

액상 에폭시 수지와 마이크로/나노 하이브리드 실리카 혼합물의 점도 예측

황광춘 · 이충희* · 이종근*[†]

코오롱 인더스트리(주) 기능소재연구팀, *금오공과대학교 고분자공학과

Prediction of Viscosity in Liquid Epoxy Resin Mixed with Micro/Nano Hybrid Silica

Guang Chun Huang, Chung Hee Lee* and Jong Keun Lee*[†]

Performance Materials Team/R&D Center, KOLON Industries, Inc., Incheon 404-815, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
1 Yangho Dong, Gumi City, Gyungbuk 730-701, Korea

(2010년 11월 23일 접수 : 2011년 1월 3일 최종수정 : 2011년 1월 3일 채택)

Abstract The relative viscosity was measured at different filler loadings for a cycloaliphatic epoxy resin and hexahydro-4-methylphthalic anhydride hardener system filled with micro/nano hybrid silica. Various empirical models were fitted to the experimental data and a fitting parameter such as critical filler fractions (ϕ_{max}) was estimated. Among the models, the Zhang-Evans model gave the best fit to the viscosity data. For all the silica loadings used, \ln (relative viscosity) varied linearly with filler loadings. Using the Zhang-Evans model and the linearity characteristics of the viscosity change, simple methods to predict the relative viscosity below ϕ_{max} are presented in this work. The predicted viscosity values from the two methods at hybrid silica fractions of $\phi = 0.086$ and 0.1506 were confirmed for a micro:nano = 1:1 hybrid filler. As a result, the difference between measured and predicted values was less than 11%, indicating that the proposed predicting methods are in good agreement with the experiment.

Key words viscosity prediction, micro/nano hybrid silica, Zhang-Evans model, liquid epoxy.

1. 서 론

대부분의 고분자 복합소재는 액체나 용융 상태의 고분자 물질에 무기필러가 분산된 상태에서 가공한다. 이때 점도는 가공성과 밀접한 관계가 있으며, 제조 후의 물성도 액체 상태에서의 점도가 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 따라서 필러가 분산된 액체 상태에서 점도의 변화를 이해하고 이를 예측하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 딱딱한 구형 입자가 분산된 액상의 복합시료에 대하여 입자의 체적분율(ϕ)에 따른 점도 변화를 최초로 Einstein이 다음의 식으로 제안하였다.²⁾

$$\eta_r = \frac{\eta_{comp}}{\eta_{binder}} = 1 + k_E \phi \quad (1)$$

여기서 η_r 은 상대점도(relative viscosity)이며 복합시료의 점도(η_{comp})를 순수한 바인더의 점도(η_{binder})로 나눈 것이다. 그리고 k_E 는 분산 또는 희석상수로 딱딱한 구형입자의 경우

그 값은 2.5이다.

그 외에도 복합시료에 대한 상대점도와 필러의 함량사이의 관계를 설명하는 많은 모델들이 개발되었다. 그 중 임계필러체적분율(ϕ_{max})을 유기바인더시스템에 도입하여 점도의 변화를 연구한 많은 모델 중 대표적인 것을 다음에 나타내었다.

$$\text{Krieger-Dougherty 모델}^3) \eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-k_E \phi_{max}} \quad (2)$$

$$\text{Quemada 모델}^4) : \eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-2} \quad (3)$$

$$\text{Eilers 모델}^5) : \eta_r = \left(1 + \frac{1.25 \phi \phi_{max}}{\phi_{max} - \phi}\right)^2 \quad (4)$$

$$\text{Mooney 모델}^6) : \eta_r = \exp\left(\frac{2.5 \phi \phi_{max}}{\phi_{max} - \phi}\right) \quad (5)$$

$$\text{Chong 모델}^7) : \eta_r = \left(\frac{\phi_{max} - 0.25 \phi}{\phi_{max} - \phi}\right)^2 \quad (6)$$

$$\text{Zhang-Evans 모델}^8) : \eta_r = \left(\frac{\phi_{max} - C \phi}{\phi_{max} - \phi}\right)^2 \quad (7)$$

여기서 C는 자유상수임.

[†]Corresponding author

E-Mail : jklee@kumoh.ac.kr (J. K. Lee)

최근에는 필러를 하이브리드 형태로 첨가시켜 단일종 필러의 장점을 발휘하고 단점을 보완하여 복합소재의 특성을 향상시키는 연구가 많이 수행되고 있다.⁹⁻¹⁴⁾ 이러한 연구들을 살펴보면, 나노 실리카와 탄소 단섬유로 하이브리드된 필러를 첨가하였을 때 단일종의 필러를 사용한 것과 비교하여 내스크래치성이 증가하고 표면 거칠기가 감소하는 특성을 보였다.⁹⁾ 또한 나노 산화알루미늄과 나노 질화규소를 탄소섬유 강화 페놀 수지에 첨가한 경우 나노 입자로 인하여 탄소섬유와 수지의 접착력이 향상되었으며 나아가서 기계적 성능이 향상되었고 표면 구조도 더 치밀해졌다고 보고하였다.¹⁰⁾ 나노 입자와 마이크로 입자를 혼합한 연구로는 치아용 수지에 나노 실리카(40 nm)에 Ba-F-Al-B-Si-유리(< 1 μm)를 첨가하여 장시간 용매에 담아 놓은 상태에서도 탄성율의 변화가 거의 없음을 보여 주었다.¹¹⁾ 그리고 UV코팅의 경도와 내마모성 및 내스크래치 성능을 증가시키기 위하여 나노 실리카/마이크로 강옥(corundum)을 첨가한 연구도 있다.¹²⁾ 나노 산화알루미늄/마이크로 산화알루미늄/다층탄소나노튜브(MWCNT) 필러를 사용하였을 때 2 종류의 필러만 첨가한 경우보다 재료의 열전도성을 증가시키는데 좋은 결과를 보여 주었다.¹³⁾

Al₂O₃-TiC복합분말과 Al₂O₃ 단섬유를 강화재로 사용한 하이브리드 금속기지 복합재료에서 경도, 강도 및 내마모 특성을 향상시킨 연구도 있다.¹⁴⁾

이와 같이 최근 필러를 한 종류 이상 첨가하여 우수한 물성을 얻기 위한 연구가 많이 진행되고 있음에도 불구하고 지금까지는 단일 필러를 분산시킨 혼합물의 점도 변화에 대한 연구가 대부분이고,¹⁵⁻¹⁷⁾ 2 종류 또는 그 이상의 필러를 동시에 첨가한 복합재료의 점도 변화에 대해서는 연구된 바 없다. 본 연구에서는 구형의 마이크로 사이즈와 나노 사이즈의 실리카를 단일로 에폭시/산무수물 계에 첨가하여 점도의 변화 양상을 조사하였고, 마이크로와 나노 사이즈의 실리카를 동시에 첨가한 경우에 대한 점도 변화를 조사하였다. 그리고 단일종 필러의 점도 변화로부터 하이브리드된 필러시스템에서의 점도 변화 경향을 예측하는 방법에 대하여 연구하였으며 그 모델을 제시하였고 실험을 통하여 이를 입증하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 고리지방족 에폭시 수지(Cycloaliphatic epoxy, Sigma-Aldrich Co., USA)와 hexahydro-4-methylphthalic anhydride (HMPA, Sigma-Aldrich Co., USA) 경화제를 사용하였다. 마이크로 사이즈의 실리카와 나노 사이즈의 실리카를 필러로 사용하였으며 마이크로 실리카(ss-0020, 한국반도체소재)는 직경이 2 μm이고 비표면적(specific surface area)이 6 m²/g인 구형실리카이다. 그리고 나노 실

리카(AEROSIL-R972, Degussa, Germany)는 평균직경이 16 nm이며 비표면적이 110 ± 20 m²/g, tapped density가 약 50 g/l이며, 친수성 표면을 dimethyldichlorosilane 처리하여 소수성화한 것이다. 본 연구에서 소수성화된 나노실리카를 사용한 것은 실리카 표면의 화학적 작용에 의한 점도의 변화를 배제하기 위한 것이다.

점도 측정을 위한 시료는 에폭시 수지와 산무수물 경화제를 100:70의 무게비로 혼합한 후 실리카를 첨가하여 30분간 기계적으로 교반하여 제조하였다. 그 후 상온에서 진공오븐으로 10분간 기포를 제거하고 다시 기계적 교반을 10분간 더 실시하였다. 수지의 점도 측정은 Brookfield Viscometer (LVDV+, Brookfield, USA)를 사용하였으며 small sample adapter에 10 ml의 시료를 넣어 30°C 에서 점도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단일종 실리카의 함량에 따른 점도변화

본 연구에서는 하이브리드 필러형 즉 마이크로 실리카와 나노 실리카를 동시에 에폭시 수지/산무수물계에 첨가한 경우에 대한 점도 변화를 조사하기 전에, 단일 실리카(나노, 마이크로)를 첨가하였을 때 점도를 측정하였다. Fig. 1은 마이크로 실리카와 나노 실리카 함량(체적분율)에 따른 상대점도(η_r)의 상승 거동을 나타낸 것이다. 이 그림을 보면 마이크로 실리카의 경우 실리카의 체적분율이 0.18까지 상대점도가 약 10까지 서서히 상승하다가 0.26로 증가하였을 때 약 40까지 크게 증가하였다. 그러나 나노 실리카의 경우는 실리카 분율 0.06 까지 상대점도가 약 10까지 서서히 증가하다가 그 후 0.08에서 약 38, 그리고 0.10에서 약 80 이상으로 크게 증가하였다. 따라서 나노 입자를 첨가하였을 때가 마이크로 입자에 비해 낮은 입자

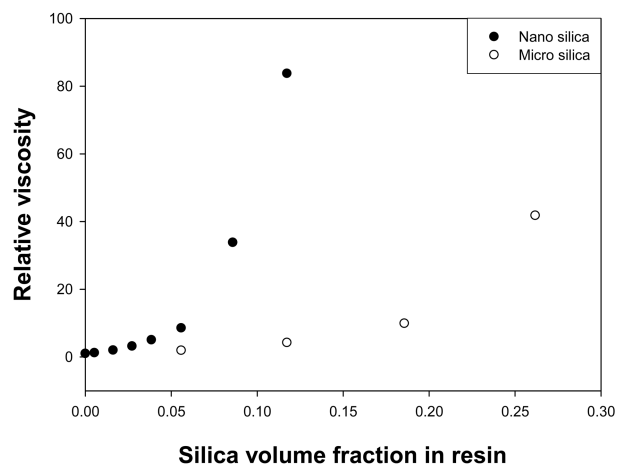


Fig. 1. Relative viscosity vs. filler content in resin for micro- and nano-silica.

함량에서 점도가 훨씬 급격하고 크게 상승하였다. 나노 실리카에서 관찰되는 이와 같은 급격한 점도의 상승은 나노 입자의 경우 입자의 총 표면적이 마이크로 사이즈일 때 보다 훨씬 커져서 수지와와의 접촉면적이 커지며, 동시에 입자간의 거리도 가까워져 수지내에서 입자간의 상호작용이 더욱 크게 발생되기 때문이다.¹⁸⁾ 나노 알루미늄 입자의 경우도 이와 같은 나노 입자에서 점도가 크게 증가하는 것을 관찰한 바 있다.¹⁵⁾

본 연구에서는 앞서 제시한 식(2)~(7)을 Fig. 1의 마이크로 및 나노 입자에 의한 상대점도 데이터에 fitting하여 얻어진 임계체적분율(ϕ_{max})과 fit stability index (R^2)값을 Table 1에 나타내었다. 또한 Fig. 2에는 마이크로 및 나노 입자 각각에 대하여 적용한 6가지 모델 중에 R^2 값이 모두 0.94이상으로 실험데이터에 잘 맞는 Quemada 모델 (식(3))과 Chong 모델 (식(6)) 그리고 Zhang-Evans 모델 (식(7))을 실험 데이터와 함께 나타내었다. 이 결과를 보면 마이크로와 나노 입자 모두에 대하여 Quemada 모델과 Chong 모델의 경우는 실험 데이터에 다소 벗어나며 특히 나노입자의 경우 더욱 크게 벗어났다. 그러나 Zhang-Evans 모델의 경우는 마이크로 실리카와 나노 실리카 모두에 대하여 R^2 값이 0.99 이상으로 매우 잘 맞았다. 또한 Table 1의 임계체적분율(ϕ_{max})을 보면 적용한 모델에 따라 차이가 나지만 마이크로 실리카는 0.26~0.35, 나노실리카는 0.11~0.14로 얻어졌다. 마이크로 실리카인 경우 Hanemann의 연구¹⁵⁻¹⁶⁾를 보면 불포화폴리에스테르에 알루미늄 필러를 첨가하였을 때 입자의 크기가 700 nm에서 155 nm로 감소하면서 R^2 값이 전체적으로 작아져 실험치에 점차 벗어나는 경향을 보여 주었다. 그러나 본 연구에서의 결과를 보면 Zhang-Evans 모델은 마이크로 사이즈와 나노 사이즈 모두에서 함량에 따른 점도의 변화를 잘 설명할 수 있는 유일한 모델로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 Zhang-Evans 모델로 부터 마이크로 실리카의 함량을 변화시켰을 때 얻어진 ϕ_{max} 값인 0.36과 나노 실리카의 경우에 대한 ϕ_{max} 값 0.22 보다 더 낮은 함량에서의 점도 변화를 측정하였으며 이를

Table 1. Estimated critical filler fraction (ϕ_{max}) and stability index (R^2) applying different empirical models to describe the relative viscosity of epoxy-silica mixtures.

Model	Micro-Silica		Nano-Silica	
	ϕ_{max}	R^2	ϕ_{max}	R^2
Quemada	0.3095	0.9860	0.1317	0.8811
Eilers	0.2784	0.9860	0.1195	0.8184
Chong	0.2784	0.9512	0.1281	0.8628
Mooney	0.3174	0.9535	0.1257	0.8148
Kireger-Dougherty	0.2626	0.9428	0.1174	0.8091
Zhang-Evans	0.3585	0.9999	0.2237	0.9965

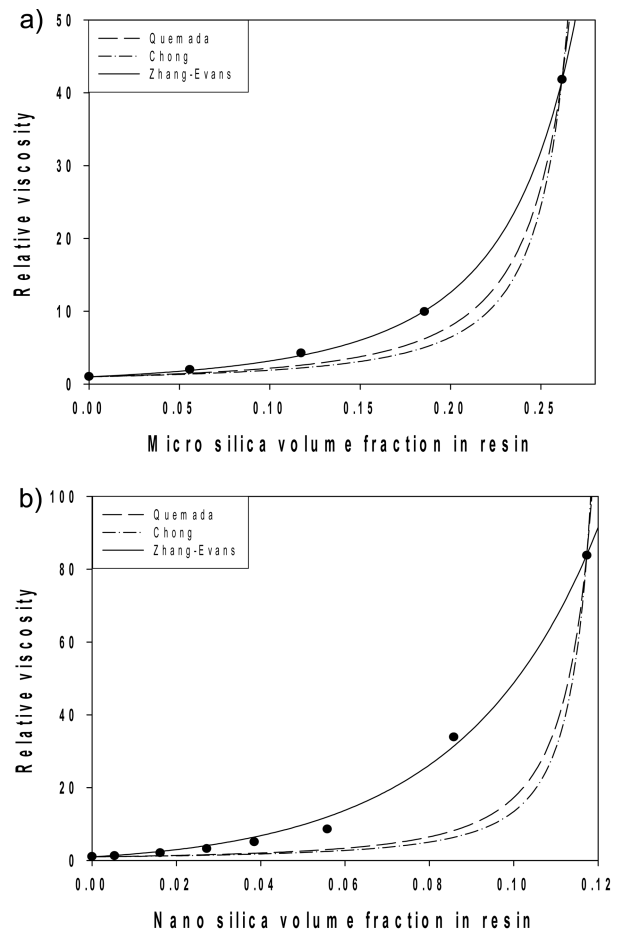


Fig. 2. Relative viscosity vs. filler content in resin for micro- (a) and nano-silica (b) and fitted curves with different models.

예측할 수 있는 식을 유도하였다.

3.2 하이브리드 시스템의 점도 변화 측정 및 예측

본 연구에서는 마이크로/나노 실리카 입자가 하이브리드 된 실리카 필러를 함유한 수지에 대한 점도를 예측하는 방법을 제시하고, 측정된 실험 데이터와 예측값의 비교를 통하여 제안된 점도 예측 방법을 검증하고자 한다.

앞서 기술한 마이크로와 나노 단일종의 입자로 충전된 수지의 점도 변화와 이에 적용한 모델들 중에 각 단일종에 가장 좋은 결과를 보여준 Zhang-Evans 모델을 이용하여 하이브리드 필러 시스템의 점도를 예측할 수 있는 방법을 다음에 제시하였다.

Fig. 3에는 Fig. 1의 마이크로 실리카와 나노 실리카를 단일로 에폭시에 첨가되었을 때와 마이크로:나노 = 10:1, 10:3, 10:5의 체적비로 혼합한 하이브리드 필러를 첨가한 수지에 대한 점도의 변화를 나타내었다. 이 그림에서 K는 실리카 (마이크로 + 나노)의 총 체적 중 나노실리카가 차지하는 체적분율($V_N/(V_M + V_N)$)이다. 여기서 수지 내에 실리카의 함유량은 앞서 Zhang-Evans 식을 이용하여 나노

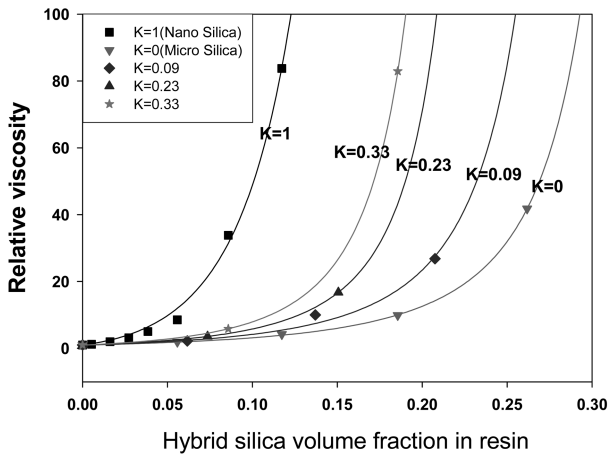


Fig. 3. Relative viscosity vs. hybrid filler content in resin, and fitted curves with Zhang-Evans model for different nano-silica fractions (K).

Table 2. Fitting parameters (C , ϕ_{max} , and R^2) from Zhang-Evans model for different nano-silica fractions (K).

K	Zhang-Evans model		
	C	ϕ_{max}	R^2
0	-1.02	0.3585	0.9999
0.09	-1.3	0.3204	0.9993
0.23	-1.27	0.2611	1.000
0.33	-1.67	0.2464	1.000
0.5	-2.4	0.2320	-
1	-6.4	0.2237	0.9965

실리카에서 얻어진 임계체적분율인 0.26 이하로 하였다. Table 2에는 다양한 K 값에 대하여 Zhang-Evans 식을 적용해 얻어진 임계체적분율(ϕ_{max})와 자유상수(C) 값을 수록 하였다. 이 표에서 알수 있는 바와 같이 마이크로와 나노 입자가 혼합된 경우도 단일종과 같이 R^2 값이 0.99 이상을 보여 Zhang-Evans 모델이 잘 적용됨을 알 수 있다.

Fig. 4에는 Table 2의 K 값에 따른 ϕ_{max} 및 C 값의 변화를 나타내었다. K 값에 대한 ϕ_{max} 와 C 값의 변화를 여러 종류의 함수로 fitting 하였을 때, R^2 값이 가장 큰 것으로 부터 다음의 지수함수와 2차식을 각각 결정하였다.

$$\phi_{max} = 0.2205 + 0.1416 \times \exp(-0.0487 K) \quad (9)$$

$$C = -1.1063 + 0.0016K - 0.0005K^2 \quad (10)$$

이들 식 (9)와 (10) 그리고 식 (7)을 이용하면 일정 K 값에서 실리카 함량에 따른 상대점도(η_r)의 변화 경향을 예측할 수 있으며, 따라서 원하는 필러의 함유량(ϕ)에서의 점도 값도 결정할 수 있다.

본 연구에서는 앞서 제안된 Zhang-Evans 모델을 이용하는 방법 외에 필러의 함량에 따른 점도의 일관된 변화 특

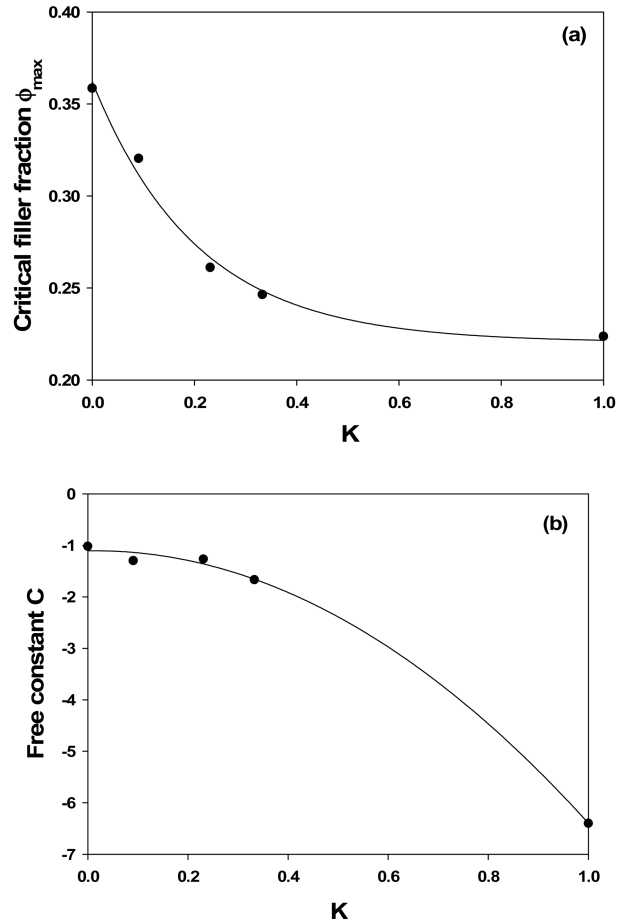


Fig. 4. Curve fitting of ϕ_{max} (a) and C (b) as a function of K .

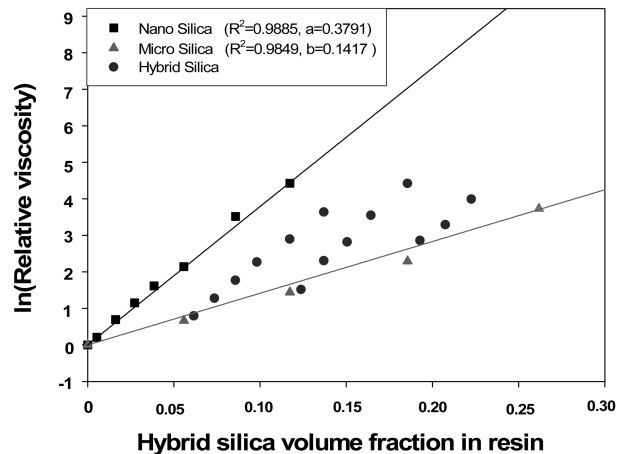


Fig. 5. Ln (relative viscosity) vs. hybrid filler content in resin.

성을 이용하여 하이브리드 필러를 함유한 액상 수지의 점도 예측 방법을 제시하고자 한다. Fig. 5에는 Fig. 1의 마이크로 실리카(\blacktriangle)와 나노 실리카(\blacksquare) 함량에 따른 점도와 함께, 마이크로 실리카의 함량 ϕ_M 을 0.06, 0.12, 0.18로 고정하고 나노 실리카의 함량을 변화시켰을 때의 상대점도 값(\bullet)에 로그를 취한 점도의 변화를 나타내었다. 이 그림

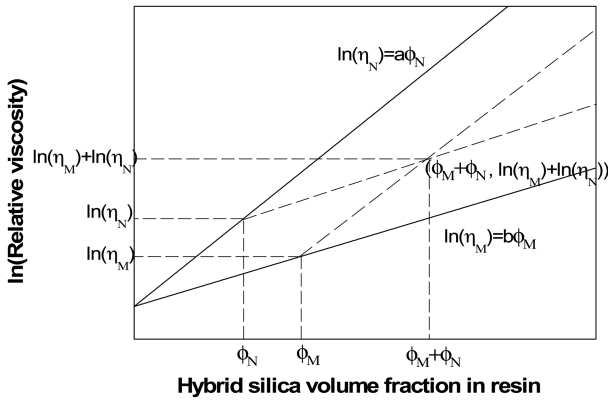


Fig. 6. Determination of relative viscosity containing hybrid silica.

에서 알 수 있는 바와 같이 마이크로 및 나노 각각의 점도 변화와 하이브리드 실리카에서 함량을 변화시킨 모든 경우 ln(점도) 값이 선형적으로 변화하는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 이와 같이 점도의 로그 값이 선형적으로 변화하는 성질을 이용하여 마이크로나노 하이브리드 필러 시스템에서 점도를 예측하는 방법을 기술하고자 한다.

단일종의 마이크로 실리카와 나노 실리카의 경우 점도 변화는 로그 값에서 선형적으로 변화하는 경향으로부터 아래 식으로 표시할 수 있다.

$$\ln(\eta_N) = a\phi_N \quad \ln(\eta_M) = b\phi_M \quad (11)$$

여기서 η_N 과 η_M 은 각각 나노 실리카와 마이크로 실리카를 첨가한 시스템의 상대점도이고, a와 b는 실험 데이터를 fitting하였을 때 얻어지는 상수이다. 또한 하이브리드된 실리카를 첨가한 경우 상대점도(η_{N+M})는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 η_N 과 η_M 의 변화 경향과 평행되는 직선의 교차점의 좌표로부터 구할 수 있으며 아래의 식으로 표현될 수 있다.

$$\ln(\eta_{N+M}) = \ln(\eta_N) + \ln(\eta_M) = a\phi_{N+M} + b\phi_M \quad (12)$$

여기서 ϕ_N 과 ϕ_M 은 각각 수지에 포함된 나노 실리카와 마이크로 실리카의 체적분율이다. 총 필러 중에 나노 실리카가 차지하는 분율인 K를 도입하면 식 (12)는 다음과 같이 된다.

$$\ln(\eta_{N+M}) = a\phi_N + b\phi_M = [(a-b)K + b](\phi_N + \phi_M) = [(a-b)K + b]\phi \quad (13)$$

Table 3. Comparison of predicted and measured viscosities.

Hybrid silica fraction in resin (ϕ)	K	Predicted (cP)		Measured (cP)	Difference (%)	
		Zhang-Evans	Linearity of ln (viscosity)		Zhang-Evans	Linearity of ln (viscosity)
0.086	0.5	1,109	1,154	1,158	-4.2	-0.1
0.1506		6,537	6,209	5,900	10.8	5.2

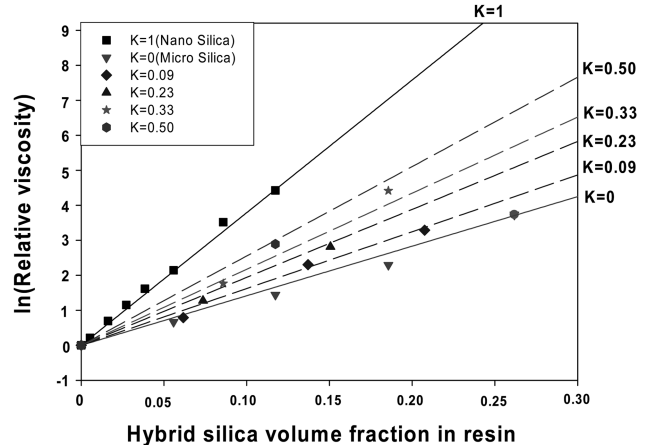


Fig. 7. Predicted results (dotted lines) from the linearity of ln(viscosity) change for different silica volume fraction in resin.

Fig. 7에는 Fig. 3의 점도 데이터에 자연로그를 취하여 나타내었다. 이 그림의 점선은 식 (13)을 이용하여 K의 값을 0.09, 0.23, 0.33으로 변화시키면서 점도증가 경향을 예측한 결과이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 실제 실험 데이터와 위의 식으로 예측한 점선과 매우 잘 맞는 것을 확인할 수 있었다.

앞서 제시한 Zhang-Evans 예측 방법과 ln(점도)의 선형적 변화 특성 이용하여 얻어진 식 (13)을 검증하기 위하여, 본 연구에서는 두 가지 예측 방법을 제안하는데 사용한 K=0.09, 0.23, 0.33보다 높은 K=0.5에서의 점도를 측정하여 얻어진 실험치를 예측치와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 이 표를 보면 K=0.5에서 수지의 실리카 함량이 $\phi = 0.086$, $\phi = 0.1506$ 인 시료의 점도는 각각 1,158 cPs 및 5,900 cPs로 측정되었다. 예측 점도값을 보면 Zhang-Evans 예측 방법의 경우 $\phi = 0.086$ 에서 1,109 cPs이며, $\phi = 0.1506$ 에서 6,537 cPs로 계산되었다. 이는 실제 측정된 점도 값과 비교하였을 때 $\phi = 0.086$ 에서는 4.2% 작게 그리고 $\phi = 0.1506$ 에서는 10.8% 크게 나타났다. 또한 식 (13)을 이용하여 얻어진 결과를 보면 $\phi = 0.086$ 에서의 예측값이 1,154 cPs이며, $\phi = 0.1506$ 에서의 6,209 cPs로 얻어져 차이가 각각 0.1% 작게 그리고 5.2% 크게 나타났다. 따라서 ln(점도)의 선형적 변화 특성 이용하여 얻어진 식 (13)이 Zhang-Evans 모델보다 정확성이 높다.

4. 결 론

액상의 에폭시 수지와 산무수물 경화제 계에 단일종의 나노 및 마이크로 실리카 그리고 이들을 혼합한 하이브리드 실리카의 함량을 변화시킨 복합시료에 대하여 상대점도를 측정하였다. 단일종의 경우 나노 실리카를 첨가한 시스템의 점도가 마이크로 실리카 시스템보다 더 낮은 함량에서 급격하게 증가하는 추세를 보였으며, 하이브리드된 것은 그 사이에 위치하였다. 본 연구에서는 얻어진 모든 점도 데이터의 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다. 상대점도 데이터를 지금까지 발표된 상대점도와 필러 함량과의 관계식에 fitting한 결과, Zhang-Evans 모델이 가장 측정값에 근접하였다. 그리고 모든 측정된 점도 값에 로그를 취했을 때 필러 함량이 변화함에 따라 매우 선형적인 변화를 보였다. 이와 같은 분석 결과로부터 나노/마이크로 하이브리드 실리카를 첨가한 시스템의 점도를 예측하는 방법을 제시하였고, 마이크로와 나노 실리카가 1:1로 혼합된 하이브리드 시스템에 대하여 실험적으로 얻어진 결과와 유도된 식을 비교하였을 때 2가지 방법 모두 측정값과 예측값의 차이가 11% 이내였다. 따라서 이들 방법을 이용하면 실험을 통하지 않고 원하는 필러 함량과 나노/마이크로 사이즈 상대적인 비율에서의 점도를 정확히 예측할 수 있게 된다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers and Composites, 2nd ed., p. 377-459, Marcel Dekker, NewYork (1994)
2. A. Einstein, Ann. Phys., 324, 289 (1906).; *ibid.*, **340**, 591 (1911).
3. I. M. Krieger and T. J. Dougherty, Trans. Soc. Rheol., **3**, 137 (1959).
4. D. Quemada, Rheol. Acta, **16**, 82 (1977).
5. H. Eilers, Kolloid-Zeitschrift, **97**, 313 (1941).
6. M. Mooney, J. Colloid Sci., **6**, 162 (1951).
7. J. S. Chong, E. B. Christiansen and A. D. Baer, J. Appl. Polymer Sci., **15**, 2007 (1971).
8. T. Zhang and J. R. G. Evans, J. Eur. Ceram. Soc., **5**, 165 (1989).
9. Q. B. Guo, M. Z. Rong, G. L. Jia, K. T. Lau and M. Q. Zhang, Wear, **266**, 658 (2009).
10. F. H. Su, Z. Z. Zhang, K. Wang, W. Jiang, X. H. Men and W. M. Liu, Compos. Appl. Sci. Manuf., **37**, 1351 (2006).
11. N. Ilie and R. Hickel, Dent. Mater., **25**, 810 (2009).
12. F. Bauer, R. Flyunt, K. Czihal, M. R. Buchmeiser, H. Langguth and R. Mehnert, Macromol. Mater. Eng., **291**, 493 (2006).
13. K. Sanada, Y. Tada, Y. Shindo, Compos. Appl. Sci. Manuf., **40**, 724 (2009).
14. D. H. Kim, D. Y. Maeng, J. H. Lee and C. W. Won, Kor. J. Mater. Res. **9**(3), 315 (1999) (in Korean).
15. T. Hanemann, Compos. Appl. Sci. Manuf., **37**, 2155 (2006).
16. T. Hanemann, Compos. Appl. Sci. Manuf., **37**, 735 (2006).
17. S. Beun, C. Baily, J. Devaux and G. Leloup, Dent. Mater., **24**, 548 (2008).
18. Technical Bulletin Fine particles No. 11-Basic Characteristics of AEROSIL®, p. 55-56, Degussa, Germany, 2006.