± 3 and 143 ± 14 nm diameter, as determined

by TEM) were prepared by the method of Stöber et al.⁴² Aluminum phosphate pigment is a developmental product⁴³ supplied by Bunge Company. Effective particle diameter in aqueous dispersion is 332 ± 98 nm, measured using photon correlation spectroscopy (PCS), in a ZetaPlus (Brookhaven Inst. Corp.) at 25 °C.

Particle Submonolayers. Lattices and nanoparticle dispersions were cast and dried forming submonolayers. P(S-BA) and P(S-HEMA) lattices were diluted in water to ca. 0.005% solid content. Gold and Stöber silica nanoparticles ($\phi > 33 \pm 3$ nm) were dispersed in solutions containing poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS). The final concentration of polymer and surfactant in the dispersions was 10^{-3} g mL⁻¹, and the particle concentration was 0.006% (in weight). A mixture of styrene-acrylic latex (Denvercrl RA 193) and aluminum phosphate was prepared with 20% total pigment volume concentration (PVC). An amount of 76 g of aluminum phosphate slurry was added to 100 g of latex under stirring using a Cowles disperser at 1000 rpm for 1 h. After that, this mixture was diluted in water until a final concentration of 0.006% solid content. A droplet (about 10 μ L) of each sample was deposited on carbon-coated parlodion films supported on 400-mesh copper grids (Ted Pella) and allowed to dry at room temperature.

Blend Film Formation. P(S-HEMA) and P(S-BA) lattices were mixed in a proportion of 3:7 w/w at room temperature, stirred for 30 min, and dried in a casting mold at 60 °C.

Ultramicrotomy. Ultrathin (ca. 60 nm) sections for TEM analysis were cut with a diamond knife (Drukker) using a Leica EM FC6 cryoultramicrotome. The blend film was cut at -120 °C, using liquid N₂. A drop of saturated sucrose was used to collect the thin cuts from the cooled microtome and transfer them to the microscope grids. After that, the grids were left floating in deionized water in a beaker for 5–10 min to wash out the sucrose. They were then removed and dried at room temperature.

Stöber colloidal silica ($\phi > 143 \pm 14$ nm) was dried in a glass Petri dish. The dried silica was placed within a silicone rubber mold with 5 mm $\times$ 12 mm $\times$ 4 mm cavities and embedded in a Pelco Eponate 12 resin (Ted Pella) using the recipe for medium stiffness, followed by curing for 24 h at 60 °C. The embedded silica was cut at room temperature to nominal thickness of 50 nm.

Electron Microscopy. Images were acquired using a Carl Zeiss CEM-902 transmission electron microscope equipped with a Castaing-Henry-Ottensmeyer filter spectrometer. EFTEM was used to obtain high-contrast image series when the slit was set to low-energy-loss and also to obtain bright-field images with low chromatic aberration when the energy slit was selected to zero loss. The series were obtained with an energy slit in the range of 5–20 eV and set to short energy intervals in the 20–100 eV range. ESI-TEM was also used. Characteristic energy losses for C (303 eV) were selected. The images were recorded using a Proscan high-speed slow-scan CCD camera, digitized (1024–1024 pixels, 8 bits) and processed in the iTEM universal TEM imaging platform.

(34) Huang, T.; Hamill, W. H. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 2077–2080.

(35) Au, J. W.; Cooper, G.; Burton, G. R.; Olney, T. N.; Brion, C. E. *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 209–239.

(36) Leach, S.; Schwell, M.; Un, S.; Jochims, H. W.; Baumgaertel, H. *Chem. Phys.* **2006**, *321*, 159–170.

(37) Dewar, M. J. S.; Worley, S. D. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 654–667.

(38) Cooper, G.; Zhang, W.; Brion, C. E.; Tan, K. H. *Chem. Phys.* **1990**, *145*, 117–129.

(39) Howie, A. *Micron* **2003**, *34*, 121–125.

(40) Kamei, S.; Okubo, M.; Matsuda, T.; Matsumoto, T. *Colloid Polym. Sci.* **1986**, *264*, 743–747.

(41) Tamai, H.; Fujii, A.; Suzawa, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *16*, 37–41.

(42) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.

(43) Galembeck, F.; Brito, J. U.S. Patent 20060045831, 2006.

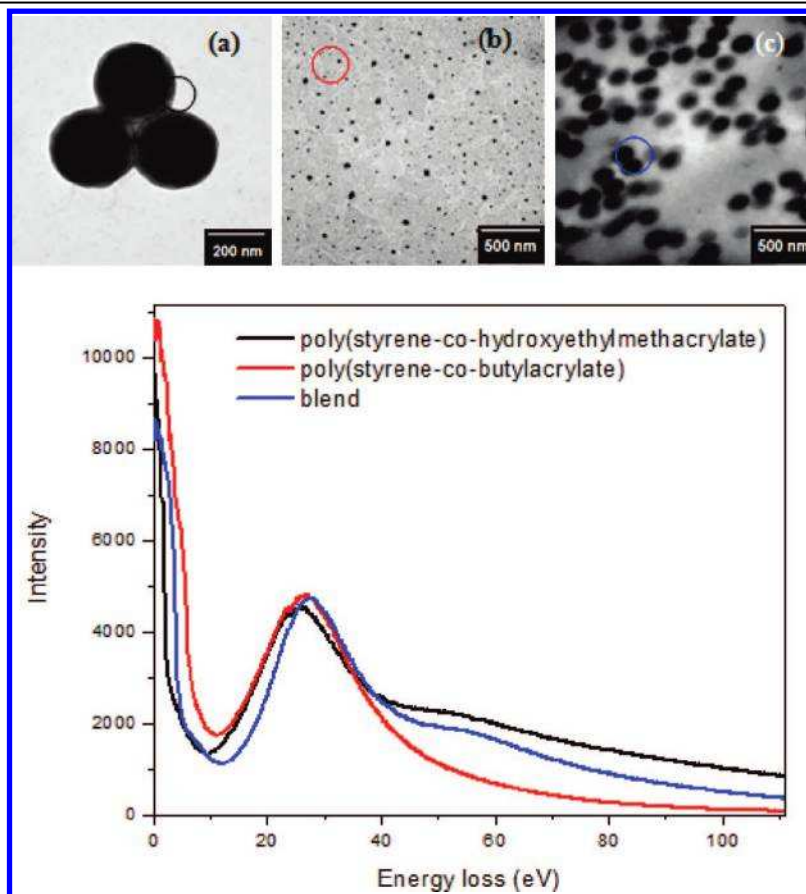


Figure 1. Bright-field images and EEL spectra of (a) poly(styrene-co-hydroxyethyl methacrylate), (b) poly(styrene-co-butyl acrylate), and (c) poly(styrene-co-butyl acrylate)/poly(styrene-co-hydroxyethyl methacrylate) blend.

RESULTS

The first sample examined is a blend of two styrene-acrylic polymers: P(S-BA) and P(S-HEMA). The first forms flexible plastic films, whereas the second forms brittle colloidal crystals⁴⁴ with little or no particle coalescence. Images of the isolated particles supported on the carbon-coated parlodion film are in Figure 1 with the corresponding EEL spectra: both peaks are at ca. 20 eV, but the spectrum from the border of P(S-HEMA) particles also shows another band from 38 to 60 eV, peaking at 48 eV. Beyond, P(S-HEMA) spectrum intensity decreases slower as the energy increases, and it thus is higher from 60 eV up. Figure 1 also shows a bright-field micrograph from a thin blend film cut and its spectrum. It shows the P(S-HEMA) particles dispersed in the P(S-BA) matrix, and the different electron densities of the two polymers produce a pronounced contrast. The spectrum of the blend shows contributions from both components, but these are not additive, which can be expected considering the detailed theoretical work by Howie.

The consequences of the spectral differences are clearly observed in the series of EFTEM images observed in Figure 2, where marked contrast changes are observed in the micrographs obtained at 30, 44, and 60 eV: there is contrast inversion between 30 and 60 eV, and also a thick ring is seen around the particles at 44 eV. This is in agreement with the spectral features shown in Figure 1, and it allows two conclusions: the two different polymers are unequivocally

identified and the core-shell structure of the P(S-HEMA) particles is revealed at 44 eV. The sharp contrast changes observed in these images are quite different from the low contrast observed in the K absorption threshold region shown in Figure 3 (280–286 eV) that is normally used for carbon mapping. Indeed, this low contrast is not surprising, considering that this sample is a thin film of a blend of two chemically similar polymers.

Figure 4 shows a set of micrographs and EEL spectra taken from four regions of a sample prepared with aluminum phosphate and styrene-acrylic latex particles. The phosphate aggregates appear very dark in the bright-field image as well as in the 25 eV image, whereas the coalesced latex particles form a gray film in the bright-field micrograph. Above 25 eV, small morphological details can be observed within thick domains that are completely dark in the bright-field as well as in the 25 eV image. All EEL spectra are dominated by single peaks within the 20–30 eV range, which are all very similar but with some qualitative differences. Spectral intensities of areas containing aluminum phosphate decrease as the energy increases slower than the polymer spectrum. Spectra from regions containing aluminum phosphate and polymer domains cross at ca. 40 eV. This means that aluminum phosphate domains become increasingly brighter in the 45–105 eV loss images. This observation is stressed in the 25 and 85 eV overlay images, where the aluminum phosphate aggregates and the polymer domains appear orange and blue, respectively. Furthermore, this superimposed image shows clearly the polymer surrounding phosphate aggregates.

(44) Galembeck, A.; Costa, C. A. R.; Silva, M. C. V. M.; Galembeck, F. J. *Colloid Interface Sci.* **2001**, 234, 393–399.

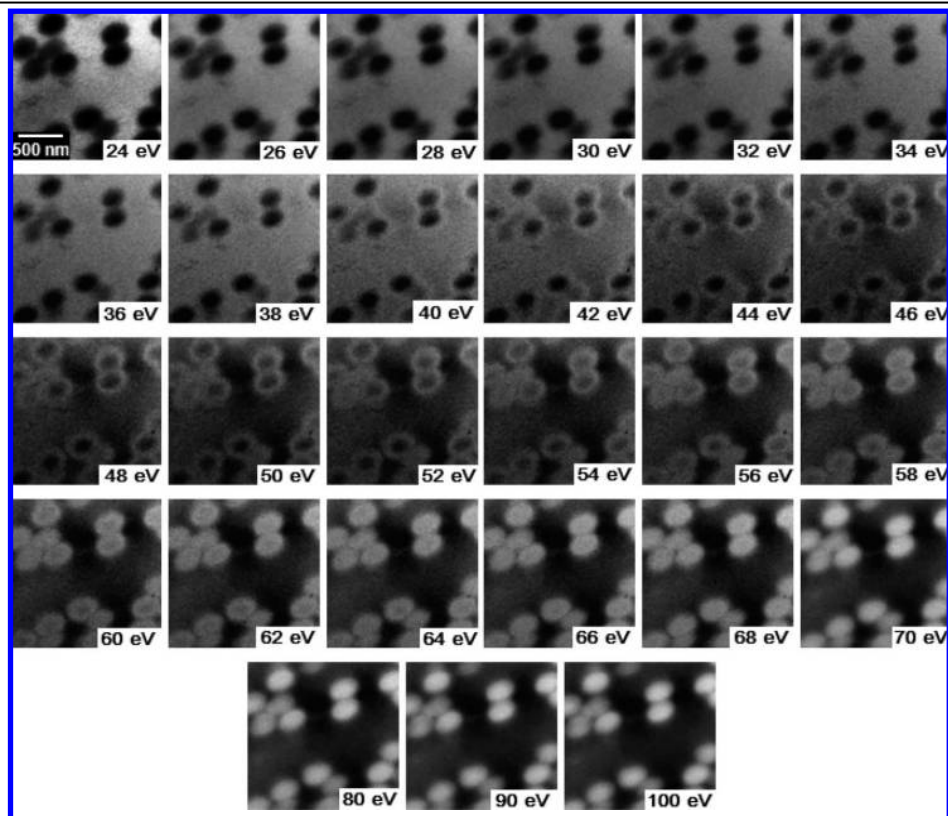


Figure 2. Low-loss EFTEM images (24–100 eV energy loss) of a thin cut from a blend of poly(styrene-co-hydroxyethylmethacrylate) with poly(styrene-butyl acrylate).

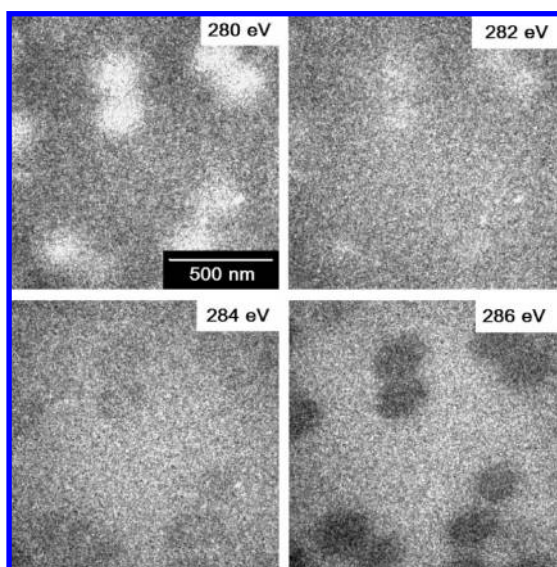


Figure 3. EFTEM images (280–286 eV energy loss) of a thin cut from a blend of poly(styrene-co-hydroxyethylmethacrylate) with poly(styrene-butyl acrylate).

In Figure 5, a bright-field image and a series of EFTEM images of a submonolayer of Stöber silica nanoparticles are shown. Before drying on the TEM sample holder grid, the particles were dispersed in an aqueous solution of polymer (PNIPAM) and surfactant (SDS) that adsorb at the nanoparticles surface.^{45,46} The bright-field image shows small groups of nanoparticles, seemingly

separated, whereas the image at 25 eV shows particles apparently larger and contoured by a brighter ring (in the color pictures, darker colors mean brighter areas), revealing the presence of the adsorbed constituents. As the energy increases in the range from 25 to 50 eV, the images change gradually losing contrast between particle inner and outer regions. This effect is clearly seen in Figure 5 overlaying images at 25 and 50 eV.

Images of gold nanoparticles dispersed in the same polymer-surfactant solution are presented in Figure 6. The bright-field image shows an area with many individual particles, but again, the images at lower energy (25 and 30 eV) reveal that particle interstices are filled with adsorbed material, together with some structured material deposited on the sample background. At 40 and 50 eV, the particle interior is highlighted. Contrast inversion is observed at 25 eV and also overlaying images at 25 and 50 eV. For the sake of comparison, a carbon map is also presented, but it does not show the fine detail observed in the low-loss images.

Figure 7 gives a set of bright-field and low-loss EFTEM images taken from thin cuts of Stöber silica embedded in resin. The EFTEM images in the 25–65 eV range show differentiated contrast on the central region of some sliced silica particles, showing that particles are inhomogeneous. The core-and-shell nature of these particles is also clearly shown with good resolution, confirming results obtained in a previous work from this laboratory.⁴⁷

An advantage of the low-loss images is that particles are not deformed during image acquisition, and the bright-field images taken before and after mapping are identical. However, the same

[45] Rezende, C. A.; Lee, L. T.; Galembeck, F. *Langmuir* **2008**, 24, 7346–7353.

[46] Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Lee, L. T.; Galembeck, F. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2004**, 128, 74–80.

[47] Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4747–4755.

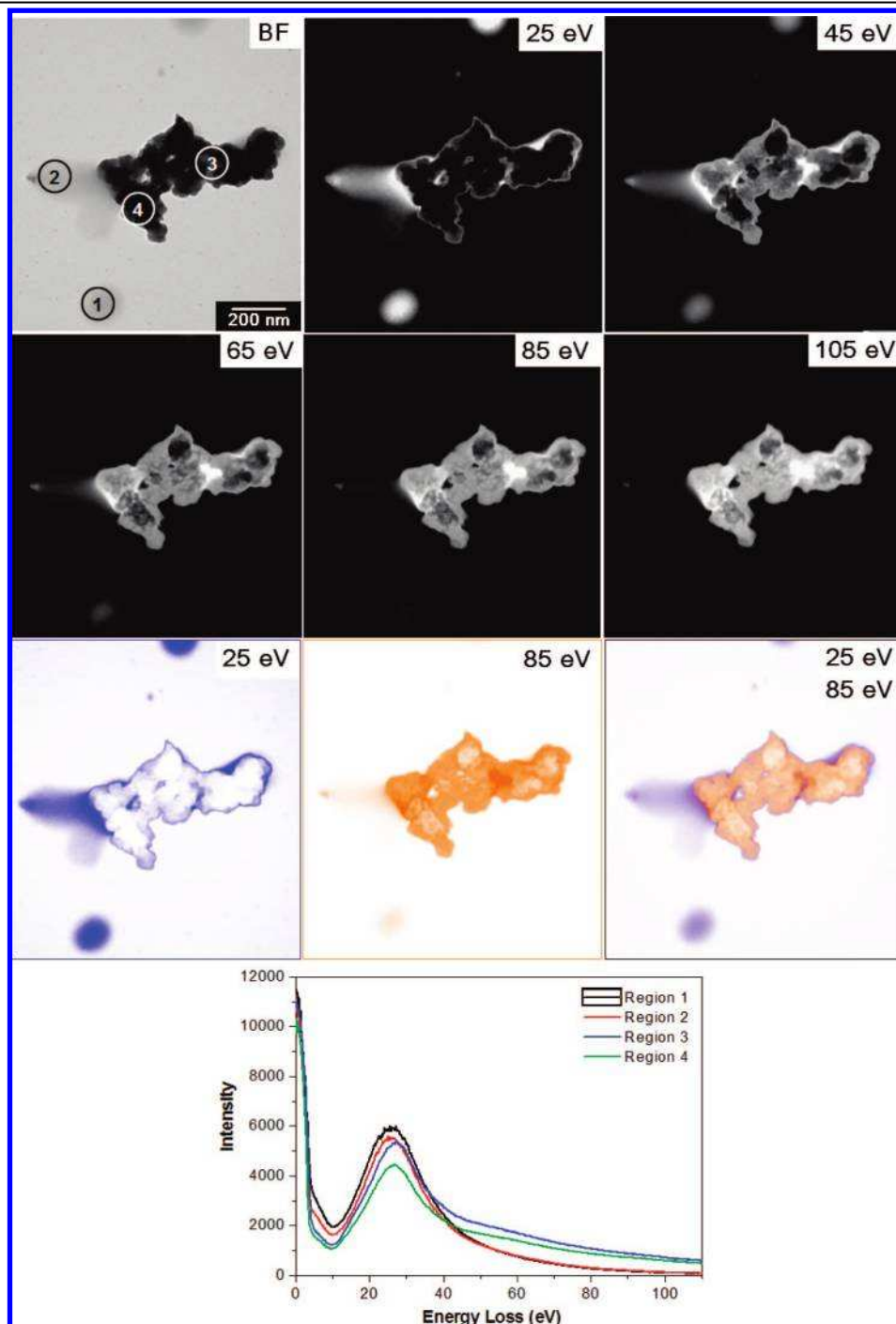


Figure 4. (a) Bright-field, series of EFTEM, and pseudocolor EFTEM images (25 and 85 eV) from a submonolayer prepared by drying a dispersion of poly(styrene-butyl acrylate) and aluminum phosphate. (b) EEL spectra of four different regions indicated in the bright-field image.

particles undergo detectable deformation when images are acquired at higher energy loss, due to the use of a more intense beam.

DISCUSSION

In ordered systems, electron microscopy imaging of heavier elements within molecules has now reached the atomic resolution limit,⁴⁸ and molecular resolution has been achieved by using

scanning tunneling microscopy (STM),⁴⁹ but it is unclear if those approaches will allow the examination of organic molecules in less-ordered supramolecular arrays. This is especially important in the case of macromolecules, either in nanostructured materials or in biological systems.

Following the approach described in this paper, domains with different molecular compositions are distinguished in low-energy-loss images, with nanometer resolution, thanks to minute but

(48) Haruta, M.; Yoshida, K.; Kurata, H.; Isoda, S. *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 545–551.

(49) Nion, A.; Jiang, P.; Popoff, A.; Fichou, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2450–2451.

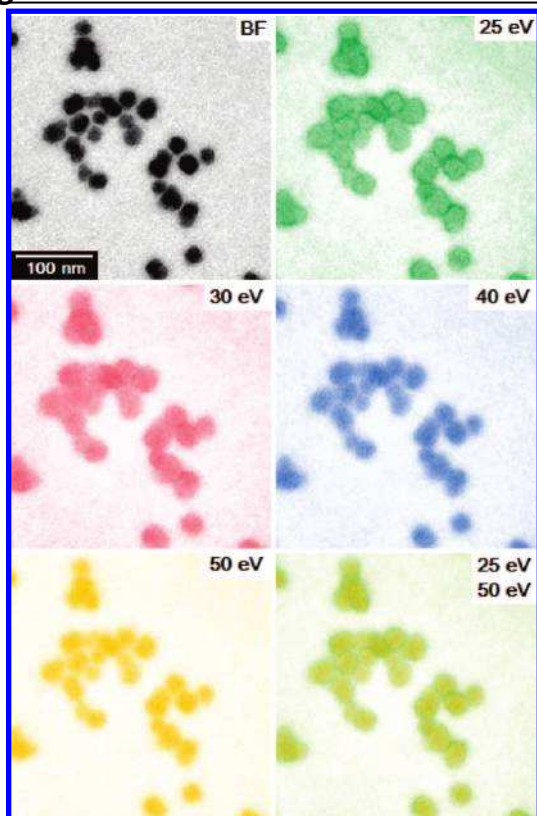


Figure 5. Bright-field and a series of EFTEM images from a submonolayer of Stöber silica nanoparticles dispersed in PNIPAM and SDS and dried at room temperature. The last shot on the right results from the overlay of the images at 25 (green) and 50 eV (yellow).

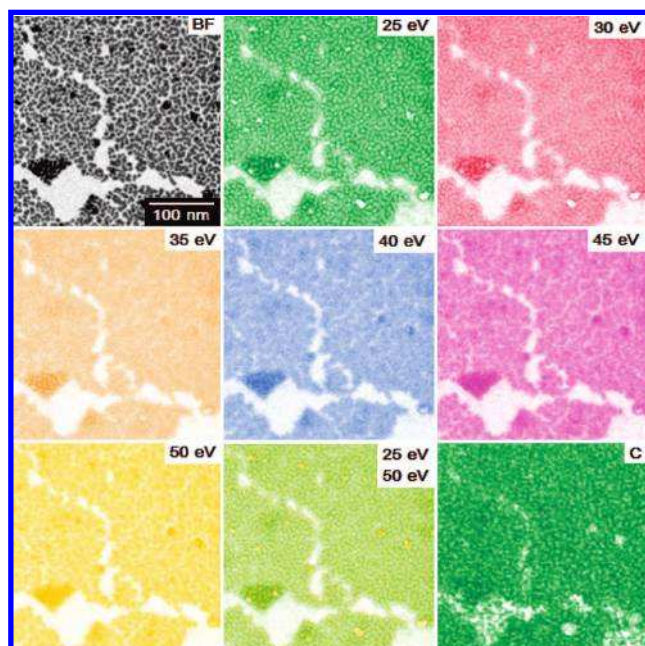


Figure 6. Bright-field and a series of EFTEM images from a submonolayer of gold nanoparticles dispersed in PNIPAM and SDS and dried at room temperature. In the last shot there is a carbon map of the same field.

decisive differences in the respective electronic spectra that derive from the overall electronic structure.

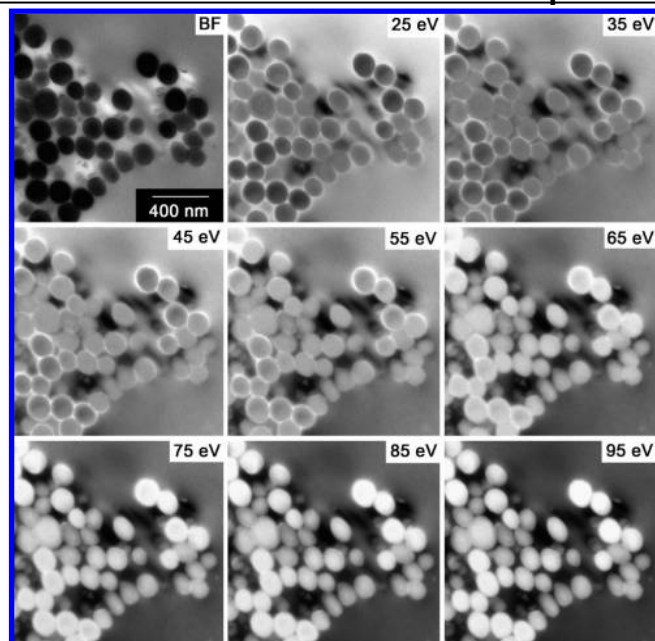


Figure 7. (Top left) Bright-field image and low-loss EFTEM images (25–95 eV energy loss) of embedded Stöber silica thin cuts.

Thus, the present approach offers significant advantages in noncrystalline systems, especially in the case of macromolecular compounds, where the researcher cannot count on the use of geometric parameters related to well-defined molecular dimensions to gain information, as is often done in molecular imaging by atomic force microscopy (AFM) or STM. These advantages are shared with the photoemission methods, but these currently have lower spatial resolution than EFTEM or ESI-TEM.

The availability of EEL spectra in the 1–100 eV region is useful but not essential for differentiating domains in the low-energy-loss region. In Figures 4–7, spectra are not shown for the systems, but it is still possible to interpret the images unequivocally, provided at least one material presents a well-defined geometry.

An excellent contrast is observed within different domains, even though the low-energy-loss spectra for molecular solids have few sharp features. Moreover, not only contrast is obtained at a given energy-loss but also the contrast patterns change with the imaging electron energy, producing a large amount of detailed information irrespective of the sample complexity. Thus, this technique is especially suitable for discovering differentiated molecular domains in a complex sample.

The series of EFTEM images of P(S–HEMA)/P(S–BA) blend film shows the sensitivity of this technique to contrast materials with similar chemical compositions. Both materials are copolymers of styrene and acrylate monomers, and they produce low contrast in the K threshold region. However, using low-energy-loss EFTEM each polymer phase is easily observed as well as the P(S–HEMA) core–shell structure. Core–shell composition difference is also revealed in the images of ultramicrotomed Stöber silica particles. In the case of polymer layers adsorbed on the surface of gold and silica nanoparticles, the contrast between the inner and the outer regions of the particles in EFTEM images change gradually as the energy increases from 25 and 50 eV, providing clear identification of the adsorbed material, with good spatial resolution.

Images with contrast due to differences in the molecular composition at nanometer resolution are thus obtained. This can be done even in cases where little or no previous information is available on the sample constituents. The achieved resolution matches the excellent results that have been obtained by AFM⁵⁰ but with an advantage in the case of systems that are in an early stage of investigation.

The expression "molecular mapping" was previously used, but the involved techniques employed other approaches that suffer from various limitations and found only a rather limited use.^{51,52} Given the characteristics of the present technique, it can well find widespread application.

In conclusion, there is no barrier to finding out the distribution of different molecular constituents in a sample, with at least nanometer resolution. Achieving atomic resolution will largely depend on the experimenter's ability to image soft materials with high-energy beams, without introducing excessive sample damage. This is not a simple task, but it is certainly worthwhile, for those interested in learning about the structural arrays existing in natural or synthetic complex materials to understand their properties and possible functions.

(50) Kienberger, F.; Ebner, A.; Gruber, H. J.; Hinterdorfer, P. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 29–36.

(51) Martin, J. M.; Vacher, B.; Ponsonnet, L.; Dupuis, V. *Ultramicroscopy* **1996**, 65, 229–238.

(52) Diociaiuti, M.; Falchi, M.; Paoletti, L. *Microsc., Microanal., Microstruct.* **1995**, 6, 33–40.

CONCLUSIONS

EFTEM serial imaging in the low-energy-loss spectral region allows the observation and distinction of domains with sizes in the nanometer range and with small differences in chemical composition, without staining the sample. This is done under low sample exposure to the electron beam without introducing detectable sample damage even in very soft materials, producing accurate molecular distribution maps.

ACKNOWLEDGMENT

E.M.L., C.A.R., C.A.S., and L.F.V. express thanks for fellowships from Fapesp, CAPES, and CNPq. This is a contribution from the Millennium Institute for Complex Materials, PADCT/CNPq. F.G. acknowledges useful discussions with Professors Oscar Malta (Recife) and Gerardo G. B. de Souza (Rio de Janeiro).

SUPPORTING INFORMATION AVAILABLE

(S1) Description of two sample preparation procedures (a) poly(styrene-co-hydroxyethyl methacrylate) [P(S-HEMA)] latex and (b) Stöber silica, and (S2) a full set of pictures from which Figure 2 was extracted. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Received for review November 24, 2008. Accepted January 15, 2009.

AC8024834

Molecular mapping by low-energy-loss EFTEM imaging

*Elisângela M. Linares, Leonardo F. Valadares, Cristiane A. Silva, Camila A.
Rezende, Carlos A. P. Leite and Fernando Galembeck**

Institute of Chemistry – University of Campinas – UNICAMP – P.O. Box 6154

13083-970 – Campinas – SP, Brazil.

fernagal@iqm.unicamp.br

ABSTRACT

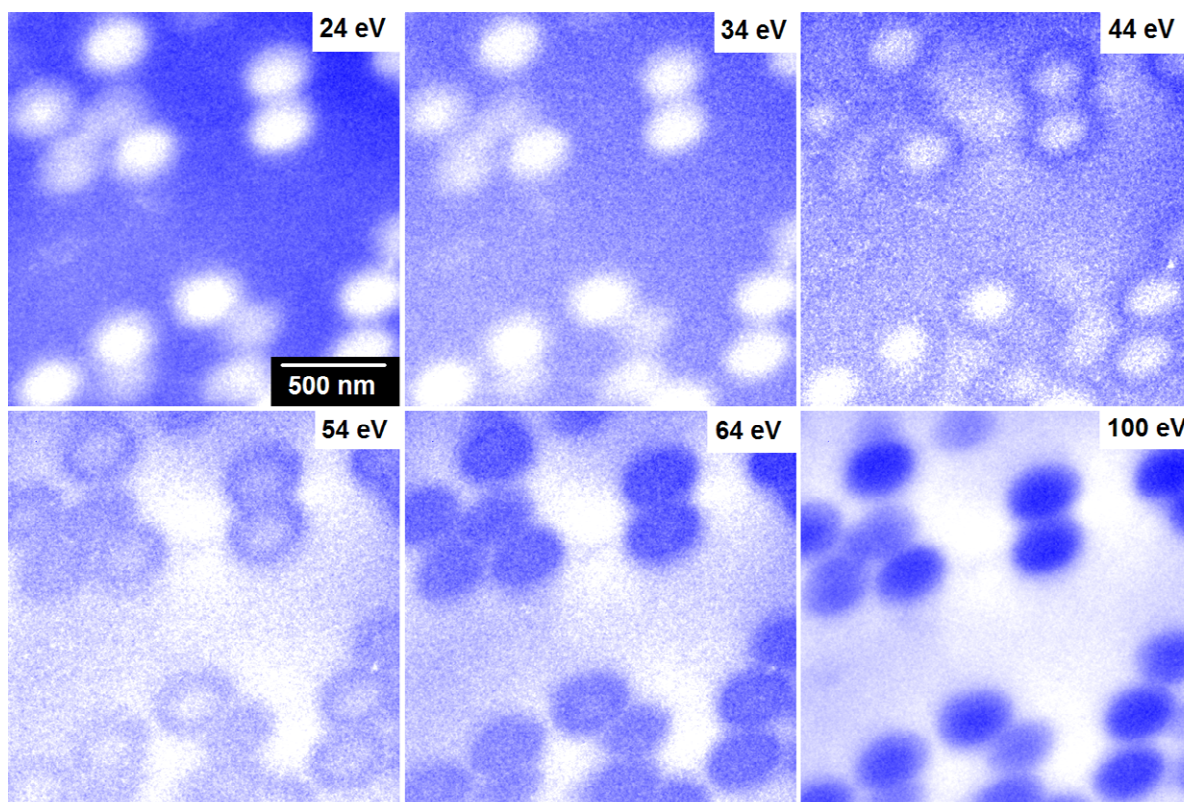
The supporting information contains: 1) a description of experimental procedures for poly(styrene-co-hydroxyethylmethacrylate) [P(S-HEMA)] latex and Stöber silica preparation and 2) a set of colored pictures extracted from Figure 2.

1) Experimental procedures

(a) Latex preparation: [P(S-HEMA)] Poly(styrene-co-hydroxyethylmethacrylate) [P(S-HEMA)] latex was prepared by batch surfactant-free emulsion copolymerization of styrene (CBE) and 2-hydroxyethylmethacrylate (Fluka) in a kettle glass reactor under N₂ atmosphere. A solution of the redox initiator (0.09566 g of sodium persulfate (Synth) dissolved in 4.6 g of water) was added in an emulsion containing monomers (31.21 g of styrene and 4.52 g of 2-hydroxyethylmethacrylate) and water (210.23 g) previously stirred for 30 minutes under 70 °C. After initiator addition, the reaction was kept for 10 h under stirring (300-350 rpm) and at 70 °C. The final dispersion was cooled to room temperature and filtered through a 300 mesh steel sieve, where a small amount of coagulated latex (2.7 g) was collected. The latex had 13.8 % of solid content.

(b) Stöber silica preparation: Reagent-grade tetraethoxysilane (TEOS; Merck), absolute ethanol (Merck) as the solvent, and ammonium hydroxide (Synth) were used. Glassware was cleaned with 10 % hydrogen chloride and rinsed with distilled water and absolute ethanol. A sample of 4 mL TEOS was added to 50 mL of ethanol in a screw-cap vial, in the presence of 2.5 or 4 mL of NH₄OH, and the vial was placed in a water bath at (36 ± 0.1) °C under ultrasonic vibration (25 kHz, 200 W) for 120 min. The size of Stöber silica particles change with ammonium hydroxide volume added during the synthesis. Then, the particles used in this work have different average diameters: 33 ± 3 nm (for 2.5 mL of NH₄OH) and 143 ± 14 nm (for 4 mL of NH₄OH), as determined by TEM.

2) **Figure S-1.** Low-loss EFTEM colored images (24 to 100 eV energy loss) of a thin cut from a blend of poly(styrene-co-hydroxyethylmethacrylate) with poly(styrene-butyl acrylate).



Capítulo 4

Clay platelet partition within polymer latex blend films: an EFTEM study

Elisângela M. Linares, Márcia M. Rippel, Carlos A. P. Leite and Fernando Galembeck

Institute of Chemistry – University of Campinas - Caixa Postal 6154 - 13083-970 – Campinas – SP - Brazil.

Transmission electron microscopy (TEM) is the main technique used to investigate the distribution of clay platelets in polymer blend nanocomposites. However, conventional image mode (bright-field) often is not enough clear, due to the high contrast between the polymer phases. Energy filtered transmission electron microscopy (EFTEM) micrographs in the 20-80 eV range shows clearly the location of each polymer phase, without staining the sample. Moreover, contrast between polymer phases is usually very low at some energy losses, usually in the 40-60 eV range producing a clear background for the observation of the clay platelets and particles. Clay nanocomposites of three blends (natural rubber [NR]/poly(styrene-butyl acrylate) [P(S-BA)], P(S-BA)/poly(vinyl chloride) [PVC] and NR/starch) were imaged by EFTEM. In the NR/P(S-BA) blend, the clay platelets concentrate in the P(S-BA) phase and its domains are enlarged compared to the non-filler blend. Clay platelets are still well dispersed in the P(S-BA) phase in the P(S-BA)/PVC blend, but they are also at the polymer interface. In the NR/starch blend, the clay concentrates at the interface between the two polymers and also in the starch domains. All this observations were made thanks to the EFTEM technique, showing its efficiency to analyze morphologies of multiphasic systems.

KEYWORDS

EFTEM, polymer blend, latex, natural rubber, starch, poly(vinyl chloride), clay nanocomposite

Introduction

Polymer nanocomposites containing dispersed clay particles are improved materials which started to be designed with the advent of the Toyota company discoveries at the beginning in the 90's and becoming of great academic and industrial interest. Polymer nanocomposites are currently used in automotive, sports, packaging, health and other consumer products. This versatility is achieved thanks to the addition of low amounts (typically < 10%) of clay in polymers and

elastomers, contributing to their mechanical¹⁻⁵ and barrier properties,⁶⁻⁹ dimensional stability^{10,11} and fire resistance.^{12,13}

Maximum clay effects are often obtained if clay particles are fully exfoliated into 1 nm thick clay platelets that have a large area for interaction with the polymer chains.¹⁴

Clay particles in nanocomposites may be found intercalated with polymer and also exfoliated. The intercalated nanostructure is characterized by the separation of layers by oligomer or polymer chains. The exfoliated form is

the most interesting because it requires the lowest amounts of clays to achieve maximum effect.^{15,16}

Platelet dispersion within the polymer matrix requires compatibility between polymer and clay layers, i.e. low interfacial tension, which varies depending on the chemical nature of the polymer and the clay and also on the fabrication method used (melt, solution, *in situ* polymerization and latex).^{1,4,17-20} The degree dispersion of clay platelets depends on polymer-clay interaction, i.e. the affinity that the polymer chains have for the silicate surface. For example, the exfoliation of the organoclays in polyolefins like PP and PE is low and far less than that observed in polar polymers, such as polyamides and polyurethanes.^{1,4,21-28}

In polymer blend nanocomposites, the distribution of the clay platelets may be more complex, due to different interfacial interactions with the blend components. Thus, clay platelets may partition among phases, depending on its interactions with each polymer. In some cases, the addition of clay in a polymer blend improves the compatibility between polymer phases preventing coalescence of polymers during melt processing.^{16,28}

The polymer/clay nanocomposites are often characterized by X-ray diffraction (XRD), but this technique does not allow the location of clay layers, in one or both polymer phases. For this reason, the investigation of clay dispersion state and morphology in polymer blends has been probed exclusively by transmission electron microscopy (TEM), providing qualitative and quantitative results.^{16,29,30} This technique requires ultrathin, uniform cuts of the sample for viewing the clay within the polymer matrix.²⁹

Bright-field micrographs obtained by TEM of polymer blend clay-

nanocomposites frequently show contrast between the polymer phases and this is exacerbated by staining the samples to identify the component polymers. This makes the observation of clay inside of the darker domains quite difficult, especially in the case of exfoliated clay platelets that are the most important features.^{21,24,31-37}

Kim et al.³³ describe preferential accumulation of organoclay in the PMMA phase, in PEO/PMMA blend nanocomposite. However, this conclusion is based only on XRD analysis from homopolymers nanocomposites because of their difficulty to assign the PMMA and PEO phases in TEM micrographs. Other reports describe similar difficulties.^{21,38}

The assignment problem becomes even greater when it make use of staining.^{21,39-41} Sinha Ray and Bousmina³⁰ describe the presence of the stacks and intercalated organoclay well dispersed within the PC/PMMA blend by TEM micrograph staining with lead (Pb) vapor. However, the bright field image does not allow identifying the polymeric phases due to the lack of contrast between them. Thus, the affirmation of homogeneous intercalation of PC and PMMA is based on the XRD results of the homopolymer and blend nanocomposites. Wang et al.⁴⁰ used osmium tetroxide staining to a PVC/NBR blend, but this made the NBR phase too dark.

Scanning transmission x-ray microscopy (STXM) and TEM have also been used to map polymers and clay.⁴² STXM yields molecular maps of the domains in a blend and these are correlated to the bright field images obtained with TEM, thus avoiding staining. In this case, STXM images are taken at specific energies of absorption of one of the polymers, yielding

compositional (molecular) maps and the phase assignment is used to interpret TEM micrographs. Although STXM is effective to identify the polymer phases, it cannot image the finer clay particles due to its low resolution (ca. 40 nm).

These limitations are overcome by EFTEM, using molecular mapping techniques based on the low energy loss spectral region.⁴³ Even slight changes in the molecular structures produce intensity variations in molecular spectra that are in turn expressed in sets of low-energy-loss images. This technique is often available in transmission microscopes and it requires only low beam exposure, to achieve 1-nm and perhaps higher resolution, without staining.

Moreover, contrast between polymer phases is usually eliminated at some energy loss creating an excellent background for the observation of non-polymer components.

In this work, blends of natural rubber/poly(styrene-butyl acrylate), poly(styrene-butyl acrylate)/poly(vinyl chloride) and natural rubber/starch and their clay nanocomposites were prepared by casting and they were analyzed by EFTEM in the low-energy-loss spectral region, revealing particle morphology and clay partition between the polymer phases.

Materials and Methods

Natural rubber [NR], poly(styrene-butyl acrylate) [P(S-BA)] Acronal 295 D, poly(vinyl chloride) [PVC] Norvic L66GA latices were supplied by Talismã (Mirassol, Brazil), BASF (São Paulo, Brazil) and Braskem (Maceió, Brazil), respectively. The sodium montmorillonite (Na-Cloisite) was acquired from Southern Clay Products (Gonzales, USA). Anionic cassava starch for paper

coating was supplied by Inpal (Rio de Janeiro, Brazil). These materials were used as received.

Blend and nanocomposite preparation: NR:P(S-BA) and P(S-BA):PVC blends were prepared with weight ratio 7:3. The latices were mixed at room temperature, diluted to 30 wt % of solids content and stirred for 30 min. Then, the dispersions were dried in a casting mold at 60 °C during 24-48 h. The nanocomposite containing 5 phr (per hundred of resin) clay was prepared by adding an aqueous clay dispersion, 2 wt %, to the latices. After that, the dispersions were diluted to 20 wt % of solid contents, dried at 60 °C during 24-48 h.

Natural rubber/starch blend nanocomposite containing 6 phr clay was prepared by casting method. The NR:starch weight ratio was 7:3. A starch and clay dispersion was prepared with ca. 5% by weight in distilled water and heated up to 70°C in a thermostatic water bath with mechanical stirring. When the starch gelatinization began, the starch/clay dispersion was maintained by 20 minutes under heating and then it was added to natural rubber latex and maintained under mechanical stirring for 5 minutes at room temperature. The final dispersion was filtered for air bubbles removal and dried in a casting mould at 50 ± 2°C during 24h.

Ultramicrotomy: Ultrathin (ca. 60-nm) sections for TEM analysis were cut with a diamond knife (Drukker) using a Leica EM FC6 cryoultramicrotome. The blend and nanocomposite films were cut at -150 °C, using liquid N₂. A drop of supersaturated sucrose was used to collect the thin cuts from the cooled microtome and to transfer them to the microscope grids. After that, the grids

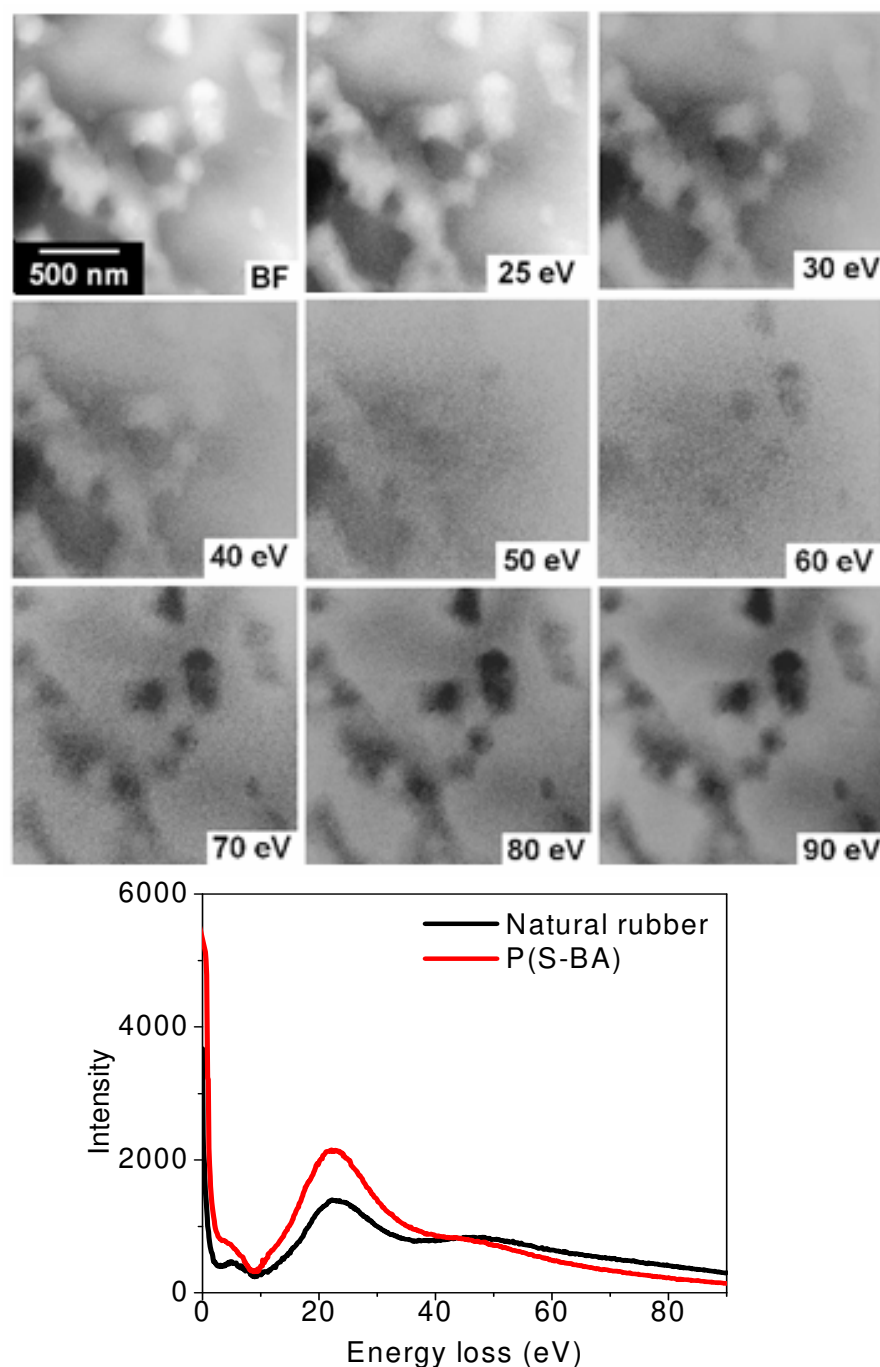


Figure 1. (Top left) Bright-field and low-loss EFTEM images (25- to 90-eV energy loss) of a thin cut from natural rubber:poly(styrene-butyl acrylate) blend with weight ratio 7:3. EEL spectra of natural rubber and poly(styrene-butyl acrylate).

were left floating in deionized water in a beaker for 5-10 minutes to wash out sucrose. They were then removed and dried at room temperature.

Electron microscopy: Images were acquired using a Carl Zeiss CEM-902

transmission electron microscope equipped with a Castaing-Henry-Ottensmeyer filter spectrometer, operating at 80 kV. Electron energy loss spectra were acquired in the 0-90 eV from the desired samples areas.

Energy-filtered transmission electron microscopy was used to obtain images in the 25-90 eV loss range, using 7 eV energy slit. The images were recorded

using a Proscan high-speed slow-scan CCD camera and digitized (1024-1024 pixels, 8 bits) in the iTEM Universal TEM Imaging Platform.

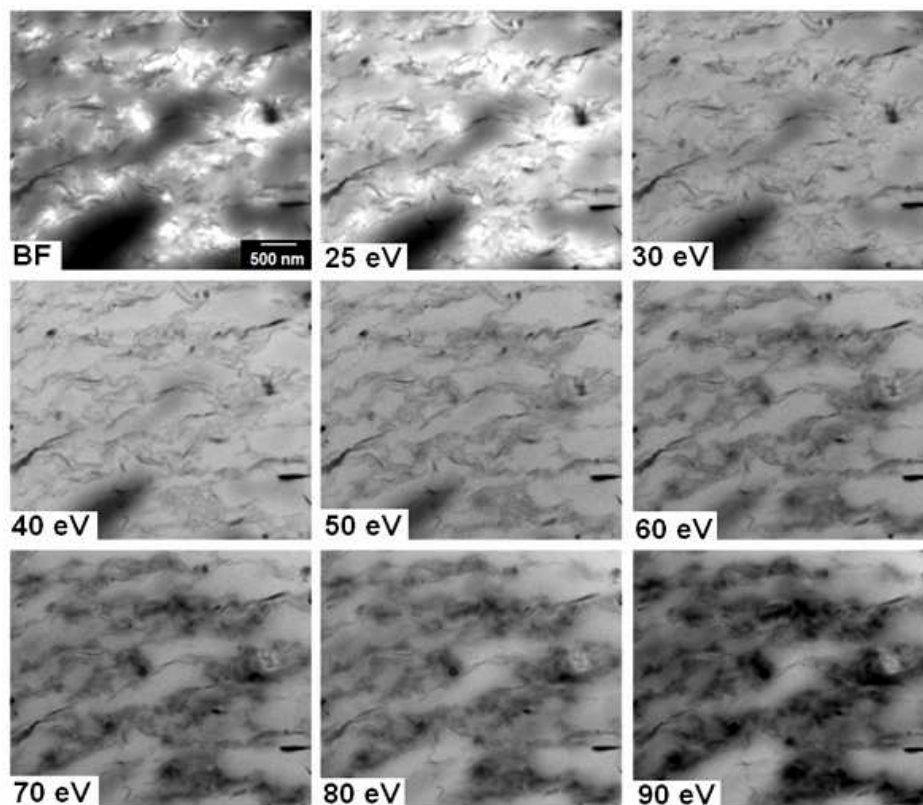


Figure 2. (Top left) Bright-field and low-loss EFTEM (25- to 90-eV energy loss) images of a thin cut from the clay nanocomposite of a natural rubber:poly(styrene-butyl acrylate) blend with weight ratio 7:3.

Results

Figure 1 shows a set of bright-field and low-loss EFTEM images taken from a cut of the NR/P(S-BA) blend. The bright-field image shows distinctly a brighter phase dispersed through a darker matrix. EFTEM image series allows the observation and distinction of these domains, which show contrast inversion around 50 eV. The spectra from isolate polymers are dominated by single peaks between 20 and 30 eV. Although these spectra are very similar, they present some differences which are responsible by the excellent contrast in the low-energy-loss images and also allow

attributing each polymer phase in the blend. Before crossing at ca. 50 eV, the P(S-BA) spectrum presents higher intensity in comparison to natural rubber spectrum. After that, the spectral intensity of the natural rubber decreases as the energy increases, slower than the P(S-BA) spectrum. Thus, at lower energy (until 50 eV), the natural rubber domains are darker than P(S-BA) domains, but they become brighter increasing the energy, in the 50-90 eV loss range. These observations show that NR/P(S-BA) blend presents P(S-BA) domains dispersed through the natural rubber matrix.

In Figure 2, a bright-field image and a series of images of a thin cut from the clay nanocomposite of the NR/P(S-BA) blend show that silicate layers are dispersed in the blend. The image in the crossing point, around 40-50 eV, shows clearly the array of the clay inside the material thanks to the canceling contrast between the two polymer phases because in this energy both polymers have approximately the same intensity in the spectrum. It reveals that clay lamellas are horizontally orientated, accumulating in some specific domains. Comparing the images at 50 eV and 90 eV, it is possible to affirm that the clay accumulates in the darker which corresponds to the P(S-BA), showing an oriented array with this polymer. Possibly, the clay presents higher affinity with P(S-BA) phase than the natural rubber phase.

Furthermore, it is possible to observe that P(S-BA) domain shapes change in the presence of clay. In the nanocomposite, the domains are enlarged and their shapes are less round comparing to the domains in the non-filler blend, suggesting that clay decreases the interface tension between the polymers, increasing the interface area between them. This example shows clearly the advantages offered by using this technique: the polymer phases are surely assigned, the inorganic particle distribution between the phases is revealed and alterations of the domain morphologies are also observed.

P(S-BA)/PVC blend was analyzed by low-energy-loss EFTEM and image series is shown in Figure 3. Bright field image shows PVC particles well-dispersed in the P(S-BA) matrix. The spherical morphology of the PVC particles were unchanged, because the blend film was dried at 60°C, which is

below of the glass temperature of this polymer ($T_{gPVC} = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$). The image series shows that PVC particles become the brighter domains increasing the energy after the crossing point around 40-50 eV, in which the contrast between the polymers is cancelled.

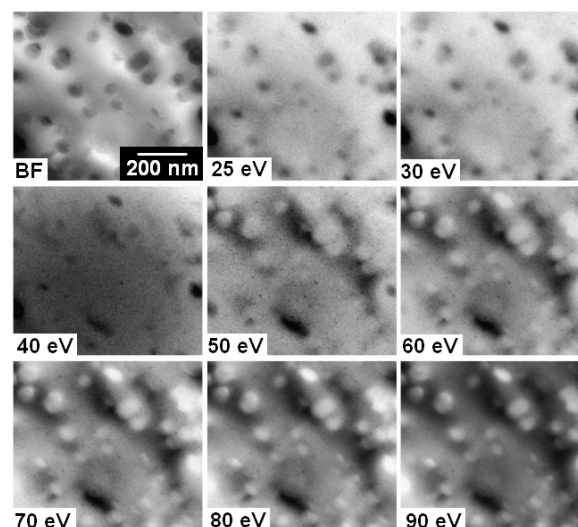


Figure 3. Low-loss EFTEM images (25 to 90 eV energy loss) and EEL spectra from a thin cut of poly(styrene-butyl acrylate):PVC blend with weight ratio 7:3.

Figure 4 presents images of a P(S-BA)/PVC blend nanocomposite. It is observed that clay platelets are well-exfoliated in the matrix of P(S-BA). The series of images allows visualize clearly clay platelets located between P(S-BA) matrix and PVC particles, mainly in

higher energy images (80-90 eV), in which PVC becomes the brighter domains. The contrast cancelling image around 40-50 eV offers undoubtedly the clay location between the phases. In contrast to the previous example of NR/P(S-BA), this system shows that when one of the polymer phases presents a defined morphology, it is unnecessary to acquire spectra for each material since the domain assignment is evident.

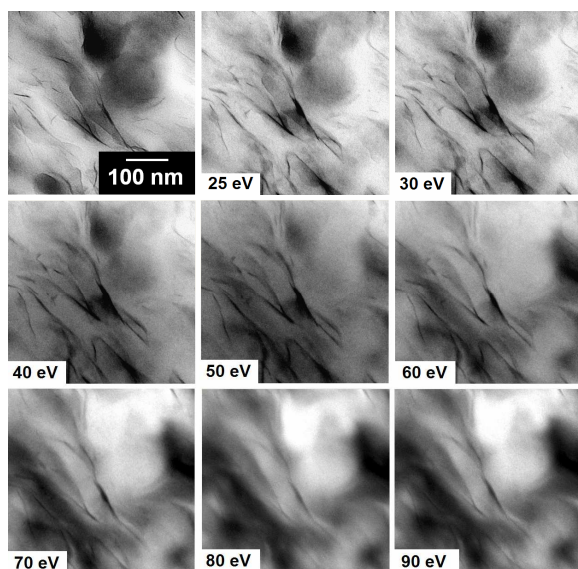


Figure 4. (Top left) Bright-field and low-loss EFTEM (25- to 90-eV energy loss) images of a thin cut from clay nanocomposite of a poly(styrene-butyl acrylate):PVC with weight ratio 7:3. EEL spectra of poly(styrene-butyl acrylate) and poly(vinylchloride).

In Figure 5, a bright field image and a series of EFTEM images of thin cut of natural rubber/starch blend nanocomposite is presented. The bright field image shows clearly two phases and some clay platelets are observed dispersed in the brighter domains. On the other hand, the presence or absence of clay in the darker domains in the bright field image can not be unmistakably affirmed thanks to the low contrast between the clay and this

matrix. Between 40 and 50 eV, it occurs the crossing of the spectra and the contrast is canceled. The image at 50 eV shows clearly the clay location and it is possible to affirm that they concentrate at the interface between the

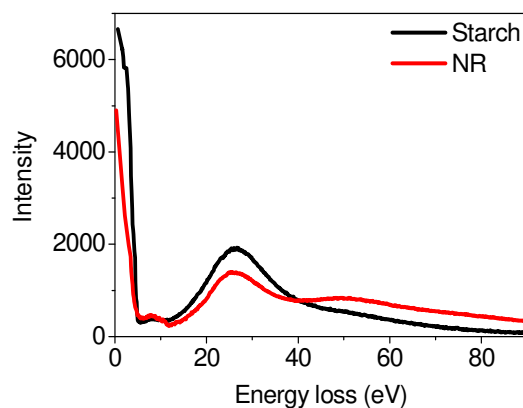
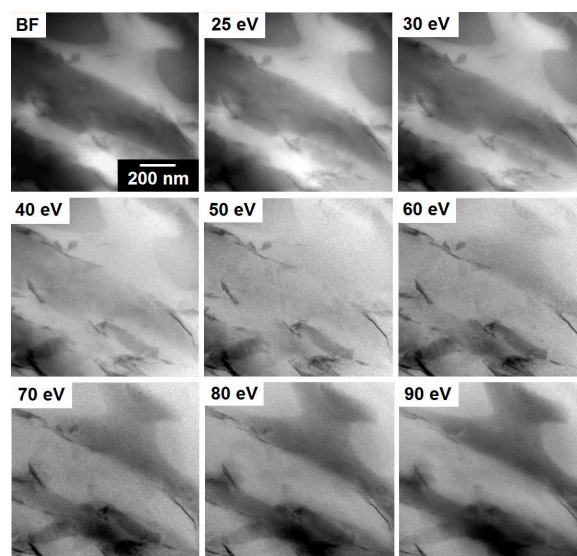


Figure 5. (Top left) Bright-field and low-loss EFTEM (25- to 90-eV energy loss) images of a thin cut from the nanocomposite of the natural rubber:starch blend with weight ratio 7:3. EEL spectra of natural rubber and starch.

two phases, though they also accumulate in the starch domain. Evaluating the spectra and the image series contrasts, one can conclude that the darker domains at the bright field image are formed of natural rubber and

the brighter are made of starch. Since both polymer phases are clearly observed in the nanocomposite images, it was not necessary to analyze a blend cut without clay to attribute each phase using the spectra.

All these details clearly observed in the ternary systems using EFTEM technique at low energy losses can not be verified easily using other technique in transmission electron microscopy.

Discussion

The mapping technique used in this work provides detailed morphology information on the two major component phases of the blend nanocomposites, showing clearly how the minor clay component is partitioned among the polymer phases and interfaces.

This is done on as-cut samples, since staining is not necessary at all. Although the clay presents a very different chemical nature (Si and Al elements) compared to the polymers, giving to this phase a significant contrast at the bright field image, the existence of more two polymer phases produce a confused contrast mainly with esfoliated clay platelets. In the molecular mapping technique, the electron energy loss spectra of the phases show at least minor differences, allowing unequivocal phase identification in the micrographs. It is essential to have energy regions of low contrast between the polymer phases, to produce a clear background on which the clay particles can appear clearly. The crossing point of the spectra gives to this technique the possibility to cancel the contrast between two major phases, pointing out the location of the third constituent. This was obtained within the 40-60 eV range for energy loss, in the three examples shown in this work.

In the natural rubber-styrene acrylic latex nanocomposites, clay platelets and tactoids are largely found in the styrene-acrylic copolymer domains while natural rubber is almost exempt of clay. In the second case, clay particles are again accumulated in the domains formed by the styrene-acrylic copolymer, while PVC domains contain few clay particles, only. Clay particles in the natural rubber-starch blend are mainly accumulated at the interfaces.

In two of the three systems examined, clay particles showed stronger affinity for the styrene-acrylic polymer. This behavior can hardly be understood by assuming simply that clay platelets are trapped in between latex particles during latex-clay dispersion drying. Rather, it strongly suggests that clay segregation in one or another type of domain takes place at a stage when mass transfer within the drying dispersion is still fast as, for instance, during a step of colloidal phase separation.⁴⁴

Comparison of blend micrographs with the same but containing clay shows another important fact: polymer domain shapes are significantly enlarged in the nanocomposites, their perimeter is less circular and their aspect ratios are quite different from unity. This observation suggests that either the cohesive energy of the polymer domains filled with clay increases as compared to the polymer blends only, or the interfacial energy between the two polymer phases increases, or both. The role of clay increasing cohesion in latex nanocomposites has already been shown in previous work¹ and the investigation of compatibility in latex blends is the subject of a separate paper from this group that should be completed shortly. At this moment, it is thus not possible to give definite answers to that question but it is

possible to say that clay particles have an important effect on polymer-polymer compatibility and domain morphology that probably contributes to the final properties of the nanocomposites.

The wealth of observations done in this work has not been previously attained and it cannot be matched by any other current technique. Even the synchrotron-based x-ray photoelectron and microscopy techniques currently lack the required resolution. On the other hand, there are many possibilities for extending the present results for samples as thick as some hundreds of nanometers, as shown in recent work.^{45,46} Moreover, the procedures used in this work can be used with colloidal particles of any type, chemical composition and size, from a few nanometers to a few microns and there is no restriction to the examination of systems with higher numbers of particle constituents, both polymer and mineral particles.

Following the approach described in this work, molecular mapping technique allows revealing clearly the nanoparticle distribution in the polymer phase morphology. This technique can be used for different ternary systems containing other nanoparticles since the resolution of the molecular maps is in the nanometer range and very close to the bright-field resolution.

Finally, a combination of EELS and electron tomography is probably now feasible with commercially available equipment and the authors are currently working to test this possibility.

Conclusions

EFTEM technique at low-energy-loss provides unmatched information on complex polymer nanostructured systems. The canceling of the polymer

phases contrast allows determine the inorganic nanoparticles distribution, revealing the disposition of all phases, provided that the array of two polymer phases is known. This technique overcomes all other techniques to analyze blend nanocomposite morphologies.

ACKNOWLEDGMENT

E.M.L. thanks the fellowship from Fapesp. This is a contribution from Petrobras Project (Rede Temática de Nanotecnologia), INCT Program and Millennium Institute for Complex Materials, PADCT/CNPq.

References

1. Bragança, F. D.; Valadares, L. F.; Leite, C. A. D.; Galembeck, F.; *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3334-3342.
2. Valadares, L. F.; Linares, E. M.; Bragança, F. C.; Galembeck, F.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8534-8544.
3. Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R.; *Polymer* **2001**, *42*, 9929-9940.
4. Valadares, L. F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Polymer* **2006**, *47*, 672-678.
5. Xu, Y. J.; Brittain, W. J.; Vaia, R. A.; Price, G.; *Polymer* **2006**, *47*, 4564-4570.
6. Bhole, Y. S.; Wanjale, S. D.; Kharul, U. K.; Jog, J. P.; *J. Membr. Sci.* **2007**, *306*, 277-286.
7. Brody, A. L.; *Food Technol.* **2007**, *61*, 80-83.
8. Xu, B.; Zheng, Q.; Song, Y. H.; Shangguan, Y.; *Polymer* **2006**, *47*, 2904-2910.
9. Kint, D. P. R.; Seeley, G.; Gio-Batta, M.; Burgess, A. N.; *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* **2005**, *B44*, 1021-1040.
10. Ding, Y. Y.; Gui, Z.; Zhu, E.; Wang, Z. Z.; Hu, Y.; Song, L.; *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 3316-3323.
11. Hossain, M.D.; Kim, W. S.; Hwang, H. S.; Lim, K.T. *J. Colloid Interf. Sci.* **2009**, *336*, 443-448.
12. Morgan, A. B.; Chu, L. L.; Harris, J. D.; *Fire Mater.* **2005**, *29*, 213-229.
13. Pack, S.; Si, M.; Koo, J.; Sokolov, J. C.; Koga, T.; Kashiwagi, T.; Rafailovich, M. H. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 306-326.

14. Goettler, L. A.; Lee, K. Y.; Thakkar, H.; *Polym. Rev.* **2007**, *47*, 291-317.
15. Giannelis, E. P. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 29-35.
16. Wang, Y.; Zhang, Q.; Fu, Q. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 231-235.
17. Zhang, X. G.; Loo, L. S. *Polymer* **2009**, *50*, 2643-2654.
18. Chen, B. Q.; Evans, J. R. G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14986-14990.
19. Tang, X.; Alavi, S.; Herald, T. J. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *74*, 552-558.
20. Oral, A.; Tasdelen, M. A.; Demirel, A. L.; Yagci, Y. *Polymer* **2009**, *50*, 3905-3910.
21. Martins, C. G.; Larocca, N. M.; Paul, D. R.; Pessan, L. A. *Polymer* **2009**, *50*, 1743-1754.
22. Kusmono; Mohd Ishak, Z. A.; Cjow, W. S.; Takeichi, T.; Rochmadi. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 1023-1039.
23. Calcagno, C. I. W.; Mariani, C. M.; Teixeira, S. R.; Mauler, R. S. *Comp. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 2193-2200.
24. Zhu, Y.; Xu, Y.; Tong, L.; Xu, Z.; Zhengping, F. *J. Applied Polym. Sci.* **2008**, *110*, 3130-3139.
25. Chow, W. S.; Bakar, A. A.; Mohd Ishak, Z. A.; Karger-Kocsis, J.; Ishiaku, U. S. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 687-696.
26. Chow, W. S.; Mohd Ishak, Z. A.; Karger-Kocsis, J.; Apostolov, A. A.; Ishiaku, U. S. *Polymer*, **2003**, *44*, 7427-7440.
27. Ray, S. S.; Pouliot, S.; Bousmina, M.; Utracki, L. A. *Polymer* **2004**, *45*, 8403-8413.
28. Paul, D. R.; Robeson, L. M. *Polymer* **2008**, *49*, 3187-3204.
29. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1119-1198.
30. Ray, S. S.; Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539-1641.
31. Khatua, B. B.; Lee, D. J.; Kim, H. Y.; Kim, J. K. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2454-2459.
32. Voulgaris, D.; Petridis, D. *Polymer* **2002**, *43*, 2213-2218.
33. Kim, H. B.; Choi, J. S.; Lee, C. H.; Lim, S. T.; Jhon, M. S.; Choi, H. J. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 679-685.
34. Lee, M. H.; Dan, C. H.; Kim, J. H.; Cha, J.; Kim, S.; Hwang, Y.; Lee, C. H. *Polymer* **2006**, *47*, 4359-4369.
35. González, I.; Eguiazábal, J. I.; Nazábal, J. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 2905-2913.
36. Mondragón, M.; Hernández, E. M.; Rivera-Armenta, J. L.; Rodríguez-González, F. J. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 80-86.
37. Vo, L. T.; Giannelis, E. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8271-8276.
38. Varghese, S.; Gatos, K. G.; Apostolov, A. A.; Karger-Kocsis, J. *J. Applied Polym. Sci.* **2004**, *92*, 543-551.
39. Ray, S. S.; Bousmina, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 450-455.
40. Wang, Q.; Zhang, X.; Jin, Y.; Gui, H.; Dong, W.; Lai, J.; Liu, Y.; Gao, J.; Huang, F.; Song, Z.; Qiao, J. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 655-660.
41. Kontopoulou, M.; Liu, Y.; Austin, J. R.; Parent, J. S. *Polymer* **2007**, *48*, 4520-4528.
42. Si, M.; Araki, T.; Ade, H.; Kilcoyne, A. L. D.; Fisher, R.; Sokolov, J. C.; Rafailovich, M. H. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4793-4801.
43. Linares, E. M.; Valadares, L. F.; Silva, C. A.; Rezende, C.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2317-2324.
44. Chan, D. Y. C.; Linse, P.; Petris, S. N. *Langmuir* **2001**, *17*, 4202-4210.
45. Valadares, L. F.; Bragança, F. C.; Silva, C. A.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309*, 140-148.
46. Kortje, K. H.; Paulus, U.; Ibsch, M.; Rahmann, H. *J. Microsc.* **1996**, *183*, 89-101.