

Кинетические аспекты концентрирования твердых наночастиц на границе между фазами в смеси полимеров

Kinetic aspects of the concentration of solid nanoparticles at the interface in a polymers bland

A.E. ЗАИКИН, A.R. АХМЕТОВ, Т.М. ЦЕНТОВСКИЙ

A.E. ZAIKIN, A.R. ACHMETOV, TM. TSENTOVSKIY

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань
azaikin@mail.ru

Изучено влияние параметров процесса смешения на закономерности концентрирования частиц технического углерода на границе раздела между полимерными компонентами в смесях полиэтилена с полистиролом. Концентрированию наполнителя на границе способствует снижение напряжения сдвига при смешении, вязкости полимеров и размера частиц наполнителя.

The effect of the parameters of the mixing process on the regularity of concentration of carbon black particles at the interface between polymer components in mixtures of polyethylene with polystyrene is studied. Concentration of the filler at the interface is facilitated by a decrease in shear stress, viscosity of polymers, particle size of the filler.

Ключевые слова: полимерная смесь, полиэтилен, полистирол, технический углерод, межфазная граница.

Keywords: polymer blends, polyethylene, polystyrene, carbon black, interface

Для смесей несовместимых полимеров известно такое интересное и практически значимое явление, как концентрирование твердых частиц наполнителя на границе раздела между полимерными фазами [1–12]. Его использование позволяет получать электропроводящие полимерные материалы при очень низкой концентрации электропроводящего наполнителя [1–7]. Концентрирование высокодисперсных частиц на границе может в несколько раз повысить прочность смесей несовместимых полимеров [4, 9–12].

Но, несмотря на довольно большое количество работ в этой области, причины и закономерности явления во многом не ясны. Это затрудняет использование данного явления для практических целей и обуславливает необходимость его дальнейшего исследования.

В настоящее время активно развивается только термодинамический подход к объяснению этого явления. Согласно уравнению Юнга, твердой частице энергетически выгоднее находиться на границе между двух разнородных жидкостей [5, 13–14], чем в одной из них, если выполняется следующее условие (рис. 1):

$$1 < (\sigma_{13} - \sigma_{23})/\sigma_{12} = \cos\theta < 1 \text{ или } 0^\circ < \theta < 180^\circ \quad (1)$$

где θ – угол смачивания твердой поверхности, σ_{12} – межфазное натяжение между жидкостями, σ_{13} – межфазное натяжение между первой жидкостью и поверхностью твердой частицы, σ_{23} – межфазное натяжение между второй жидкостью и поверхностью твердой частицы.

Нет существенных оснований считать, что термодинамическое условие (1), выдержавшее проверку временем для низкомолекулярных жидкостей [13, 14], неверно для высокомолекулярных жидкостей.

Вместе с тем, для смесей полимеров имеется ряд экспериментальных фактов, которые никак невозможно объяснить только с позиции энергетической выгодности нахождения твердой частицы наполнителя на границе раздела между полимерами. К ним относятся следующие факты.

1. Влияние последовательности смешения компонентов системы на наличие описываемого явления [4, 7, 8, 10, 15–19]. В системах из низкомолекулярных жидкостей такого влияния нет [7, 14, 18].

2. Исчезновение явления при значительном повышении вязкости одного или обоих полимерных компонентов смеси [10, 17, 18].

В связи с этим весьма актуальной представляется задача выявления факторов, которые помимо термодинамического условия (1) определяют возможность концентрирования частиц твердого наполнителя на границе раздела между полимерами.

В литературе практически нет работ, посвященных исследованию кинетических закономерностей концентрирования наполнителя на границе раздела полимеров. Поэтому представляло интерес исследовать кинетические аспекты этого явления. Также нет ответа на вопрос, что является движущей силой транспортирования частицы наполнителя из объема полимерной фазы к границе раздела [8, 20, 21].

Экспериментальная часть

Исследовали смесь полиэтилена (ПЭ) с полистиролом (ПС), наполненную техническим углеродом (ТУ), для которой наблюдается концентрирование наполнителя на межфазной границе [6, 21].

Использовали полистирол марки ПС525 производства ОАО "Нижнекамскнефтехим", полученный радикальной полимеризацией стирола в массе. Он характеризуется показателем текучести расплава (ПТР) 9.3 г/10 мин (200°C, 5 кг), его эффективная вязкость (η) при 190°C и скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) 0.8 с⁻¹ составляет 11100 Па·с, при $\dot{\gamma} = 50$ с⁻¹ значение $\eta = 1100$ Па·с.

Использовали несколько различных марок ПЭ с плотностью 0.92 г/см³, получаемых радикальной полимеризацией при высоком давлении в трубчатом реакторе. Полиэтилены отличались молекулярной массой. Основная часть экспериментов выполнена с ПЭ1, имеющим ПТР равный 7.1 г/10 мин (при 190°C; 2.16 кг). Его эффективная вязкость при 190°C составляет 8200 Па·с при $\dot{\gamma} = 0.8$ с⁻¹, и 870 Па·с при $\dot{\gamma} = 50$ с⁻¹. Также использовали ПЭ2 с ПТР = 2.5 г/10 мин и ПЭ3 с ПТР = 0.3 г/10 мин (190°C; 5 кг). Значения их вязкости указаны непосредственно в подписях под рисунком.

В качестве наполнителя использовали технический углерод (ТУ) различных марок: П267Э, Н550, Н990 и графит. Марки техуглерода отличались размером частиц и удельной поверхностью. Технический углерод марки П267Э имеет удельную поверхность ($S_{уд}$) 225 м²/г и удельное объемное электрическое сопротивление ($\rho_{ТУ}$) 0.15 Ом·см. Технический углерод Н550 характеризуется $S_{уд} = 40$ м²/г и $\rho_{ТУ} = 9.2$ Ом·см. Технический углерод Н990 характеризуется $S_{уд} = 10$ м²/г и

$\rho_{\text{ТУ}} = 15.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Кроме того, в качестве наполнителя использовали графит марки С-1 со средним размером частиц 4 мкм и зольностью 1%.

При смешении двух полимеров с наполнителем проходит целый комплекс весьма сложных процессов. Идут процессы разогрева и поочередного перехода полимерных компонентов в вязкотекущее состояние, диспергирования и распределения наполнителя, смачивание его поверхности макромолекулами, взаимное эмульгирование полимеров и др. Одновременное протекание такого большого количества плохо контролируемых процессов делает невозможным изучение движущей силы и кинетики перераспределения наполнителя из объема полимерных фаз на границу между ними.

Для исключения влияния побочных факторов процесса смешения и максимальном сосредоточении на стадии переноса частиц наполнителя из объема на границу, технология приготовления наполненной смеси полимеров отличалась от традиционной. Она была разделена по времени на несколько стадий, описанных ниже.

Предварительно наполнитель в необходимой концентрации диспергировали в расплаве одного из полимеров (в ПС или в ПЭ). Смешение полимера с наполнителем осуществляли в смесителе Брабендера при $190 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин при частоте вращения роторов 150 об/мин. Качество диспергирования наполнителя определяли по ASTM D2663 методика "В" при помощи цифрового оптического микроскопа Keyence VHX-1000, оно для всех образцов было достаточно высоким и лежало в пределах 97–99%.

Затем из этого наполненного полимера получали порошок на дисковой мельнице при комнатной температуре, и при помощи сит отбирали фракцию 64–125 мкм. Аналогичным образом получали порошки из ненаполненных ПС и ПЭ.

Далее порошки одного наполненного и другого ненаполненного полимеров смешивали в массовом соотношении 50/50 при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Затем навеску из смеси порошков помещали в рабочий зазор ротационного вискозиметра типа плоскость – конус (вискозиметр Вайсенберга), нагретого до 190°C , прогревали 10 мин и подвергали воздействию сдвиговой деформации.

В процессе воздействия сдвига проводили измерение удельного объемного электрического сопротивления (ρ) расплава смеси. Электродами для измерения ρ служили плоскость и конус вискозиметра, изготовленные из нержавеющей стали. Для электрической изоляции плоскости от конуса в центре плоского ротора имеется под пятник диаметром 4 мм из фторопластика-3.

Измерение электрического сопротивления проводили при помощи тераомметра E6-13A при разности потенциалов на электродах 10 В. Разброс значений между параллельными опытами составлял $\pm 19\%$.

Эффективную вязкость расплавов полимеров измеряли на капиллярном вискозиметре марки Rheo-Tester 2000 фирмы Gottfert.

Распределение ТУ в смесях полимеров изучали при помощи цифрового оптического микроскопа Keyence VHX-1000 в проходящем свете на пленках образцов толщиной 5–10 мкм.

Для обозначения последовательности смешения технического углерода (ТУ) с полимерными компонентами использовали формульную запись, в которой заключение компонентов в скобки означает их предварительное смешение: (ПС + ТУ) + ПЭ, в которой ТУ предварительно смешан с ПС; (ПЭ + ТУ) + ПС, в которой ТУ предварительно смешан с ПЭ.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально определить изменение концентрации наполнителя на границе раздела полимерных компонентов в

процессе их смешения крайне сложно. Поэтому изменение концентрации определяли косвенным методом.

Наиболее простой косвенный способ оценки изменения концентрации наполнителя на границе – это измерение электросопротивления смеси, наполненной твердыми электропроводящими частицами [6, 7]. В связи с этим использовали электропроводящие наполнители – технический углерод и графит.

В основу косвенной оценки изменения концентрации наполнителя на границе были положены следующие соображения: если концентрация электропроводящего наполнителя в обеих полимерных фазах смеси намного меньше порога его переколяции, то смесь не может проводить электрический ток. Но если в такой смеси часть электропроводящего наполнителя переместится на границу фаз, и его концентрация там превысит порог переколяции, и граница является непрерывной, то смесь начнет проводить ток. Чем выше концентрация наполнителя на границе, тем выше электрическая проводимость смеси. Использование такого подхода позволяет по электропроводности смесей судить о наличии повышенной концентрации частиц наполнителя на межфазной границе.

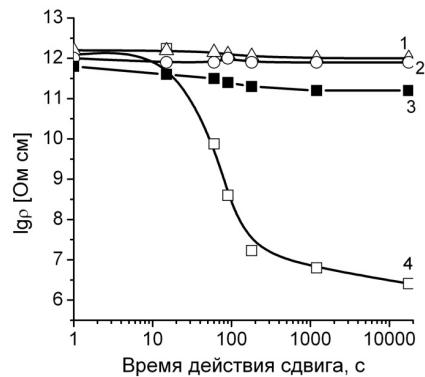


Рис. 1. Зависимость ρ смесей ПС + ТУ (1), ПЭ1 + ТУ (2), (ПЭ1 + ТУ) + ПС (3) и (ПС + ТУ) + ПЭ1 (4), при 190°C от времени действия сдвига. Скорость сдвига 0.8 с^{-1} . Концентрация ТУ марки П267Э, % масс.: в (ПЭ1 + ТУ) + ПС – 1%, в (ПС + ТУ) + ПЭ1, ПС и ПЭ1 – 2%. Соотношение ПЭ1/ПС в смесях 50/50 масс.

Важно отметить, что до воздействия сдвига наполнитель был равномерно распределенным по объему только одного из полимерных компонентов смеси, и концентрация наполнителя в этом компоненте была во много раз ниже порога переколяции, а второй полимерный компонент был ненаполненным. Так, концентрация П267Э в смеси составляла 1% масс., тогда как экспериментально измеренный порог переколяции П267Э при 190°C в ПС составляет 9%, в ПЭ1 – 7% масс.

Измерения показали, что в процессе действия сдвига удельное электросопротивление смеси (ПС + ТУ) + ПЭ1, содержащей 1% ТУ, снижается на несколько порядков (рис. 1, крив. 4). Смесь (ПЭ1 + ТУ) + ПС (рис. 1, кр. 3), как и отдельно взятые ПС (рис. 1, кр. 1) и ПЭ1 (рис. 1, кр. 2), содержащие 2% масс ТУ, остаются диэлектриками.

Снижение смеси (ПС + ТУ) + ПЭ1 в процессе действия сдвига (рис. 1) нельзя объяснить ничем, кроме концентрирования частиц ТУ на границе раздела полимерных компонентов. Такое концентрирование хорошо видно при помощи пропечивающей оптической микроскопии (рис. 2).

Наблюдаемый на рис. 2 контраст черного и белого обусловлен только наличием черных непрозрачных частиц технического углерода, поскольку смесь ПС с ПЭ в проходящем свете является практически прозрачной.

На фото смеси (ПС+ТУ)+ПЭ1, подвергавшейся воздействию сдвига (рис. 2а), видны темные и светлые области, раз-

деленные более темной границей. Относительно темная окраска границы свидетельствует о более высокой концентрации на ней технического углерода, чем в объеме любой из полимерных фаз. На фото смеси (ПЭ1 + ТУ) + ПС (рис. 2б) концентрирования ТУ на границе не наблюдается.

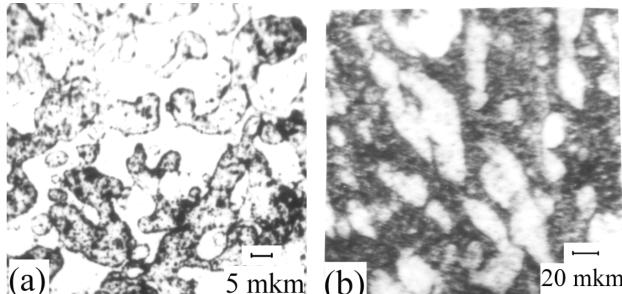


Рис. 2. Картинка распределения ТУ в смесях (ПС+ТУ)+ПЭ1 (а), и (ПЭ1+ТУ)+ПС (б) после воздействия сдвига со скоростью $0,8 \text{ с}^{-1}$ в течение 1200 с при 190°C . Соотношение ПЭ/ПС=50/50. Содержание ТУ марки П267Э в (ПС + ТУ) + ПЭ1 – 1% масс, в (ПЭ1 + ТУ) + ПС – 2% масс.

Эксперимент показал, что без действия сдвига электрическое сопротивление смеси (ПС + ТУ) + ПЭ1 не снижается, даже после ее выдержки в вискозиметре в статическом состоянии при 190°C в течение одного часа. Следовательно, транспортировка частиц наполнителя к границе раздела между полимерами происходит в процессе смешения под действием деформации сдвига. Частица, достигшая границы раздела, смачивается вторым полимером и удерживается на границе вследствие энергетической выгодности этого положения. Такие возможные [8, 20] движущие силы перемещения частиц к границе как броуновское движение и сила тяжести, которые играют определяющую роль в процессе перемещения частиц к границе в эмульсиях низкомолекулярных жидкостей [14], в смесях высоковязких полимеров играют, по-видимому, незначительную роль.

При увеличении времени действия сдвига значение ρ смеси (ПС + ТУ) + ПЭ1 снижается (рис. 1, кр. 4), что можно объяснить постепенным увеличением концентрации ТУ на границе в процессе смешения. Но при достаточно длительном действии сдвига падение ρ практически прекращается (рис. 2). Это может быть обусловлено одной из двух причин:

- насыщением границы частицами ТУ,
- установлением динамического равновесия между количеством частиц, приходящих на границу и уходящих с нее.

Вторая причина более вероятна. Версия о насыщении границы не объясняет факта снижения ρ смеси при повышении в ней содержания ТУ. Так, при повышении концентрации ТУ с 1 до 2% масс. величина ρ смеси (ПС + ТУ) + ПЭ1, измеренная после действия сдвига $0,8 \text{ с}^{-1}$ в течение 1200 с, снижается с $8 \cdot 10^6$ до $9 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Далее изучали влияние скорости сдвига на процесс накапливания частиц наполнителя на границе. Оказалось, что это влияние сильно зависит от вязкости смеси (рис. 3).

При низкой вязкости полимеров рост $\dot{\gamma}$ вызывает небольшое снижение ρ смеси, что соответствует повышению концентрации частиц ТУ на границе (рис. 3, кр. 3). А при высокой вязкости смеси, напротив, повышение скорости сдвига ведет к росту значения ρ , что свидетельствует о снижении концентрации частиц ТУ на границе (рис. 3, кр. 1 и 2).

В итоге, при низкой скорости сдвига ($0,8\text{--}5 \text{ с}^{-1}$) эффект концентрирования ТУ на границе имеет место, как для низковязкой, так и для высоковязкой смеси. Но при высоких скоростях сдвига концентрирование имеет место только в относительно низковязких смесях (рис. 3).

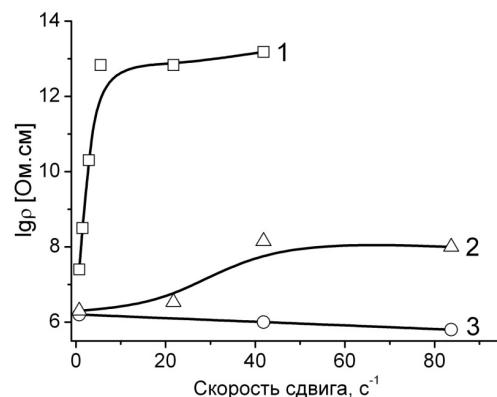


Рис. 3. Зависимость ρ смеси (ПС + ТУ) + ПЭ от скорости сдвига при 190°C . Время действия сдвига 1200 с. Эффективная вязкость ПЭ в смесях при 190°C и $\dot{\gamma} = 0,8 \text{ с}^{-1}$ (Па·с): 23000 (1), 12500 (2), 8200 (3). Концентрация ТУ марки П267Э в смеси 1% масс. Соотношение ПС/ПЭ = 1/1.

Исчезновение эффекта концентрирования наполнителя на границе при повышении вязкости смеси уже отмечали некоторые исследователи ранее [8, 17, 18, 22]. Но причины такого влияния не были изучены и объяснены. Также непонятны причины обнаруженного сложного влияния скорости сдвига на этот эффект.

Выше было показано, что сдвиговая деформация является движущей силой процесса переноса частиц из объема фазы на ее границу. С увеличением скорости сдвига повышается частота столкновения частиц наполнителя с границей раздела между полимерными фазами, что должно способствовать накоплению частиц наполнителя на границе. Но реально при высокой вязкости смеси наблюдается противоположная зависимость.

Отрицательное влияние скорости сдвига и вязкости смеси на концентрирование ТУ на границе становится понятным, если учесть, что с увеличением как скорости сдвига, так и вязкости смеси, растет напряжение сдвига. Чем выше напряжение сдвига, тем ниже концентрация ТУ на границе (рис. 3). По-видимому, именно повышение напряжения сдвига отрицательно влияет на концентрирование наполнителя на границе. Вероятно, что сдвиговые напряжения препятствуют закреплению частиц наполнителя на границе раздела между полимерами.

С учетом вышесказанного сложное влияние скорости сдвига на концентрацию наполнителя на границе можно объяснить действием двух противоположно направленных процессов. С одной стороны, с увеличением $\dot{\gamma}$ возрастает частота столкновений частиц с границей, что способствует концентрированию на ней частиц. С другой стороны, с увеличением $\dot{\gamma}$ растет напряжение сдвига, препятствующее накапливанию частиц на границе. Но влияние вязкости смеси на эти два противоположно направленных процесса неодинаково. Число столкновений частиц с границей не зависит от вязкости, а определяется только скоростью сдвига. А величина напряжения сдвига пропорциональна вязкости полимера. Поэтому с ростом вязкости смеси концентрация ТУ на границе уменьшается.

При некотором значении вязкости смеси эти два противоположно направленных процессы должны компенсировать друг друга, и величина ρ не должна зависеть от скорости сдвига. При большей вязкости смеси рост скорости сдвига вызывает уменьшение концентрации частиц на границе (рис. 3, крив. 1, 2), а при меньшем значении вязкости рост скорости сдвига приводит к увеличению концентрации частиц на границе (рис. 3 крив. 3).

Возникает вопрос, с чем связано отрицательное влияние напряжения сдвига на концентрирование наполнителя на границе? Наиболее очевидны две причины. Первая связана с тем, что сдвиговые напряжения мешают движущимся частицам наполнителя закрепиться на границе. Вторая возможная причина – это отрыв от границы уже закрепившихся на ней частиц под действием напряжения сдвига.

Об отрыве частиц ТУ от границы под действием сдвига свидетельствует факт роста ρ смеси (ПС + ТУ) + ПЭ при повышении скорости сдвига (рис. 3). Такое изменение ρ возможно только если при переходе от низкой к высокой скорости сдвига происходит отрыв части уже закрепившихся на границе частиц наполнителя.

Следовательно, концентрация наполнителя на границе определяется динамическим равновесием между количеством частиц, приходящих на границу и уходящих с нее. Чем выше напряжение сдвига при равной скорости сдвига, тем ниже концентрация наполнителя на границе.

Из данных рисунка 1 следует, что переход ТУ из фазы ПС на границу с ПЭ идет, а переход ТУ из фазы ПЭ на границу с ПС не идет. Возникает вопрос – с чем это связано?

При угле θ , не равном 90° , энергетическая выгодность концентрирования частиц наполнителя на границе из разных полимерных фаз неодинакова [14]. Энергия перехода наполнителя на границу из фазы полимера, характеризующегося меньшей смачивающей способностью, выше, чем энергия аналогичного перехода из фазы полимера с более высокой смачивающей способностью [14].

Следовательно, если частицы наполнителя находятся в фазе полимера, характеризующегося меньшей смачивающей способностью, то у них гораздо больше вероятность преодолеть действие напряжения сдвига и закрепиться на границе, чем у частиц, находящихся в фазе полимера с более высокой смачивающей способностью. Этим можно объяснить влияние последовательности смешения наполнителя с полимерными компонентами смеси на эффективность концентрирования его частиц на границе раздела полимерных фаз.

Энергия взаимодействия ПС и ПЭ с поверхностью ТУ приблизительно одинакова [23], но расплав ПЭ имеет заметно меньшее поверхностное натяжение (24,6 мН/м при 180°C), чем расплав ПС (29,4 мН/м) [24]. Это обуславливает более высокую смачивающую способность ПЭ по сравнению с ПС [17]. Поэтому процесс концентрирования частиц ТУ на границе раздела ПЭ-ПС эффективно идет только из фазы ПС, а из фазы ПЭ практически не идет.

Закреплению частиц на границе препятствует действующее на нее сдвиговое напряжение, вызванное силой Стокса (F), которая равна:

$$F = 6\pi R \eta v \quad (2)$$

где v – скорость течения жидкости.

Из этого следует, что концентрация наполнителя на границе должна уменьшаться не только с ростом вязкости полимера и скорости течения, но и с увеличением диаметра частиц наполнителя. Представляло интерес проверить это.

Однако использованный здесь ранее подход к оценке степени концентрирования ТУ на границе, основанный на различиях в величине ρ , для этого исследования не подходит. Дело в том, что величина ρ полимерного композита сильно зависит от размера частиц ТУ. В связи с этим степень концентрирования наполнителя на границе раздела полимеров оценивали не по абсолютному значению ρ , а по разности порогов переколяции ($\Delta\varphi$) ТУ в смеси полимеров и в индивидуальном полимере:

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{ПС}} - \varphi_{\text{см}} \quad (3)$$

где $\varphi_{\text{ПС}}$ – порог переколяции ТУ в ПС, $\varphi_{\text{см}}$ – порог переколяции ТУ в смеси полимеров.

Понятно, что чем больше $\Delta\varphi$, тем значительнее концентрация наполнителя на границе превышает его концентрацию в объеме фазы.

Для эксперимента были выбраны различные марки технического углерода, получаемые по похожей технологии, но отличающиеся размером первичных агрегатов.

Видно (табл. 1), что с увеличением размера частиц технического углерода величина $\Delta\varphi$ уменьшается, следовательно, снижается эффективность их накапливания на границе раздела полимеров. Более того, очень крупные частицы наполнителя совсем не способны концентрироваться на границе. В исследуемой смеси (ПС + ТУ) + ПЭ1 при 190°C и скорости сдвига $0,8 \text{ c}^{-1}$ на границе могут накапливаться частицы размером не более 440 нм.

Табл. 1. Порог переколяции различных марок ТУ и графита в ПС и в смеси (ПС + ТУ) + ПЭ1 при 190°C , ПС/ПЭ = 50/50.

Наполнитель	Средний диаметр первичных агрегатов ТУ, нм	Порог переколяции, % масс.		$\Delta\varphi$, % масс.
		в ПС ($\varphi_{\text{ПС}}$)	в смеси* (ПС+ТУ)+ПЭ1 ($\varphi_{\text{см}}$)	
П267Э	90	9	1	8
N550	240	16	11	5
N990	440	24	24	0
Графит С-1	4000	80	80	0

*В пересчете на массу ПС.

Чем меньше размер частиц наполнителя, тем значительнее концентрация частиц на границе превышает его концентрацию в объеме фазы (табл. 1).

Эти результаты подтверждают версию об отрицательном влиянии напряжения сдвига на процесс концентрирования частиц наполнителя на границе.

Таким образом, процесс переноса частиц из объема полимерной фазы на границу происходит исключительно под действием деформации сдвига, но действующие при этом напряжения сдвига препятствуют концентрированию частиц. Возможность накапливания наночастиц на границе определяется не только термодинамической выгодностью этого процесса, но и параметрами процесса смешения. Концентрированию наполнителя на границе способствуют уменьшение напряжения сдвига, вязкости полимеров, размера частиц наполнителя и предварительное введение наполнителя в полимерный компонент, хуже смачивающий поверхность наполнителя.

Полученные данные позволяют обоснованно выбирать технологические приемы достижения эффекта концентрации наполнителя на границе раздела между полимерными компонентами смеси и повышают вероятность получения смесей, в которых наполнитель сконцентрирован на границе.

Литература

- Chen J., Cui X., Zhu Y., Jiang W., Sui K. Design of superior conductive polymer composite with precisely controlling carbon nanotubes at the interface of a co-continuous polymer blend via a balance of $\pi-\pi$ interactions and dipole-dipole interactions // Carbon 2017. V.114. P.441-448.
- Bai L., He S., Fruehwirth J.W., Stein A., Macosko C.W., Cheng X. Localizing graphene at the interface of cocontinuous polymer blends: Morphology, rheology, and conductivity of cocontinuous conductive polymer composites// J. Rheology 2017. V.61, №4. P.575-587.
- Zhang Q., Wang J., Yu J., Guo Z.-X. Improved electrical conductivity of TPU/carbon black composites by addition of COPA and selective localization of carbon black at the interface of sea-island structured polymer blends //Soft Matter, 2017. V.13. №18. P.3431-3439.

4. Заикин А.Е., Павлий В.Г., Кузнецов Е.В. О влиянии техуглерода на изменение взаимодействия в бинарной смеси полимеров // Высокомолек. соед. А. 1987. Т.29. №3. С.447-450.
5. Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyasaka K., Nakagawa H. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black // Polymer Bulletin, 1991. V.25. №2. P.265-271.
6. Gubbels F., Jerome R., Teyssie Ph., Vanlathen E., Deltour R., Calderone A., Parente V., Bredas J.L. Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends // Macromolecules, 1994. V.27. №7. P.1972-1974.
7. Zaikin A.E., Mindubaev R.Y., Arkhireev V.P. A study of the localization of carbon black particles at the interfaces in heterogeneous polymer blends // Colloid journal Russian Academy Sciences, 1999. V.61. №4. P.459-502.
8. Elias L., Fennouillot F., Majeste J.-C., Martin G., Cassagnau P. Migration of Nanosilica Particles in Polymer Blends // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics, 2008. V.46. №18. P.1976-1983.
9. Ray S. S., Bousmina M. Morphology and Properties of Organoclay Modified Polycarbonate/Poly(methyl methacrylate) Blend // Polymer Eng. Sci. 2006. V.46. №8. P.1121-1129.
10. Zaikin A.E., Bobrov G.B. Compatibilization of Blends of Incompatible Polymers via Filling // Polymer Science, Ser. A. 2012. V.54. №8. P.651657.
11. Vo L.T., Giannelis E.P. Compatibilizing Poly(vinylidene fluoride)/Nylon-6 Blends with Nanoclay // Macromolecules, 2007. V. 40. № 23. P. 8271-8276.
12. Mallick S., Kar P., Khatua B.B. Morphology and Properties of Nylon 6 and High Density Polyethylene Blends in Presence of Nanoclay and PE-g-MA // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V.123. №3. P.1801-1811.
13. Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley, 1976.
14. Colloidal particles at liquid interfaces / Ed. by B.P. Binks, T.S. Horozov. Cambridge: Cambridge University Press. 2006. 503p.
15. Elias L., Fenouillot F., Majeste J.C., Alcouffe P., Cassagnau P. Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles // Polymer, 2008. V. 49. № 20. P.4378-4385.
16. Elias L., Fenouillot F., Majeste J.C., Cassagnau Ph. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles // Polymer, 2007. V.48. №20. P.6029-6040.
17. Zaikin A.E., Zharinova E.A., Bikmullin R.S. Specifics of Localization of Carbon Black at the Interface between Polymeric Phases // Polymer Science, Ser. A. 2007. V.49. №3. P.328.
18. Zaikin A.E., Karimov R.R., Arkhireev V. P. The study of the redistribution of carbon black particles from the bulk to the interface in heterogeneous polymer blends// Colloid Journal, 2001. V.63. №1. P.53-59.
19. Zaikin A.E., Mindubaev P.Yu., Arkhireev VP. Electric conductivity of heterogeneous polymer blendsfilled with carbon black // Polymer Science, Ser. B. 1999. V.41. №1-2. P.15-19.
20. Fenouillot F., Cassagnau P., Majeste J.-C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids // Polymer, 2009. V.50. №6. P.1333-1350.
21. Gubbels F., Jerome R., Vanlathem E., Deltour R., Blacher S., Brouers F. Kinetic and Thermodynamic Control of the Selective Localization of Carbon Black at the Interface of Immiscible Polymer Blends // Chem. Mater. 1998. V.10. №5. P.1227-1235.
22. Feng J., Chan C.-M., LI J.-X. Method To Control the Dispersion of Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend // Polymer Eng. Sci. 2003. V.43. №5. P.1058-1063.
23. Zaikin A.E., Bikmullin R.S., Gorbunova I.A. Characterization of the Adhesion Interaction of Polymers with the Surface of Filler Nanoparticles // Russian J. Appl. Chem. 2007. V.80. №6. P.965-970.
24. Wu S.J. Calculation of interfacial tension in polymer systems // J. Polymer Sci. Part.C. 1971. V.34. №1. P.19-30.