

## Carbon 화이버-폴리머 복합체의 전기적 특성

이재연 · 최경만

포항공과대학교 재료금속공학과  
(1998년 2월 6일 접수)

### Electrical Conductivity of Carbon Fiber-Polymer Composite

Jae-Yeon Yi and Gyeong-Man Choi

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Pohang Univ. of Sci. and Tech. (POSTECH)  
(Received February 6, 1998)

#### 요 약

부도체 폴리머 매트릭스에 전기 전도성 필러인 carbon 화이버를 첨가한 복합체를 가압성형법으로 제조하였다. 전기전도도의 화이버 중횡비 의존성을 알아보기 위하여 중횡비를 4에서 10 사이에서 변화시켰다. 부도체에서 전도체로 전이가 일어나는 임계 관투전이 부피분율값은 화이버의 중횡비가 증가함에 따라서 선형적으로 감소하였다. 기존의 폴리머 매트릭스에 화이버가 무작위 하게 분포된 복합체보다 본 실험에서 제조된 폴리머 매트릭스 입자주변에 화이버가 응집되어있는 복합체의 임계 관투전이 부피분율 값이 더 작게 관찰되었다. 유효 매질 이론 식으로 전기전도도 곡선을 fitting하였을 때, 형태학적 변수( $t$ )값이 화이버의 중횡비가 증가함에 따라서 감소함을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The composites of insulating polymer filled with conducting carbon-fiber were fabricated by molding press method. To understand the fiber aspect-ratio dependence of electrical conductivity, the aspect ratio was varied from 4 to 10. The percolation thresholds of transition from the insulator to the conductor decreased as the fiber aspect ratio increased. The percolation threshold of fiber-segregated composite in this study was smaller than that of fiber-random composite shown in other study. When the electrical conductivity curves were fitted by general effective medium equation, morphological variable( $L$ ) decreased as the fiber aspect-ratio increased.

**Key words :** Conductivity, Percolation, Composite, Carbon, Polymer, Aspect-ratio, Fiber

#### 1. 서 론

전기적 전도성이 뛰어난 폴리머는 전자 장비에서의 전자기 차폐(electromagnetic shielding), 정전기 방출, thermistor, 압력 감지 센서, 폴리머 기초 배터리의 전극과 고전압 케이블의 intermediate layer 등의 많은 응용성을 가진다.<sup>1-4</sup>

폴리머를 전기적 전도성을 띠게 만드는 근본적인 방법에는 다음과 같은 것이 있다. (a) 전자적인 전도체의 폴리머를 합성하는 것, (b) 특정 유기금속 화합물을 열적으로 분해하여 폴리머 내에 금속 입자를 혼합시키는 방법, (c) 금속을 주입(implantation) 시키는 방법, (d) 금속, carbon black, 전자적인 전도체의 폴리머, charge transfer salts 등의 전도성 필러와 폴리머를 혼합하는

것 등이 있다.<sup>3)</sup>

부도체 폴리머와 전도체 필러의 복합체의 전기전도도는 부피분율이 증가함에 따라 연속적으로 변하지 않고, 필러의 부피분율이 증가함에 따라 폴리머 매트릭스 내에 필러의 연속적인 연결이 형성되어 임계 관투전이 부피분율이라고 불리는 부피분율에서 복합체의 전기저항 값이 부도체 영역( $>10^{10} \Omega\text{cm}$ )으로부터 반도체 영역이나 도체 영역( $<10^5 \Omega\text{cm}$ )으로 급격히 감소하게 되는 관투전이 현상을 보인다.<sup>3,5)</sup>

화이버 형태의 전도성 필러를 첨가한 복합체에서 임계 관투전이 부피분율은 액체 상태의 폴리프로필렌 매트릭스에 알루미늄 flake를 무작위 하게 분포시킨 복합체의 경우에 (중횡비)-2에 비례한다고 보고되고 있다.<sup>6)</sup> 본 연구에서는 중횡비가 다른 carbon 화이버와 폴리머

를 혼합하여 전기전도성 폴리머 복합체를 제조하였다. 화이버의 중량비 변화에 따른 복합체의 전기전도도를 측정하여 임계 관투전이 부피분율의 변화를 관찰하였고, 중량비와 임계 관투전이 부피분율의 관계를 구하였다. 또한, 전기전도도 곡선을 유효 매질 이론식으로 fitting하여, 이론식에 나타난 형태학적 변수를 구하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 출발 물질은 다음과 같다. 복합체의 매트릭스로 구형 폴리머(아크릴계 열가소성 수지, struers resin No.3) 입자(평균 입자크기 :  $103.4 \pm 34.8 \mu\text{m}$ )를 사용하였고, 필러로는 직경이  $8 \mu\text{m}$ 인 carbon 화이버(Toray Co., Japan)를 사용하여 복합체를 제조하였다. 중량비에 따른 임계 관투전이 부피분율의 값을 예측하고자 복합체 제조 이전에 중량비를 조절하는 작업이 선행되었다. 중량비를 4~10의 범위에서 변화시키기 위해 회전하는 마그네틱바를 이용하여 화이버를 분쇄하고 거름체(sieve)를 이용하여 각각의 중량비에 해당하는 크기로 분류한 뒤, 광학현미경으로 1000~1500개의 화이버에 대하여 길이를 측정하고 분포도를 작성하여 평균 중량비와 표준편차를 구하였다.

화이버의 조성범위를 10 vol.% 이내에서 변화시키면서 각각의 조성에 대하여 혼합분말의 질량이 10 g이 되도록 칭량한 후, 폴리에틸렌 통에 넣고 12시간 동안 회전시키는 건식혼합을 행하여 폴리머 분말과 필러를 혼합하였다. 복합체의 두께가 4 mm 정도가 되도록 혼합분말을 압축몰더(Struers prontopress-2)에 넣고 180 °C의 온도에서 14 MPa의 압력을 30분 동안 가하여 지름 30 mm의 디스크 형태로 복합체 시편을 제조하였다.

복합체의 이론적 밀도는 혼합법칙(rule of mixture)으로부터 다음과 같이 정의하였다.

$$d_{\text{theo}} = d_f V_f + d_p V_p \quad (1)$$

여기서  $d$ 는 밀도,  $V$ 는 부피분율, 아래첨자  $f$ ,  $p$ 는 각각 화이버와 폴리머를 나타낸다.

시편과 필러의 미세구조를 관찰함에 있어서, 마그네틱바로 분쇄된 carbon 화이버나 복합체의 마모면은 고 배율의 분해능을 요구하지 않으므로, 광학현미경을 이용하여 관찰하였고, 시편의 파단면은 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy, Hitachi, Model No. S-570)을 이용하여 관찰하였다.

복합체의 전기전도도를 측정하기 위하여, 가압성형법으로 제조한 디스크 형태의 시편을 다이아몬드 절삭기(saw)를 이용하여 한 번의 길이가 5 mm 정도 되도록

정사각형 모양으로 자른 후, 시편의 양면을 연마지(SiC, #1200)로 연마하고, 초음파 세척기로 세척하여 표면을 매끄럽게 만든 뒤 전극처리를 행하였다. 전극처리는 상온에서 전기 저항을 측정할 때 사용되는 Ag 전극(Ag paste, Dupont No. 4922)에 아세톤을 섞어 붓을 이용하여 시편의 양단에 얇게 바르고 상온에서 건조시킨 후, 분당 3°C의 승온 속도로 100°C에서 1시간 열처리한 후 서서히 냉각시켰다

전극 처리한 복합체에서 전극이 입혀진 면과 Ag 전선을 연결한 뒤, 상온에서 High Voltage Source/Measure Unit(Keithley, Model 237)을 사용한 직류 2단자 법으로 복합체의 전기저항을 측정하였다. 측정시 전기 저항의 값이 클 경우에는 높은 전압범위(-1000 V~+1000 V)에서, 복합체의 전기저항 값이 작을 경우에는 낮은 전압범위(-1V~+1 V)에서 10개의 점을 선택하여 전압을 1초간 걸어준 뒤 전류를 측정함으로써 직류저항을 측정하였다. 이때, 시편의 전극이 입혀진 면과 Ag wire의 접촉이 좋도록 유지하기 위하여 wire 양단을 스프링의 압력으로 지지해 주었다. 측정된 전압범위 내에서 전류-전압 특성이 직선을 나타내었으므로 시편과 Ag 전극이 ohmic contact을 이루고 있다고 가정하였다.

측정된 전기전도도를 이론적 모델인 유효매질 이론<sup>6)</sup>(General Effective Medium Theory)을 이용한 식으로 fitting하여 이론식의 형태학적 변수들( $V_{\text{eff}}$ ,  $t$ )을 구하였다. 유효매질 이론식은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{(1 - V_{\text{eff}})(\sigma_p^{1/t} - \sigma_c^{1/t})}{\sigma_p^{1/t} + \left(\frac{1 - V_{\text{eff}}}{V_{\text{eff}}}\right)\sigma_c^{1/t}} + \frac{V_{\text{eff}}(\sigma_f^{1/t} - \sigma_c^{1/t})}{\sigma_f^{1/t} + \left(\frac{1 - V_{\text{eff}}}{V_{\text{eff}}}\right)\sigma_c^{1/t}} = 0 \quad (2)$$

여기서  $\sigma$ ,  $V$ 는 각각 전기전도도, 부피분율, 아래첨자  $f$ ,  $p$ 는 각각 화이버와 폴리머를 나타내며,  $V_{\text{eff}}$ 는 임계 관투전이 부피분율이며,  $t$ 는 GEM식의 형태학적 변수이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 미세구조

폴리머 입자의 밀도는 측정 결과  $1.19 \text{ g/cm}^3$ 를 얻을 수 있었고, carbon 화이버의 밀도<sup>7)</sup>는  $1.86 \text{ g/cm}^3$ 이다. 첨가된 화이버의 부피분율이 3에서 9%로 증가하여도 상대밀도는 이론밀도 대비 약 98%로 거의 일정한 값을 보이는데, 이는 폴리머와 carbon 화이버의 밀도가 큰 차이를 보이지 않으며, 첨가된 화이버의 부피분율이 크지 않아서 가압성형시 폴리머의 형태가 변화하면서 복합체가 형성되는 치밀화를 방해하지 않기 때문이라고 생각되어진다.

Fig. 1은 중횡비를 변화시키기 위하여 마그네틱바로 분쇄한 화이버를 물이나 알코올에 분산시킨 뒤, 관찰을 용이하게 하기 위하여 소량을 취하여 말린 후 carbon 화이버의 모양을 각각의 중횡비에 대하여 측정한 것을 나타낸 것이고, Fig. 2는 Fig. 1에 나타난 화이버를 광학현미경을 이용하여 1000~1500개의 길이를 측정 한 후, 이들의 분포도를 작성한 것이다. 각각의 분포도로부터 평균 중횡비와 표준편차를 구해보면,  $4.0(\pm 2.1)$ ,  $6.9(\pm 3.2)$ ,  $8.9(\pm 4.9)$ ,  $10.3(\pm 6.1)$ 임을 알 수 있다. 그림에서 평균 중횡비가 증가할수록 표준편차가 커지는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 화이버의 중횡비가 6.9인 carbon 화이버-폴리머 복합체를 연마지(SiC #1000, 1200, 1500)로부터 1, 0.3, 0.05  $\mu\text{m}$  크기 단계의 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 분말을 사용하여 polishing한 후 마모면을 광학현미경으로 관찰

한 미세구조이다. 밝게 나타난 부분이 carbon 화이버이고 어둡게 보이는 부분이 폴리머 매트릭스이다. carbon 화이버의 부피분율이 7.8 vol% 일 때(Fig. 3(e)), 일부분에 대하여 폴리머 입자라고 생각되는 대략적인 모양을 구형의 점선으로 표현하였다. 그림에서 보이는 것처럼 carbon 화이버는 폴리머 입자를 관통하거나 침투하지 않고 폴리머의 경계부분에 위치한다. 화이버가 복합체내에서 일정방향으로 배열되지 않고, 폴리머 입자를 둘러싼 상태로 3차원적으로 방향성 없이 배열되어 있어서 마모면에 나타난 화이버의 모양은 서로 틀리게 된다. 전기전도도로부터 계산된 임계 관투전이 부피분율은 화이버의 중횡비가 6.9인 복합체일 때 3.65 vol%인데, 마모면 관찰만으로는 carbon 화이버의 3차원적인 연결상태를 정확히 알 수 없었기 때문에 주사전자 현미경으로 복합체의 파단면을 관찰하였다.

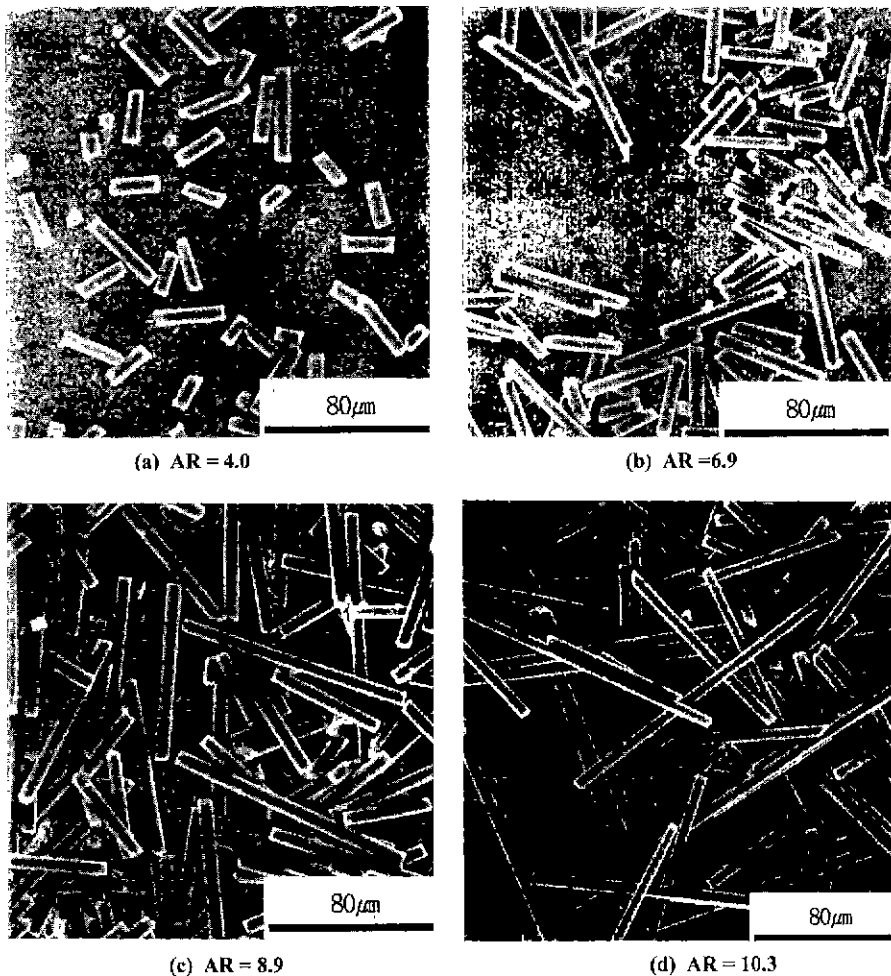


Fig. 1. Optical microscopic picture of crushed carbon fiber with the aspect ratio of 4.0~10.3.

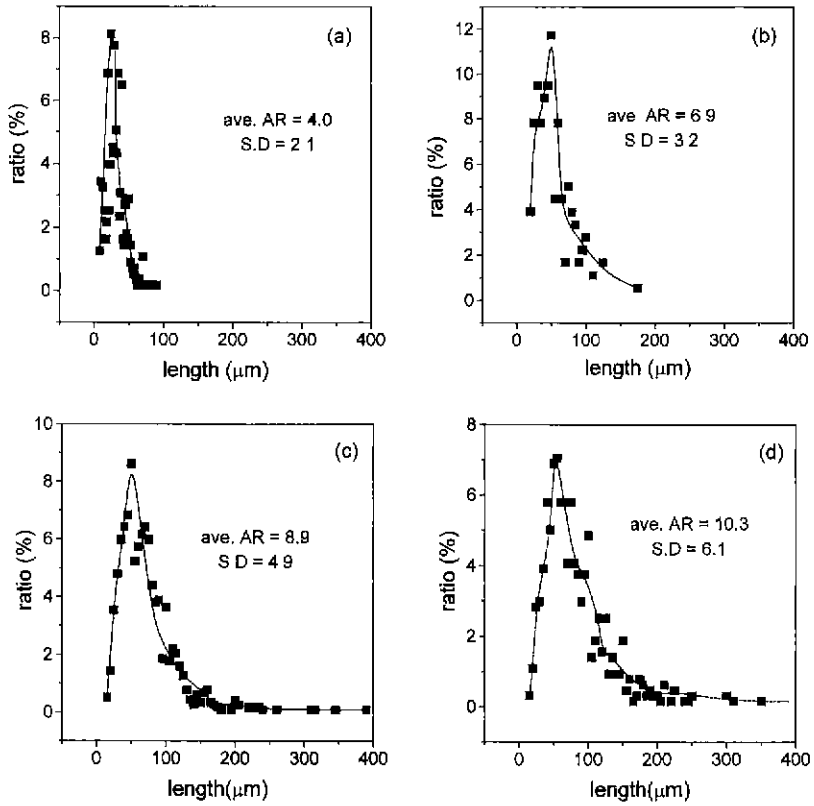


Fig. 2. The size distribution of carbon fiber for (a) AR=4.0 (b) 6.9 (c) 8.9 and (d) 10.3.

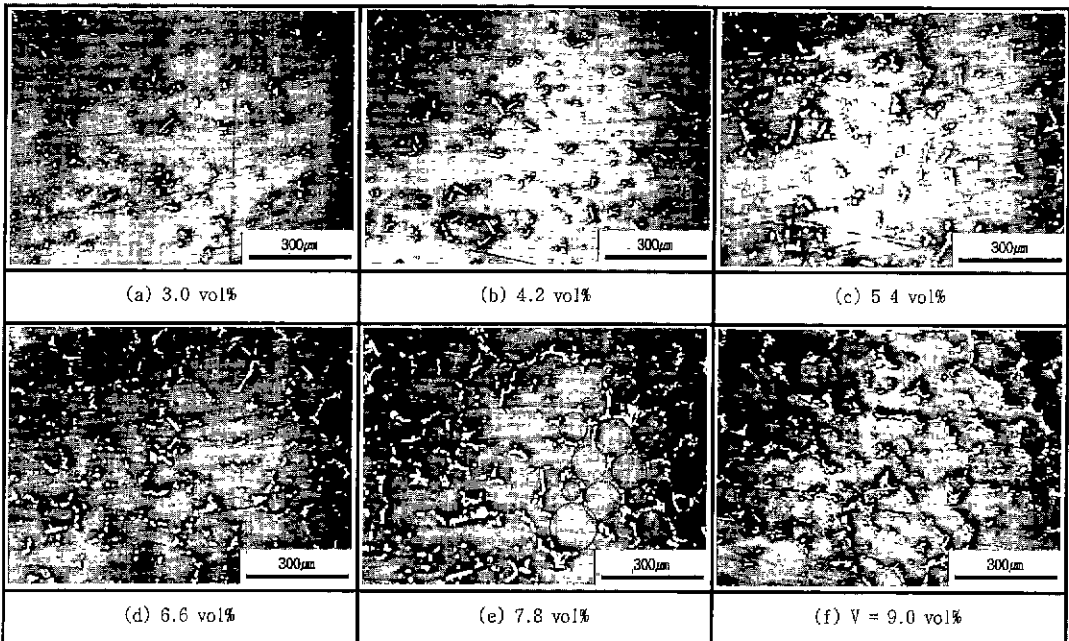


Fig. 3. Optical micrograph of polished surfaces of carbon fiber-polymer composites for various carbon fiber contents with fiber AR=6.9.

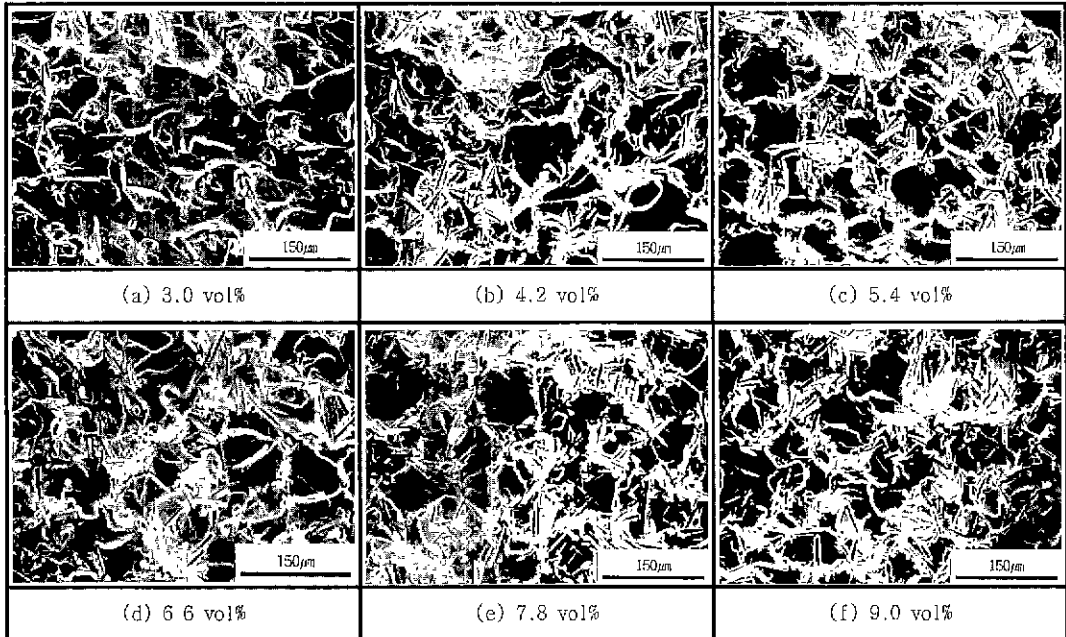


Fig. 4. SEM micrograph of fractured surfaces of carbon fiber-polymer composites for various carbon fiber contents with fiber AR=6.9.

Fig. 4는 carbon 화이버 폴리머 복합체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조이다. 첨가된 화이버의 부피분율이 증가함에 따라서 화이버의 연결상대가 증가하지만, 화이버의 부피분율이 4.2 vol.%(Fig. 4(b)) 이상일 때, 화이버들의 3차원적인 연결이 형성된 것은 사진상으로 명확히 관찰할 수 없었다. 사진에서 밖으로 보이는 화이버는 폴리머 입자를 둘러싸고 있던 화이버들이 파단(fracturing)시 폴리머 입자와 분리되면서 드러난 것으로 생각되어진다. 복합체 표면에는 화이버가 존재하다가 폴리머 입자와 함께 분리되어 빠져나간 화이버의 구멍들도 관찰되고 있다.

### 3.2. 전기전도도

전극처리한 복합체의 전기저항을 직류 2단자 법으로 측정하고 비저항(resistivity)과 전기저항(resistance)의 다음과 같은 관계식으로부터 전기전도도 값을 계산하였다.

$$\sigma^{-1} = \rho = \frac{A}{l} R \quad (3)$$

여기서  $\sigma$ 는 전기전도도,  $\rho$ 는 비저항, A는 시편의 단면적, l는 시편의 두께, 그리고 R은 전기저항을 나타낸다.

Fig. 5는 복합체의 전기전도도를 부피분율과 중횡비에 대해서 나타낸 것이다. 각각의 symbol은 중횡비에

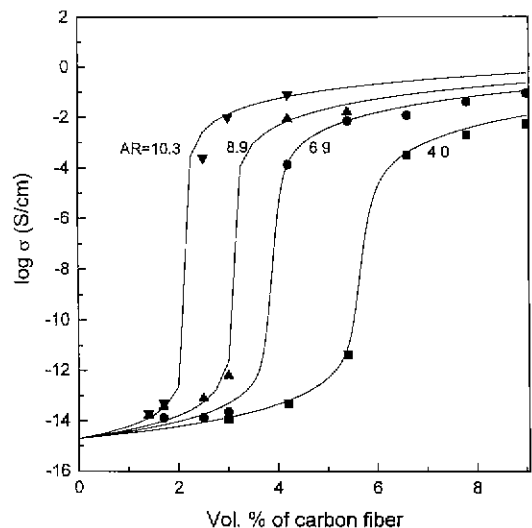


Fig. 5. The electrical conductivity of carbon fiber-polymer composites with various aspect ratio (numbers on the graph) as a function of carbon volume percent.

다른 전기전도도 값을 나타낸다. 폴리머의 전기전도도<sup>8)</sup>는  $10^{-17} \sim 10^{-16} (\Omega \text{cm})^{-1}$ 의 값을 보이고, carbon 화이버의 전기전도도<sup>9)</sup>는 제조시 열처리 온도에 따라서 여러범위의 값을 보이는데, 유효매질 이론식의 fitting결과 폴리

머와 carbon 화이버의 전기전도도는 각각  $2 \times 10^{-15}$ 와  $70(\Omega\text{cm})^{-1}$ 이 얻어졌으며, 유효매질 이론식에 의한 fitting으로부터 얻어지는  $t$ 와  $V_{\text{eff}}$ 의 값을 Table 1에 종합하였다. carbon 화이버의 전기전도도를 실제로 측정해 본 결과  $93(\Omega\text{cm})^{-1}$  정도를 얻을 수 있었다. 화이버와 폴리머의 전기전도도 차이가 크므로, 관투현상이 뚜렷하게 관찰되고 있으며, 화이버의 종횡비가 감소할수록 유효매질 이론의 형태학적 변수( $t$ )값이 증가하며, 전기전도도 곡선의 변화양상이 완만해 지는 것을 볼 수 있다. 전기전도도 곡선에서 carbon 화이버와 폴리머의 전기전도도의 중간 값이라 생각되는 전기전도도가  $10^{-8}$ 인 지점을 임계 관투전이 부피분율로 가정하였을 때, 각각의 종횡비의 복합체에 대하여 임계 관투전이 부피분율값은 결정할 수 있고, 이 값은 종횡비가 증가할수록 감소하고 있다. 전기전도도가  $10^{-8}$ 인 지점의 부피분율로 정의된 임계 부피분율 값과 유효매질 이론식으로부터 얻어지는  $V_{\text{eff}}$ 가 거의 같은 값을 나타내고 있다.

임계 관투전이 부피분율과 종횡비와의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 종횡비와 임계 관투전이 부피분율과의 관계는 선형적인 반비례관계가 성립함을 알 수 있다. Fig. 6에서 최소자승법(least square method)으로 fitting하여 얻은 관계식은 다음과 같다.

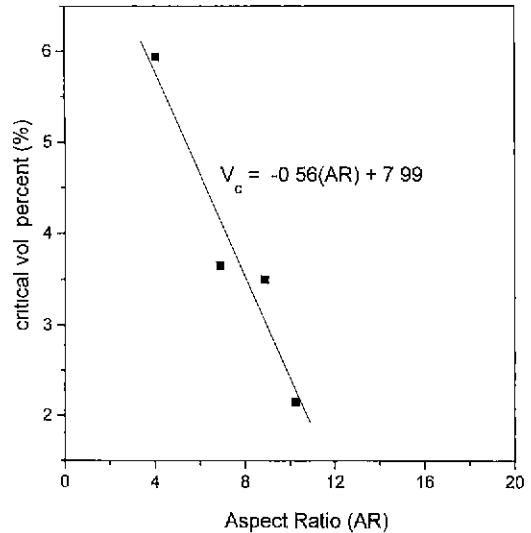
$$V_c(\%) = -0.56(\text{AR}) + 7.99 \quad (4)$$

Bigg<sup>10)</sup>의 실험결과에 의하면 알루미늄 flake와 폴리프로필렌의 복합체에서 임계 관투전이 부피분율과 종횡비의 관계는  $V_c \propto (\text{AR})^{-2}$ 을 나타내며, 이것은 부피분율과 종횡비의 log-log plot상에서 선형적인 반비례 관계를 나타낸다. 알루미늄 flake의 종횡비가 10.3일 때, 임계 관투전이 부피분율 값이 9.7 vol%로 나타난다.

또한, excluded volume<sup>11)</sup> 개념으로부터 컴퓨터 모사를 이용하여 구한 관계식<sup>12,13)</sup>도  $V_c \propto (\text{AR})^{-1}$ 로 주어진다. 그러나 식 (4)의 관계식을 보면 본 실험에서 제조된 복합체의 임계 관투전이 부피분율과 종횡비가 컴퓨터 모사나 Bigg의 실험결과와 달리 선형적인 반비례 관계를 보이고 있다. 이러한 이유는 필러와 폴리머 매트릭

**Table 1.** The Morphological Variables of  $t$  and  $V_{\text{eff}}$  for Carbon Fiber-polymer Composites. The Electrical Conductivities of Polymer and Carbon Fiber are  $2 \times 10^{-15}$  and  $70 \text{ S/cm}$ , Respectively

	Carbon fiber-polymer composites			
	AR=4.0	AR=6.9	AR=8.9	AR=10.3
$V_{\text{eff}}(\%)$	5.68	3.9	3.1	2.15
$t$	2.6	2.2	2.05	1.8



**Fig. 6.** The aspect ratio dependence of the percolation threshold volume percent ( $V_c$ ).

스 사이의 기하학적 관계에 있다고 생각되어진다. Bigg의 시편제조 조건이 액체 상태의 폴리프로필렌에 알루미늄 flake를 넣고 3차원적으로 무작위(random)하게 분산시킨 것이며, 컴퓨터 모사에서는 모사된 디스크나 막대형태의 필러들이 매트릭스와는 아무런 제약 없이 무작위하게 분포할 수 있으므로, 화이버가 전체 복합체내에 위치할 수 있게 되어 임계 부피분율과 종횡비 사이에는 log-log plot상에서 선형적인 관계를 보인다. 그러나, 본 실험에서 제조된 carbon 화이버-폴리머 복합체의 미세구조는 Fig. 3과 4에 보이는 것처럼, 화이버가 폴리머를 침투하지 않고, 둘러싸는 형태로 복합체가 형성되고 화이버가 폴리머의 경계 부분에만 존재하기 때문에 carbon 화이버가 복합체 내부에서 존재할 수 있는 영역이 3차원적으로 무작위하게 배열되어 있는 경우보다 줄어들어 폴리머와 carbon 화이버가 지역적으로 분리되어 존재하는 미세구조를 나타내게 된다. 그러므로, 3차원적으로 무작위한 경우보다 더 적은 부피분율로 복합체 내에서 화이버들의 연결을 형성할 수 있게 되고 식 (4)에 나타난 것과 같은 선형적인 반비례 관계를 보인다고 생각되어진다. 화이버가 분리되어 존재하는 복합체에서 화이버의 종횡비가 10.3일 때 임계 관투전이 부피분율값은 2.2 vol%로 화이버가 3차원적으로 무작위하게 분포된 복합체( $V_c=9.7 \text{ vol}\%$ )보다 전도성 폴리머 복합체를 형성하기 위해 필요한 필러의 양이 줄어들게 된다.

또한, 부피분율과 화이버 종횡비의 관계식을 기준에 많이 연구가 되었던 구형의 전도성 필러를 첨가한 폴리

머 복합체의 입자 크기비와 임계 관투전이 부피분율간의 관계<sup>14)</sup>에 적용하여 볼 수 있다. 구형의 필러를 첨가한 경우 종횡비가 1이므로, 이때 임계 관투전이 부피분율은 식 (4)로부터 7.4 vol%를 얻을 수 있다. 출발 물질인 폴리머의 평균 입자크기는 광학현미경 사진으로부터 103  $\mu\text{m}$ 로 측정되었고, 화이버의 직경이 8  $\mu\text{m}$ 이므로 종횡비가 1인 경우에는 반지름이 4  $\mu\text{m}$ 인 구형입자라고 가정할 수 있으므로, primary 매트릭스 입자와 분산입자의 크기비(Rp/Rm)가 대략 13이다. Kusy<sup>14)</sup>의 구형 필러-폴리머 복합체의 모델에 의하면 primary 입자와 분산입자의 크기비가 12일 때  $V_c$ 가 10 vol%이고 크기비가 16일 때 7 vol%로 나타나고 있고, 이는 식 (4)로부터 종횡비가 1인 경우를 계산한 결과와 거의 일치하고 있다. 즉 종횡비가 1인 경우 본 실험에서의 매트릭스 입자난 분산입자를 크기비가 13인 구형으로 가정할 수 있고, 이때의 입자크기비(=13)에 따른 임계 관투전이 부피분율(7 vol%)이 다른 연구와도 유사한 결과를 나타낸다고 할 수 있다. 또 종횡비는 증가시키면서 매트릭스 입자에 대한 필러의 크기를 감소시켜  $V_c$ 를 낮추는 것보다 훨씬 쉽게  $V_c$ 를 낮출 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 화이버의 종횡비와 부피분율을 변화시킨 전기전도성 필러-폴리머 복합체를 제조하고 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Carbon 화이버를 필러로 첨가한 폴리머 복합체의 경우에는 화이버의 종횡비가 증가함에 따라서 임계 관투전이 부피분율 값이 선형적으로 감소하였다.
2. 고체 상태의 폴리머 입자를 화이버가 둘러싸면서 복합체를 형성하는 경우에, 액체 상태의 폴리머에 화이버를 무작위 하게 첨가한 복합체 보다 더 적은 필러의 양으로 전도성 복합체를 제조할 수 있다.
3. Carbon 화이버의 종횡비와 임계 관투전이 부피분율의 관계식은  $V_c(\%) = -0.56(AR) + 7.99$ 로 나타난다.
4. Carbon 화이버-폴리머 복합체의 전기전도도 곡선의 유효매질 이론식 fitting에서 구한 t값은 종횡비가 증가함에 따라서 감소한다.

#### 감사의 글

이 연구는 1997년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과임.

#### REFERENCES

1. K. Wenderoth and J. Petermann, "Synergism on Electromagnetic Inductance(EMI)-Shielding in Metal- and Ferroelectric Particle Filled Polymers, *Polymer Composites*," **10**(1), 52-56 (1989).
2. Bing-Lin Lee, "Electrically Conductive Polymer Composites and Blends," *Poly. Eng & Sci*, **32**(2), 36-42 (1992).
3. Alicia Larena and Gabriel Pinto, "Electroconductive Nylon 6 and Copper Composites," *Polymer Composites*, **16**(6), 536-541 (1995).
4. Shoko Yoshikawa, Toshitaka Ota and Robert Newnham, "Piezoresistivity in Polymer-Ceramic Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 263-67 (1990).
5. G.R. Ruschau, S. Yoshikawa and R. E. Newnman, "Resistivity of Conductive Composites," *J. Appl. Phys.*, **72**(3), 953-59 (1992).
6. D.S. Mclachlan, M. Blaszkiewicz and R.E. Newnham, "Electrical Resistivity of Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2187-2203 (1990).
7. E.D. Sichel, "Carbon Black-Polymer Composites," M. Dekker, 1982.
8. E.H. Immergut, "Polymer Handbook, 3rd ed.," pp. V5-V7, John Wiley & Sons Inc., 1989.
9. W. Watt and B.V. Perov, "Strong Fibers," pp. 263, Elsevier Science Publishers B.V., 1995.
10. Donald M. Bigg, "Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Metal Fiber-Filled Polymer Composites," *Poly. Eng. & Sci.*, **19**(16), 1188-92 (1979).
11. I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander and N. Wagner, "Excluded Volume and its Relation to the Onset of Percolation," *Phys. Rev. B* **30**(7), 3933-3943 (1984).
12. A.C.R. Bug and S.A. Safran, "Continuum Percolation of Permeable Object," *Phys. Rev. B* **33**(7), 4716 (1986).
13. E. Charlaix, E. Guyon and N. River, "A Criterion for Percolation Threshold in Random Array of Plates." *Solid State Commu.*, **50**(1), 999-1002 (1984).
14. R. P. Kusy. "Influence of Particle Size Ratio on the Continuity of Aggregates." *J. Appl. Phys.*, **48**(12), 5301-5 (1977).