复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0039-08

# 炭黑分散状态对炭黑/环氧树脂导电复合材料电阻率和力电性能的影响

季小勇[1]，李 惠*[1]，欧进萍[1,2]

(1. 哈尔滨工业大学 土木工程学院，哈尔滨 150090；2. 大连理工大学 土木水利学院，大连 116024)

**摘 要：** 通过实验研究了搅拌时间和炭黑表面改性对炭黑/环氧树脂导电复合材料电阻率和力电性能的影响。实验结果表明，随着搅拌时间的延长，炭黑在环氧树脂中的分散性提高，炭黑在环氧树脂中形成的一些导电链被破坏，从而导致复合材料的电阻率提高，电阻率变异系数减小及同批试件的电阻随应变的变化率趋于一致。但进一步延长搅拌时间并不能提高分散性，炭黑仍是以较大聚附体的形式存在。炭黑经偶联剂表面改性后，在环氧树脂中的分散性得到进一步的提高。改性后炭黑以小的聚附体甚至单颗粒的形式分散于环氧中，从而减小了复合材料中分布于炭黑颗粒间环氧树脂间隙的宽度，使复合材料的电阻率和电阻随应变的变化率减小。

**关键词：** 炭黑；硅烷偶联剂；电阻率；力电性能；复合材料

**中图分类号：** TB332 **文献标志码：** A

## Influence of the dispersion of carbon black on the resistivity and electromechanical properties of carbon black filled epoxy matrix conductive composites

JI Xiaoyong[1], LI Hui*[1], OU Jinping[1,2]

(1. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. School of Civil and Hydraulic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The influences of stirring time and surface modification of carbon black (CB) on the resistivity and electromechanical properties of CB filled epoxy matrix composites were experimentally studied. The test results indicate that the dispersion of CB in the epoxy can be improved with the increase of stirring time, which is attributed to the fact that some conductive chains in the epoxy formed by CB are broken up when the stirring time increases and thus the resistivity of composites is improved. Consequently, the variation coefficient of resistivity and the fractional change of resistance versus strain between the specimens prepared at the same time are decreased. But the dispersion of CB in epoxy cannot be further improved when the stirring time becomes longer and the CB particles dispersed in epoxy are still in formation of big agglomerations. The dispersion of CB particles in epoxy is improved further after the surface of CB particles is modified by silane coupling agent. The CB particles modified by silane coupling agent are dispersed in epoxy in formation of little agglomerations and even single particles, so the epoxy gaps between CB agglomerations become thinner and the resistivity and the fractional change of resistance versus strain of the composites decrease accordingly.

**Keywords:** carbon black; silane coupling agent; resistivity; electromechanical property; composites

在过去的几十年中对聚合物基复合材料基础性能及应用性能的研究始终得到研究者广泛的关注[1-4]。近年来随着功能材料的发展，聚合物基的功能复合材料获得了研究者的极大关注。自 20 世纪 70 年代起，Voet 及 Kost 的团队首先研究了炭黑填充橡胶复合材料的力电性能[5-8]；随后，研究人员又对炭黑填充乙烯/辛烯塑料及乙烯/四氟乙烯共聚物复合材料的力电性能进行了分析报道[9-11]。炭黑作为一种纳米级尺度的颗粒，由于巨大的表面积和表面能及不规则的枝链状结构，极易在聚合物中形成团聚体，从而对炭黑聚合物复合材料的性能产生较大的影响。目前炭黑分散性对炭黑聚合物复

**收稿日期：** 2008-09-18；**收修改稿日期：** 2008-12-22
**基金项目：** 国家杰出青年科学基金(50525823)；国家自然科学基金重点项目(50538020)；国家科技支撑计划(2006BAJ03B05)
**通讯作者：** 李 惠，教授，博士生导师，研究方向：智能材料和智能结构、结构振动控制和结构健康监测等 E-mail：lihui@hit.edu.cn

合材料的力学性能和导电性能方面的影响已得到广泛的研究[12-14]，而炭黑分散性对炭黑聚合物复合材料力电性能的影响至今未见报道。

本文中通过改变搅拌时间和对炭黑表面的改性方法改变炭黑在环氧树脂中的分散状态，研究了炭黑分散状态对炭黑/环氧树脂导电复合材料导电性能和力电性能的影响。

近年来，重大工程的健康监测已经成为土木工程领域研究的热点，而新型智能材料是重大工程健康监测技术的基础。本文中研究的炭黑/环氧树脂导电复合材料是旨在将其应用于健康监测领域的智能传感材料。

## 1　试件制备与测试方法

### 1.1　实验材料

环氧树脂采用 E－51 型，固化剂采用 HK－021 液态酸酐，促进剂为 N，N－二甲基苄胺，炭黑采用喷雾炭黑。喷雾炭黑未被纳入 ASTM D1765 中，其直径和天然气半补强炭黑接近，介于 N700 与 N900 系列品种之间，平均直径 120 nm，DBP 吸收值 120 $cm^3$/100 g，BET 比表面积 32 $m^2$/g。从以上技术参数可以看出喷雾炭黑是一种大直径、高结构炭黑。偶联剂采用 KH－560－缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷。

### 1.2　试件制备

炭黑与环氧树脂的质量比为 35∶100。为了研究搅拌时间对炭黑/环氧树脂导电复合材料电阻和力电性能的影响，搅拌时间选择 0.5、1.5、4 和 12 min。

试件制备过程为：首先将一定量的环氧树脂在 90℃下加热 30 min，然后掺入固化剂，慢速搅拌至均匀；再加入炭黑，用 JB90S 搅拌器以 1250 r/min 的速度搅拌至设计时间，一次搅拌炭黑环氧树脂混合料 0.8 L；将拌合料在 80℃加热 45 min 去除气泡；最后加入促进剂，形成均匀的炭黑/环氧树脂溶液；抽真空去除气泡；在试块模中安放电极，将上述已经搅拌均匀的炭黑/环氧树脂混合料倒入试块模中；最后对试块在 90℃加热 3 h、然后在 120℃加热 2 h、最后在 150℃加热 3 h 固化成型。试件尺寸为 50 mm×50 mm×50 mm，各搅拌时间均制备 4 个试块。

对于掺偶联剂试件，若假定硅烷以单分子层覆盖物料表面，则硅烷偶联剂进行表面改性的用量可以按照下式计算：

$$\text{硅烷偶联剂用量(g)} = \frac{\text{炭黑质量(g)} \times \text{炭黑比表面积}(m^2/g)}{\text{硅烷偶联剂的可润湿面积}(m^2/g)} \quad (1)$$

1 mol 硅烷偶联剂可以覆盖约 $1.2\times10^5$ $m^2$ 的物料[15]，KH－560－缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷偶联剂的分子量为 236.34。将有关数据代入式(1)中，不考虑炭黑质量可得到硅烷偶联剂与炭黑的质量比为 6.3∶100，硅烷偶联剂的建议用量一般为填充料质量的 1%～2%[16]。因此本文中选用炭黑质量分数为 1%、2%、5%和 10%。

炭黑表面改性过程为：首先将各比例的硅烷偶联剂均匀分散到 95%纯度的乙醇溶液中，将称量好的炭黑混入溶液中高速搅拌 10 min 使其均匀；将混合液体在室温下静停 2 h，使偶联剂与炭黑表面充分反应；经过滤后将粉体置于 60℃烘箱中烘至恒重；将经表面处理的炭黑混入环氧树脂中制成试件，其工艺过程与前面一致。每一种偶联剂掺量均制备 4 个试件。

### 1.3　测试方法

力电测试中压力的施加在 MTS 试验机上进行，试验机的最大出力为 120 kN。加载过程中，作用在试件上的应力由 MTS 试验机的读数和试件的尺寸换算得到；应变由粘贴在试件表面的应变片测得；试件的电阻采用四电极法测试，测试中采用 DH1718D－4DUAL 稳压电源供给电压，电阻由 ADAM－4018 数据采集系统获得。

## 2　实验结果及分析

### 2.1　搅拌时间对复合材料电阻和力电性能的影响

#### 2.1.1　搅拌时间对复合材料电阻的影响

不同搅拌时间下试件电阻率的平均值和变异系数见表 1。

**表 1　不同搅拌时间下试件的电阻率和电阻率变异系数**

**Table 1　Resistivity and variation coefficient of resistivity of samples in different stirring times**

| Stirring time/min | 0.5 | 1.5 | 4 | 12 |
|---|---|---|---|---|
| Resistivity/(Ω·cm) | 1572176 | 4262504 | 4541348 | 4610996 |
| Variation coefficient of resistivity/% | 58.5 | 21.9 | 8.2 | 7.4 |

表 1 中电阻率变异系数按下式计算：

$$C_v = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}(R_i-\overline{R})^2/(n-1)}\Big/\overline{R} \quad (2)$$

式中：$\overline{R}$ 为同一搅拌时间下各试件电阻率的平均值；$R_i$ 为第 $i$ 个试件的电阻率值。

从表 1 中可以看出，随着搅拌时间的增加，试件电阻率提高，尤其是搅拌时间从 0.5 min 增加至 1.5 min 时，电阻率出现较大幅度的增加；随后，随着搅拌时间的增加，电阻率虽有所上升，但上升的幅值不大；搅拌时间进一步延长时(从 4 min 增加至 12 min)，电阻率已不发生明显变化。此外，从变异系数值看出，随着搅拌时间的增加，一批同时制备的 4 个试件的电阻率的离散程度减小，说明炭黑在复合材料中分散的均匀性提高。

纳米颗粒在空气中由于存在着表面力，即范德华力、静电力和由于吸收空气中水分而形成的桥液力，从而表现出强烈的团聚倾向。机械搅拌是通过剪切力对颗粒团聚体实施破碎和剥蚀来实现对团聚体的解团。机械搅拌时，搅拌所产生的剪切力必须大于这 3 种表面力之和才能将纳米颗粒分散得充分细小。

当搅拌时间很短时(0.5 min)，炭黑在环氧树脂基体中的分散很不均匀，会在某些部分形成大量的团聚体，而在其他部位炭黑含量会相对较低，这样很容易在复合材料中形成一些电导率较高的导电通道，从而降低复合材料的电阻。同时也由于搅拌时间短，使炭黑团聚体在复合材料中的结构和分布很随机，从而导致由炭黑所形成的局部导电通道的形态和分布很随机，即对同批制备的 4 个试件每个试件中炭黑的分布都不一样。因此搅拌时间很短时试件的电阻率变异系数很大。随着搅拌时间的延长，炭黑在复合材料中分散的均匀性提高，炭黑分散性较差时在复合材料中形成的一些电导率较高的导电通道被破坏，使复合材料的电阻率提高，同批试件电阻率的离散性减小。但随着搅拌时间的进一步延长(从 4 min 延长到 12 min)，复合材料的电阻率没有再发生明显的变化，说明机械搅拌并不能进一步提高纳米粉体的分散性。

邱正松等人[17]研究指出，单纯采用高速搅拌，转速需要达到 5000 r/min 以上，才能利用搅拌形成的剪切力将纳米颗粒均匀分散在水介质中；搅拌停止后，在颗粒表面力的作用下，粒子还会出现再次聚附。因此机械搅拌很难实现完全的纳米分散，只能将粉体中较大的聚附体打碎，实现纳米颗粒在聚合物中相对均匀的分散。图 1 给出了搅拌 12 min 试件的电镜图像。从图 1 中可以看出，炭黑在环氧树脂中是以聚附体的形式存在的。

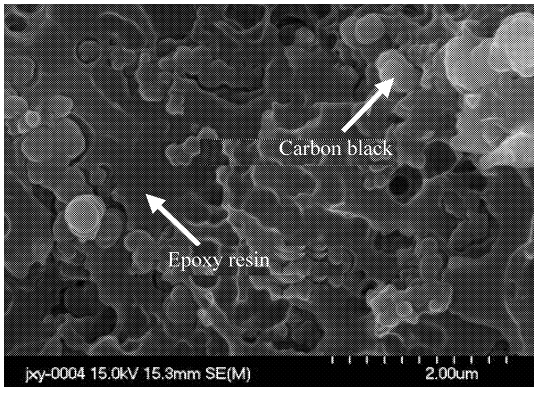



图 1　搅拌 12 min 试件的电镜图像

Fig. 1　SEM image of the sample stirring with 12 min

### 2.1.2　搅拌时间对复合材料力电性能的影响

不同搅拌时间下各试件的力电性能见图 2。图 2 中 $\Delta R/R_0$ 为电阻变化率，$R_0$ 为未加载时试件的初始电阻，$\Delta R$ 是某一应变下电阻 $R$ 与未加载初始电阻的差值，即 $\Delta R=R-R_0$。

从图 2 可以看出：不同搅拌时间下试件的力电变化规律基本是一致的，均是单调下降。当搅拌时间为 0.5 min 时(图 2(a))，各试件电阻随应变变化值很离散，各试件间的电阻变化率相差很大。随着搅拌时间的增加，各试件间的电阻变化率趋于一致。

从图 1 可以看出，分散的炭黑聚附体被连续的环氧树脂分开，电子通过隧穿效应穿过环氧树脂间隙在炭黑聚附体间传递，从而形成试件的电阻。在外部压力作用下，沿着压力方向上炭黑/环氧树脂导电复合材料中分布于炭黑聚附体间的环氧树脂间隙宽度不断减小，使得电子更易于穿过环氧间隙，试件的电阻则相应减小。由此可以看出，炭黑/环氧树脂导电复合材料的电阻和力电性能主要取决于环氧间隙的大小和形态。由于搅拌时间很短时炭黑在复合材料中的分布比较随机，即对于同批制备的 4 个试件，每个试件中炭黑的分布都不一样，相应的环氧树脂间隙的分布也不一样。在荷载作用下，各试件的电阻变化率也就很离散。随着搅拌时间的延长，炭黑在复合材料中的分布越来越均匀，相应环氧间隙的分布也更均匀，离散性减小；随着搅拌时间的延长，在荷载作用下同批各试件的电阻变化

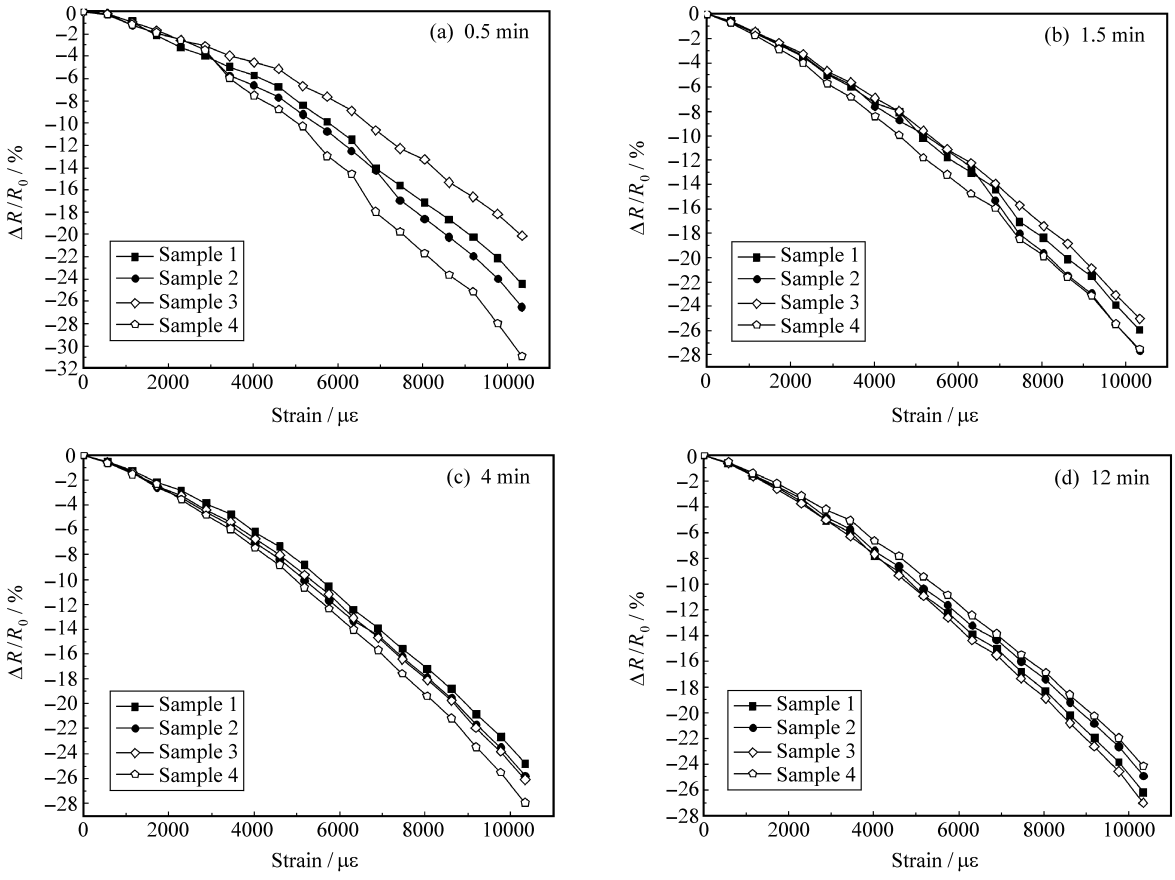



图 2　不同搅拌时间下各试件力电变化规律曲线

Fig. 2　Curves of fractional change in resistance versus strain of conductive samples in different stirring times

率趋于一致。同时，进一步延长搅拌时间不能减小炭黑聚附体的直径，即不能减小炭黑聚附体间环氧树脂间隙的宽度。所以随着搅拌时间的延长，复合材料力电变化的幅值没有明显的变化(见图 2(b)、2(c)和 2(d))。

## 2.2　偶联剂的掺加对复合材料电阻率和力电性能的影响

### 2.2.1　偶联剂的掺加对复合材料电阻率的影响

不同偶联剂用量下试件电阻率的平均值和变异系数列于表 2 中。

从表 2 可以看出：随着偶联剂用量的增加，试件的电阻率先缓慢减小；当偶联剂掺量达到炭黑质量的 5%时，试件电阻率出现大幅度下降；但进一步增加偶联剂用量时试件电阻率没有继续减小。电阻率变异系数随着偶联剂用量的增加而减小，即同批试件的电阻率的差异减小。

**表 2　掺表面改性炭黑试件电阻率及电阻率变异系数**

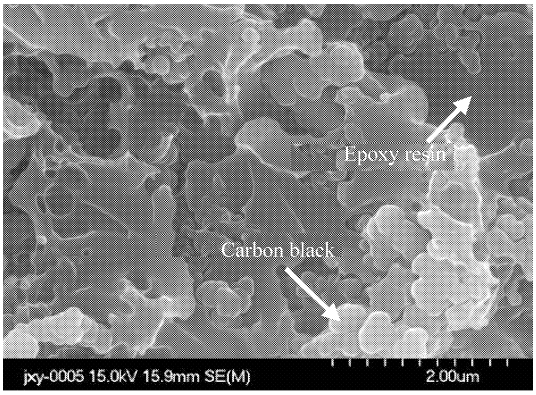
**Table 2　Resistivity and the variation coefficient of resistivity of samples containing carbon black modified by silane coupling agent**

| Mass fraction of silane coupling agent/% | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|
| Resistivity/(Ω·cm) | 4541348 | 4630000 | 2248640 | 243040 | 264880 |
| Variation coefficient of resistivity/% | 8.2 | 7.6 | 6.9 | 6.1 | 6.5 |

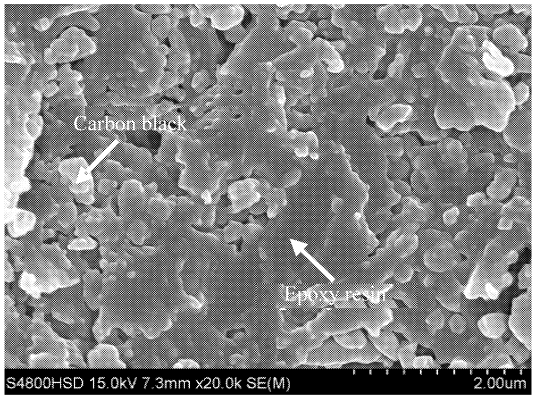
硅烷偶联剂表面能低，润湿能力较高，对各种粉体材料表面的接触角很小，可在其表面迅速铺展。一旦硅烷偶联剂在其表面铺展开，材料表面被浸润，硅烷偶联剂分子上的 2 种基团便分别向极性相近的表面扩散。一端的烷氧基水解生成硅羟基，取向于无机材料表面，同时与材料表面的羟基发生水解缩聚反应。有机基团则取向于有机材料表面，

在交联固化中，二者发生化学反应，从而完成了异种材料间的偶联过程。

炭黑经偶联剂处理后炭黑颗粒的表面包裹一层偶联剂分子层，使炭黑易于与环氧树脂结合而不易形成聚附。经偶联剂处理试件和未经偶联剂处理试件的微观电镜照片见图 3。




(a) Without silane coupling agent




(b) Modified by silane coupling agent

图 3 偶联剂处理前和处理后试件的电镜图片

Fig. 3 SEM images of the specimens with and without silane coupling agent

从图 3 明显看出，未经偶联剂处理的试件中炭黑以较大的聚附体的形式存在，而经偶联剂表面处理的炭黑则以较小的聚附体甚至单个炭黑颗粒的形式存在，说明经偶联剂改性的炭黑更易于在环氧树脂中分散。

炭黑在聚合物中分散的直径越小，则炭黑的比表面积越大，对应的炭黑颗粒间聚合物间隙的宽度减小。复合材料中两炭黑聚附体间环氧树脂间隙的宽度可由下式表达[18]：

$$s_0 = D\left[\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} V^{-1/3} - 1\right] \tag{3}$$

式中：$s_0$ 为环氧树脂间隙的宽度；$D$ 为炭黑聚附体的直径；$V$ 为炭黑的体积分数。

从式(3)可以看出，当炭黑掺量相同的情况下，环氧树脂间隙的宽度随着炭黑颗粒直径的减小而减小。炭黑/环氧树脂导电复合材料中一个炭黑/环氧树脂间隙链的初始电阻可以用下式表达[19]：

$$R_0 = k_1 s_0 \exp(k_2 s_0) \tag{4}$$

其中：$k_1 = \frac{2}{3}(2m\varphi)^{-1/2}(e/h)^{-2} A^{-1}$；$k_2 = (4\pi/h)(2m\varphi)^{1/2}$；$e$ 为电子电荷；$A$ 为炭黑粒子间有效导电面积；$h$ 为普朗克常数；$m$ 为电子质量；$\varphi$ 为间隙的势垒高度。

从式(4)可以看出，炭黑/环氧树脂间隙链的初始电阻随着间隙宽度的减小以指数级别下降，整个复合材料的电阻是若干个炭黑/环氧树脂间隙链的电阻以串并联的方式形成的，偶联剂的加入使得炭黑以单颗粒或小聚附体的形式存在会对复合材料电阻产生两方面的影响：(1) 由于炭黑聚附体直径的减小，使得间隙宽度减小，进而使得环氧树脂间隙电阻减小；(2) 由于小的炭黑聚附体是从大的聚附体中分出的，从而使得复合材料中环氧树脂间隙的数量增加。由于由环氧间隙的数量增加而导致复合材料电阻增加是代数级的，而由环氧树脂间隙宽度减小而导致复合材料电阻的减小却是指数级的，因而最终复合材料的电阻随着偶联剂的使用而减小。

当偶联剂掺量较小时(如 1%、2%)，只有少量的炭黑颗粒的表面被偶联剂侵润并反应。这部分炭黑在总的填充炭黑里所占的比例较低，不足以使复合材料中环氧树脂间隙的宽度大幅度减小，因而在这种掺量下复合材料的电阻并没有明显的下降。当偶联剂掺量提高到足以让大多数炭黑表面得到润湿和反应时(5%)，大量的炭黑颗粒在偶联剂的作用下从炭黑聚附体中分离出来，这部分炭黑在复合材料中大大减小了环氧树脂间隙的宽度，使得复合材料电阻得到明显的下降。

进一步提高偶联剂的用量，复合材料的电导率反而有所提高。这是因为 5%的偶联剂用量已经很接近使所有炭黑颗粒表面都得到单分子层包裹的理论用量，超过此用量后多余的偶联剂部分以自由体形式存在于环氧树脂基体中，部分通过分子间力在炭黑表面形成多分子覆盖层，此覆盖层增加了复合材料电阻。通过式(4)计算可知，炭黑间环氧树脂间隙平均厚度增加 0.1%，则复合材料电阻增加 16.67%。尽管偶联剂覆盖层是分子尺度，但环氧树脂间隙的平均厚度也只有 70 nm 左右，因此部分

炭黑表面增加一层偶联剂分子覆盖层使炭黑/环氧树脂导电复合材料的电阻增加。

上文中分析了不同制备条件下炭黑在复合材料中分散的形态，为对此有更直接的认识，图 4 给出了不同制备条件下炭黑在复合材料中分布的示意图。

2.2.2　偶联剂的掺加对复合材料力电性能的影响

经偶联剂表面改性炭黑填充复合材料试件的力电性能见图 5。

比较图 5 与图 2 可以看出：掺偶联剂试件的力电变化规律与不掺偶联剂试件是基本一致的，都是随着外部荷载的增加而电阻减小。当偶联剂掺量较小时，试件电阻变化的幅值没有明显的变化；当偶联剂掺量达到 5%后，试件的电阻变化幅值出现了明显的减小，从 28%的变化率减小到 20%左右。

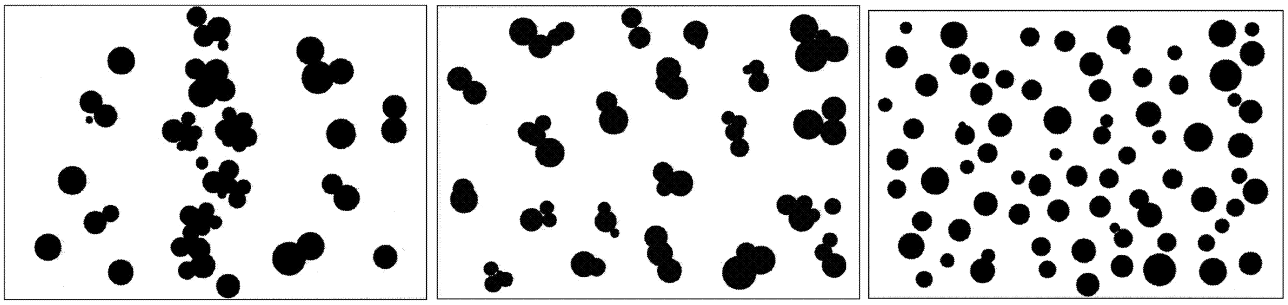



图 4　不同制备条件下炭黑在复合材料中分布示意图

Fig. 4　Sketch of the dispersion of CB in composites prepared in different conditions

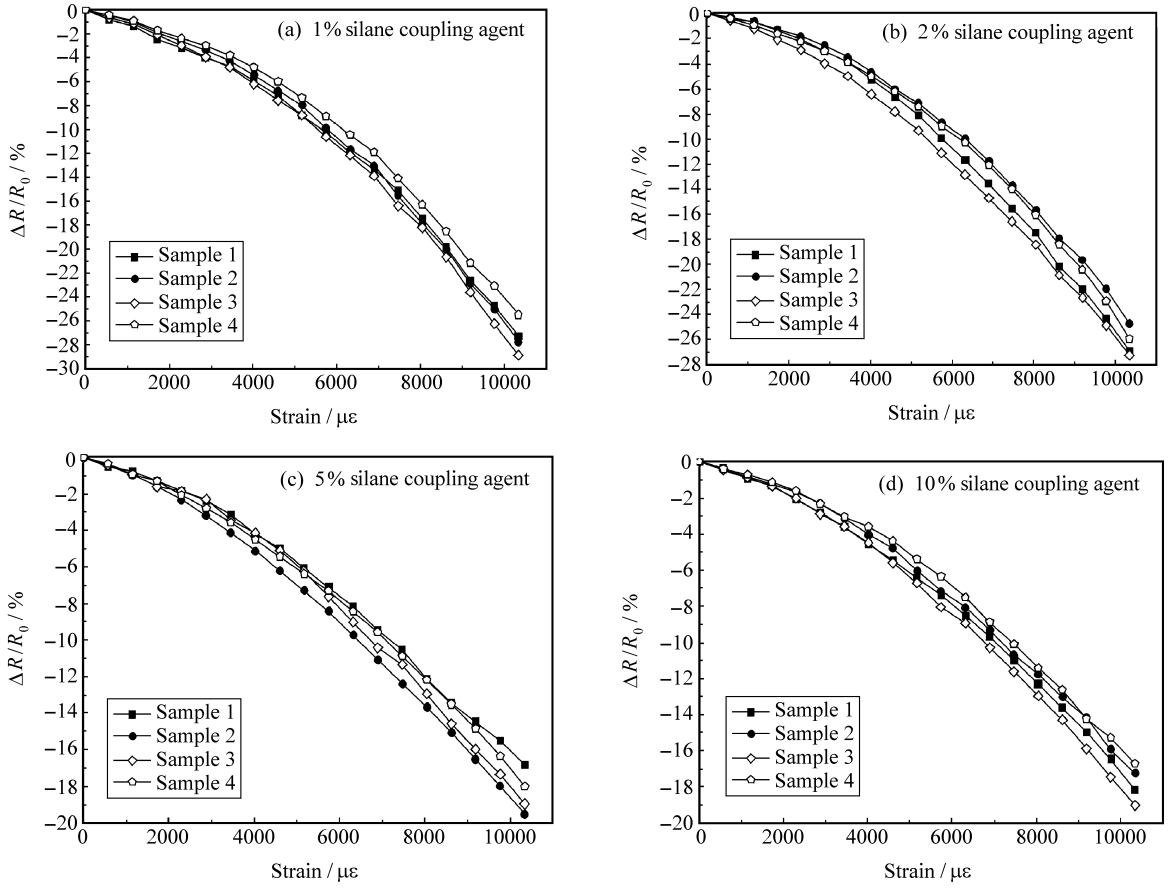



图 5　含经偶联剂处理炭黑试件的力电变化曲线

Fig. 5　Curves of fractional change in resistance versus stress of the samples filled with the carbon black modified with silane coupling agent

从上面的分析已知，偶联剂的加入使得复合材料中炭黑间环氧树脂间隙的宽度减小，而在外部压力作用下，复合材料中电阻的变化率与初始间隙的宽度有关，单个环氧树脂间隙宽度变化引起的电阻变化可以用下式表达[19]：

$$\frac{\Delta R}{R_0} = 1-(1-\varepsilon)\exp(-k_2 s_0 \varepsilon) \qquad (5)$$

式中：$\varepsilon$ 为外部荷载作用下试件产生的应变；$\Delta R = R - R_0$ 为压应力作用前后电阻的变化；$R$ 为压应力作用后的电阻；$R_0$ 为压应力作用前的电阻；其它各系数的意义与式(4)中一致。

从式(5)可以看出，当原始的、未经荷载作用的复合材料内环氧树脂间隙 $s_0$ 减小时，在相同的外部荷载作用下(即试件产生相同的应变 $\varepsilon$ 时)，电阻变化率 $\Delta R/R_0$ 减小。说明炭黑经偶联剂表面改性后更易于在环氧树脂中分散，以小的聚附体和单颗粒形式存在，从而减小了炭黑颗粒间环氧树脂间隙的宽度进而减小了试件力电变化的幅值。式(5)是假定导电粉体是理想球状的，且均匀分散在复合材料内，实际制备的炭黑/环氧树脂导电复合材料的力电性能受到炭黑的结构、颗粒直径以及电极形式等多种因素的影响。一些直径小且结构高的炭黑特别易于形成长的链状聚附体，在外部荷载作用下聚附体自身的变化对复合材料的力电性能产生影响，使得掺这种炭黑的导电复合材料的力电性能出现很不规则的变化[20]。因此式(5)并不能对实际制备的所有炭黑/聚合物导电复合材料的力电性能进行预测。但从图 3 可以看出，无论是未经偶联剂表面改性的炭黑还是经过偶联剂改性的炭黑在环氧树脂中的单颗粒和聚附体的形态虽不是理想的球状体，但没有长链状形态。因此用式(5)对图 5 中的力电现象进行解释是可行的。

## 3 结 论

(1) 延长搅拌时间，炭黑/环氧树脂导电复合材料的电阻率首先有较大的增加，随后电阻率虽有所增加但增加的幅度不大。电阻率变异系数则随着搅拌时间的延长先迅速减小，后减小的幅值变小。说明随着搅拌时间的延长炭黑在复合材料中的分散性提高，但进一步延长搅拌时间并不能使炭黑颗粒分散得更细小。试件的力电变化在各搅拌时间下是一致的，均随着应变的增加而电阻减小。当搅拌时间很短(0.5 min)时，同批各试件的电阻随应变变化的曲线离散性很大；随着搅拌时间延长，同批各试件的力电变化曲线趋于一致。

(2) 经硅烷偶联剂表面改性后，炭黑在环氧树脂中的分散性得到进一步的提高。当偶联剂的用量达到合理的比例时(5%炭黑质量)，复合材料的电阻率和电阻随应变变化的幅值均出现大幅度的下降。这是由于经偶联剂改性后炭黑在环氧树脂中更易于以单颗粒和小聚附体的形式存在，从而减小了复合材料中两炭黑聚附体间环氧树脂间隙的宽度，进而减小了复合材料的电阻率和电阻随应变变化的幅值。

## 参考文献：


[1] Hosur M V, Chowdhury F, Jeelani S. Processing, impact response and damage characterization of plain-weave carbon/epoxy-nanoclay nanocomposites [J]. Polymer and Polymer Composites, 2007, 15(6): 343-353.

[2] Lau K T, Lu M, Liao K. Improved mechanical properties of coiled nanotubes reinforced epoxy nanocomposites [J]. Compsites Part A, 2006, 37(10): 1837-1840.

[3] Wen S W, Chung D D L. Effects of carbon black on the thermal, mechanical and electrical properties of pitch-matrix composites [J]. Carbon, 2004, 42(12/13): 2393-2397.

[4] Cui L M, Zhang Y, Zhang Y X, Zhang X F, Zhou W. Electrical properties and conductive mechanisms of immiscible polypropylene/novolac blends filled with carbon black [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(12): 5097-5106.

[5] Voet A, Morawaki J C. Dynamic mechanical and electrical properties of vulcanizates at elongations up to sample rupture [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1974, 47(4): 765-777.

[6] Kost J, Narkis M, Foux A. Effects of axial stretching on the resistivity of carbon black filled silicone rubber [J]. Polymer Engineering and Science, 1983, 23(10): 567-571.

[7] Kost J, Narkis M, Foux A. Resistivity behavior of carbon black filled silicone rubber in cyclic loading experiments [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29(12): 3937-3946.

[8] Kost J, Narkis M, Foux A. Quantitative model relating electrical resistance, strain, and time for carbon black loaded silicone rubber [J]. Polymer Engineering and Science, 1994, 34(21): 1628-1634.

[9] Hawhem A A, Ghani A A, Eatah A I. Effect of preextension on electrical conductivity and physicomechanical properties of butyl rubber loaded with different types of carbon black [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42(4): 1081-1085.

[10] Flandin L, Hiltner A, Baer E. Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black filled

ethylene - octane elastomer [J]. Polymer, 2001, 42(2): 827-838.

[11] Feng J Y, Chan C M. Effects of strain and temperature on the electrical properties of carbon black filled alternating copolymer of ethylene - tetrafluoroethylene composites [J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(5): 1064-1070.

[12] Grunlan J C, Bloom F L, Gerberich W W, Francis L F. Effect of dispersing aid on electrical and mechanical behavior of carbon black - filled latex [J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(16): 1523-1526.

[13] Arinobu K, Yose F B, Yoichi T, Shigeo A, Masao S. Relationship between electrical resistivity and particle dispersion state for carbon black filled poly(ethylene-co-vinyl acetate)/poly(L-lactic acid) blend [J]. Colloid and Polymer Science, 2005, 284(2): 134-141.

[14] Karasek L, Sumita M. Review characterization of dispersion state of filled and polymer-filler interactions in rubber-carbon black composites [J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(2): 281-289.

[15] 牛光良，王　同，徐恒昌，沈德言，翁诗甫. 硅烷偶联剂 γ-MPS 在钡玻璃表面单分子层覆盖的定量研究 [J]. 中华口腔医学杂志, 2006, 41(12): 759-761.
Niu Guangliang, Wang Tong, Xu Hengchang, Shen Deyan, Weng Shipu. Quantitative monomolecular coverage of barium glass by the silane coupling agent γ-MPS [J]. Chinese Journal of Stomatology, 2006, 41(12): 759-761.

[16] 沈　玺，高雅男，徐　政. 硅烷偶联剂的研究与应用 [J]. 上海生物医学工程, 2006, 27(1): 14-17.
Shen Xi, Gao Ya'nan, Xu Zheng. Research and application of silane coupling agents [J]. Shanghai Journal of Biomedical Engineering, 2006, 27(1): 14-17.

[17] 邱正松，王在明，胡红福，徐加放，于连香，秦　涛. 纳米碳酸钙抗团聚机理及分散规律实验研究 [J]. 石油学报, 2008, 29(1): 124-131.
Qiu Zhengsong, Wang Zaiming, Hu Hongfu, Xu Jiafang, Yu Lianxiang, Qin Tao. Laboratory research on the resistance to reunion mechanism and dispersed regular pattern for nanometer calcium carbonate [J]. Acta Petrolei Sinica, 2008, 29(1): 124-131.

[18] Wu S H. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening [J]. Polymer, 1985, 26(12): 1855-1863.

[19] Zhang X W, Pan Y, Zheng Q, Yi X S. Piezoresistance of conductor filled insulator composites [J]. Polymer International, 2001, 50(2): 229-236.

[20] 季小勇，李　惠，欧进萍. 不同直径炭黑环氧树脂基复合材料力电性能及其机理 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(4): 13-21.
Ji Xiaoyong, Li Hui, Ou Jinping. Electro-mechanical properties and mechanism of carbon black filled epoxy-based composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(4): 13-21.