

# 실란 커플링제 프로필트리메톡시실란에 의해 표면 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자가 에멀전과 기포 안정성에 미치는 영향에 관한 연구

이예진 · 박기호 · 임종주<sup>†</sup>

동국대학교 화공생물공학과  
(2019년 12월 10일 접수, 2019년 12월 20일 심사, 2020년 1월 5일 채택)

## Effect of Surface Modification of CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles by a Silane Coupling Agent Propyltrimethoxysilane on the Stability of Emulsion and Foam

YeJin Lee, KiHo Park, and JongChoo Lim<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk university, Seoul 04620, Korea  
(Received December 10, 2019; Revised December 20, 2019; Accepted January 5, 2020)

### 초 록

본 연구에서는 실란 커플링제 프로필트리메톡시실란(propyltrimethoxysilane, PTMS)을 사용하여 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 표면을 개질하였으며, 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 에멀전 유화제 및 기포 안정화제로의 적용 가능성을 시험하고자 나노입자 표면의 소수성 변화가 기포와 에멀전의 안정성에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. PTMS에 의한 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 표면 개질은 FT-IR, TGA, DSC 분석을 통하여 확인하였으며, XRD 및 XPS 분석을 통하여 나노입자 표면의 원소 분석을 실행하였다. 또한 부상 시험과 접촉각 측정을 통하여 PTMS 농도가 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 표면 개질에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다.

### Abstract

In this study, surface modification of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by a silane coupling agent propyltrimethoxysilane (PTMS) was conducted and the effect of surface hydrophobicity on the stability of foam and emulsion was studied in order to test the potential applicability as a foam stabilizer or an emulsifier. The surface modification of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by PTMS was confirmed by FT-IR, DSC and TGA analysis. The atomic concentration of CaCO<sub>3</sub> particle surface treated by PTMS has been also identified by using XRD and XPS analyses. Both floating tests and contact angle measurements were also performed to examine the effect of PTMS concentration on the surface modification of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles.

**Keywords:** CaCO<sub>3</sub> nanoparticles, Surface modification, Propyltrimethoxysilane (PTMS), Foam, Emulsion

## 1. 서 론

CaCO<sub>3</sub> (calcium carbonate, 탄산칼슘) 나노입자는 상업용 나노입자 중 가격이 저렴하고 생산이 쉬워 여러 산업 분야에서 널리 사용되는 첨가제로 고분자, 윤활제, 고무, 화장품, 페인트, 식품 등에 이용되며, 특히 플라스틱의 기계적 물성을 강화시키는 필러(filler)로 널리 사용되고 있다[1,2]. 그러나 CaCO<sub>3</sub> 나노입자는 표면 자유 에너지가 높아서 친수성이 매우 크다는 특성을 가지고 있기 때문에 다양한 조건에서 널리 활용되기 어렵다는 문제점을 갖고 있어서 CaCO<sub>3</sub> 표면을 소수화하기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다[1-20].

최근 선형(linear)과 측쇄형(branched)의 알킬벤젠 술폰산(alkylbenzene sulfonic acid) 음이온 계면활성제 2종류를 각각 사용하여 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 표면 처리한 후 수정진동자저울(quartz crystal microbalance, QCM)을 사용하여 나노입자 표면에 흡착된 계면활성제 양과 접촉각을 측정하였다[15]. 계면활성제 농도 증가에 따라 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 표면의 소수성은 증가하여 최대가 된 후 계면활성제 이중층(bilayer) 형성에 따라 다시 친수성이 증가하였으며, 소수성이 최대인 조건에서도 접촉각이 60° 이하로 산업적 응용에는 제한이 있음을 확인하였다[15]. 또한 칼슘라우레스황산염(calcium laureth sulfate)과 마그네슘라우레스황산염(magnesium laureth sulfate)을 각각 사용하여 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 표면 처리한 경우에도 알킬벤젠 술폰산 시스템 경우와 동일한 경향을 나타내었으며, 소수성이 최대인 조건에서도 접촉각이 56° 이하로 나타났다[16]. 반면에 불소계 계면활성제 Zonyl TBS를 사용하여 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 표면 처리한 경우에는 0.17 wt% 계면활성제 농도 조건에서 접촉각이 93°로 나타났으며, 안정한 기포가 형성되어 Zonyl

<sup>†</sup> Corresponding Author: Dongguk university,  
Department of Chemical and Biochemical Engineering, Seoul 04620, Korea  
Tel: +82-2-2260-3707 e-mail: jongchoo@dongguk.edu

TBS로 표면 개질한 CaCO<sub>3</sub> 나노입자가 기포 안정제로 적용이 가능함을 확인하였으나 Zonyl TBS가 워낙 고가인 관계로 산업적 적용은 어려울 것으로 판단되었다[17].

한편 실란계 커플링제(coupling agent) 메틸트리메톡시실란[methyltrimethoxysilane, MTMS, CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]을 사용하여 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 표면을 개질한 실험을 수행한 결과, 15 wt% MTMS를 사용한 조건에서 접촉각이 89.6°로 안정한 기포와 에멀전이 형성되어 기포 안정화제 및 에멀전 유화제로 적용이 가능할 것으로 판단되었으나 MTMS 사용량이 수용액 대비 15 wt%로 비교적 과량이 필요하다는 단점이 있었다[18]. 따라서 본 연구에서는 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 접촉각이 90°에 가깝도록 표면 개질하기 위하여 필요한 실란 커플링제의 사용량을 줄이고자 MTMS보다 사슬 길이가 긴 프로필트리메톡시실란[propyltrimethoxysilane, PTMS, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]을 사용하여 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 표면을 개질하였다. PTMS에 의한 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 표면 개질은 FT-IR, TGA, DSC 분석을 통하여 확인하였으며, XRD 및 XPS 분석을 통하여 나노입자 표면의 원소 분석을 실행하였다. 또한 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 에멀전 유화제 및 기포 안정화제로의 적용 가능성을 시험하고자 나노입자 표면의 소수성 변화가 기포와 에멀전의 안정성에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 이를 위하여 부상 시험과 접촉각 측정을 통하여 PTMS 농도가 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 표면 개질에 미치는 영향에 관하여 살펴보았으며, CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 접촉각이 90°에 가까운 값이 되는 PTMS 농도 조건에서 광학 및 편광 현미경 관찰과 전기 전도도 측정을 통하여 안정한 상태의 기포 및 에멀전이 각각 형성됨을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 연구에서는 백색도(whiteness) 97.01 L이고 평균 입자 크기 78.40 nm인 CaCO<sub>3</sub> 나노입자(COLLOID-7000)를 동양소재산업(주)에서 제공받아 실험에 사용하였으며[15-18], 순도 95% 실란 커플링제 PTMS는 Sigma-Aldrich Co.에서 구입하여 표면 개질제로 사용하였다. 에멀전 제조에 사용한 n-데칸(n-decane, 99% purity)과 형광 입자 실험에 사용한 n-도데칸(n-dodecane, 99% purity), 로다민 B (rhodamine B, C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 95% purity) 염료, 시클로헥산(cyclohexane, 99.5%), 아세톤(acetone, 99% purity) 등은 모두 Sigma-Aldrich Co.에서 구입한 후 사용하였다. 기포 안정성 실험에 사용한 비이온 계면활성제 ELOTANT™ AO32 (dimethyl lauryl amine oxide)는 LG Household & Health Care에서 제공받아 별다른 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. pH 조절제로 쓰인 0.1M HCl과 0.1M NaOH는 모두 순도 99% 이상으로 Sigma-Aldrich Co.에서 구입하여 사용하였으며, 시료 준비에 사용된 물은 Nanopure (Sybron-Brinkman Inc.) 이온 교환 시스템을 거친 3차 증류수를 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. CaCO<sub>3</sub> 나노입자 개질

2.5 g의 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 50 mL 증류수에 투입하고 원하는 농도의 실란 커플링제 PTMS를 첨가한 후 교반기(stirrer)를 사용하여 25 °C에서 25 min 동안 교반한 후 항온조 온도를 25 °C로 유지한 상태에서 24 h 동안 보관하였다. 분산 혼합물을 원심분리기(A50S-6 rotor, Mega 17R, Hanil Science Industrial)를 사용하여 10 min 동안 3,000 rpm으로 원심분리하여 PTMS로 표면 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 상층

액(supernatant)으로부터 분리하였다. 분리한 나노입자 표면에 남아있는 기포를 제거하기 위하여 나노입자를 증류수로 수차례 세척한 후 100 °C 조건의 오븐(OH-20G, JEIO Tech)에서 3 h 동안 건조하여 나노입자 표면에 남아 있는 수분을 완전히 제거하였다.

#### 2.2.2. 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 표면 특성 측정

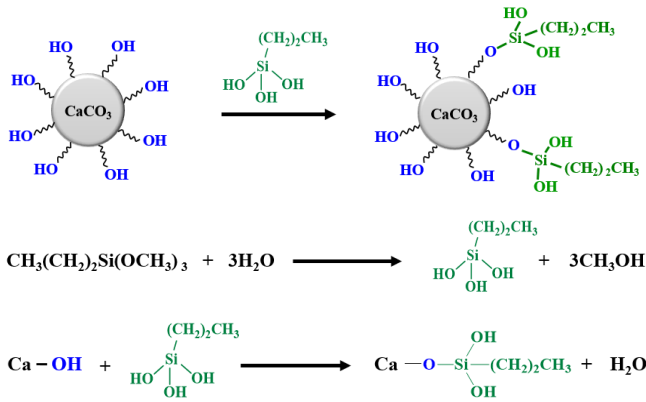
PTMS를 사용하여 표면 개질한 CaCO<sub>3</sub> 나노입자들의 분석을 위하여 FT-IR (IRAffinity-1, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), XRD (ATX-G, Rigaku Japan), TGA (N-1000 SCINCO, Korea), DSC (Q10 v9.9, TA Instrumets USA), XPS (Versa Probe 5000, PHI) 분석을 실시하였다. FT-IR 분석은 표면 개질 전후의 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 KBr 펠릿(pellet) 형태로 각각 제조한 후 4,000~500 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 진행하였다. XRD는 40 kV, 300 mA 조건에서 Cu-K $\alpha$  radiation으로 측정하였으며, 2 $\theta$  범위는 20~50°이며, XRD 측정을 통하여 표면 개질 전후의 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 결정 구조를 확인하였다. XPS 측정은 15 kV, 24.5 W, 2.0 × 10<sup>-7</sup> Pa 조건에서 Al-K $\alpha$  source로 진행하여 표면 개질 전후의 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 표면 원소 조성을 결정하였다. TGA 분석은 질소 분위기 하에서 상온에서 750 °C까지 10 °C/min의 승온 속도(heating rate)로 가열하면서 분석을 진행하였다. DSC 분석은 질소 분위기 하에서 7 mg의 시료를 사용하여 50~200 °C 범위에서 5 °C/min의 속도로 온도를 증가시키면서 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 표면으로부터 실란 커플링제가 분해되는 피크를 관찰하였다. FT-IR, XRD, TGA, DSC, XPS 분석에 관한 상세한 과정은 기존의 연구에서 보고된 바 있다[17,18].

접촉각 측정은 독일 Kruss사의 pendant drop tensiometer (DSA 100)를 사용하여 진행하였다. 이를 위하여 PTMS 농도별로 표면 처리한 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 130 mg을 10 MPa의 압력을 가하여 펠릿 형태로 각각 제조한 후 펠릿 표면에 증류수를 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. 또한 PTMS 농도가 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 표면 개질에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 부상 시험을 수행하였으며, 그 결과를 active ratio로 나타내었다. Active ratio는 부상 시험에서 사용한 초기 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 중에 공기-물의 계면에 떠오르는 입자의 무게 비율로 정의되며, 자세한 부상 시험 방법은 기존의 연구에서 언급된 바 있다[15-18].

#### 2.2.4. 에멀전과 거품 제조 및 특성 분석

에멀전은 같은 부피의 증류수와 데칸 오일에 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 2 wt%만큼 첨가한 후 호모게나이저(HMZ-20DN, Hana Instruments)를 사용하여 3,000 rpm으로 3 min 동안 교반하여 제조하였다. Nikon ECLIPSE-TS100 광학 현미경을 사용하여 제조한 에멀전 입자 크기를 측정하였고, 또한 에멀전 제조 직후 Accumet 30 conductivity meter를 사용하여 에멀전의 전기 전도도 측정을 함으로써 에멀전 형태(morphology)를 결정하였다. 또한 기포 안정화제로서의 가능성을 평가하기 위하여 AO32 비이온 계면활성제 1 wt%를 첨가한 후 Foamsan (IFAC, Germany)을 사용하여 기포 안정성을 측정하였다[17,18].

에멀전과 기포 액막의 현미경 이미지는 Nikon ECLIPSE TS100 형광 현미경을 사용하여 관찰하였다. 형광 현미경 관찰을 위해 로다민 B 형광 시료를 사용하여 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 염색하였으며[8], 로다민 B 형광 시료는 아세톤과 시클로헥산 부피 비율이 각각 25와 75%인 용액에 로다민 B를 1 mL 첨가하여 제조하였다. CaCO<sub>3</sub> 나노입자 염색에 관한 자세한 실험 절차는 기존의 연구에서 이미 보고된 바 있다[17,18].



Scheme 1. Surface modification of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles with PTMS.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. CaCO<sub>3</sub> 나노입자 개질

실란 커플링제 PTMS에 의한 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 개질 과정은 Scheme 1에 나타난 2개의 반응들에 의하여 진행된다. 우선 PTMS는 물과 반응하여 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>과 메탄올이 형성되며, 생성된 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>은 다시 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 표면의 OH와 반응하여 Ca-O-Si 화학적 결합이 형성됨으로써 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 표면을 실란 커플링제 PTMS에 의하여 개질할 수 있다[19]. 나노입자 표면에 형성된 Ca-O-Si는 표면 에너지(surface free energy)를 감소시키고, 개질 후 분산(dispersion)을 향상시켜 표면 배제(surface exclusion) 및 입체 장애(steric hindrance) 효과를 주는 것으로 보고된 바 있다[19].

PTMS에 의한 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 표면 개질을 확인하기 위하여 개질 전의 CaCO<sub>3</sub> 나노입자와 개질 후의 CaCO<sub>3</sub> 나노입자에 대하여 FT-IR 분석을 각각 수행하여 그 결과를 Figure 1(a)과 (b)에 각각 나타내었다. Figure 1(a)과 (b)를 비교해 보면 개질 후 CaCO<sub>3</sub>는 Figure 1(a)에서 나타난 3개의 피크 외에 2,965 (C-H), 1,271 (O-CH<sub>3</sub>), 1,170 (Si-O-Si), 778 cm<sup>-1</sup> (Si-CH<sub>3</sub>)에서 피크가 추가로 나타나는 것을 볼 수 있으며, 이는 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 표면에 PTMS가 화학적으로 결합되었음을 의미한다[6,20,21].

Figure 2에 나타난 개질 전후의 CaCO<sub>3</sub> 입자에 대한 XRD 분석 결과로부터 표면 개질 전후의 CaCO<sub>3</sub> 입자는 동일한 방회석(calcite) 결정 구조를 가지며, 결정 구조가 변화하지 않음을 알 수 있다[19]. 또한 표면 개질 후의 CaCO<sub>3</sub>에서 피크의 크기(intensity)가 더 작은 것을 통하여 PTMS 농도 증가에 따라 CaCO<sub>3</sub> 입자 표면에 결합한 PTMS 실란 커플링제 층의 두께가 증가하는 것을 확인할 수 있다[22]. PTMS로 표면 개질한 CaCO<sub>3</sub> 나노입자에 대한 XPS 분석을 통하여 입자 표면에 존재하는 Ca, Si, O, C 등의 원소를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 3과 Table 1에 나타내었다. Figure 3과 Table 1에 나타난 결과로부터 PTMS 농도가 증가함에 따라 Si 피크의 크기가 증가하며, 또한 나노입자 표면에 존재하는 Si/Ca 조성도 증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 PTMS 농도가 증가함에 따라 CaCO<sub>3</sub> 입자 표면에 결합한 PTMS 실란 커플링제의 농도가 증가하는 것을 나타낸 것이다. 또한 표면 개질 전후의 CaCO<sub>3</sub> 나노입자에 대하여 DSC 분석을 각각 실행하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. DSC 측정 결과로부터 모든 thermogram들은 동일한 흡열 피크 형태를 나타내며, 표면 개질된 CaCO<sub>3</sub>에 열을 가했을 때, 약 270 °C에서 흡열 피크를 확인할 수 있었다. 이는 나노입자 표면에 결합된 PTMS가 입자 표면으로부터 열분해 탈착되

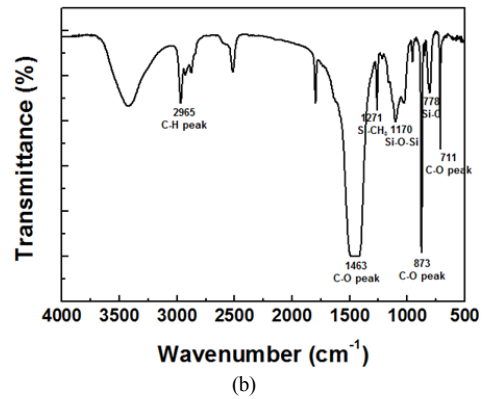
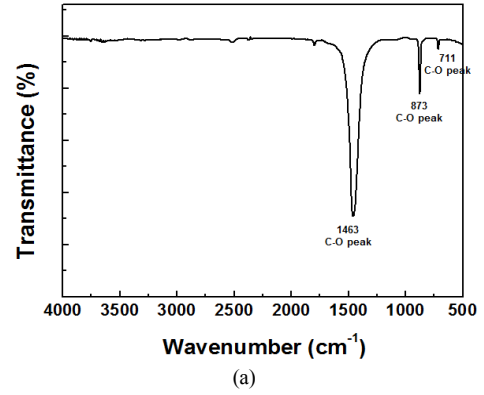


Figure 1. FT-IR spectra obtained at 25 °C; (a) pure CaCO<sub>3</sub> nanoparticles, (b) CaCO<sub>3</sub> nanoparticles modified by PTMS.

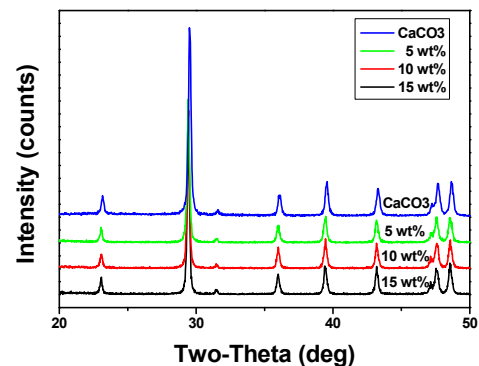


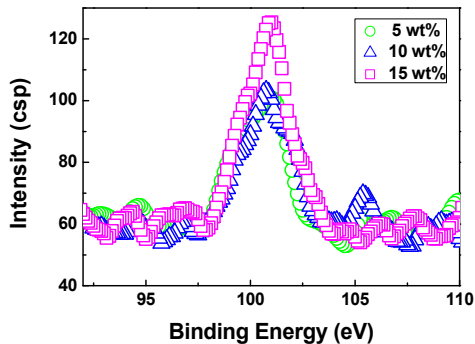
Figure 2. XRD spectra of pure CaCO<sub>3</sub> nanoparticles and CaCO<sub>3</sub> nanoparticles modified by PTMS.

면서 흡열 피크가 발생한 것이며, 또한 흡열 피크의 크기가 PTMS 농도에 따라 증가하는 것을 알 수 있다.

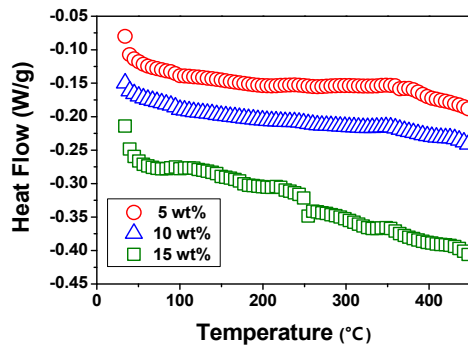
표면 개질 전후의 CaCO<sub>3</sub> 입자에 대하여 각각 TGA 측정을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. TGA 측정 결과에서 볼 수 있듯이 25~200 °C 조건에서의 중량 감소는 입자 표면에 물리적으로 흡착된 수분의 손실에 의한 것이며, 200~600 °C 조건에서의 중량 감소는 나노입자의 표면에 존재하는 OH와 입자와 결합된 PTMS의 분해에 기인한 것이다. 또한 Figure 5에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 PTMS 농도 증가에 따라 200~600 °C 조건에서의 중량 감소량이 증가하는데, 이는 PTMS 농도 증가에 따라 나노입자 표면과 결합한 PTMS 분자 개수가 증가하였기 때문인 것으로 추론할 수 있다[19].

**Table 1. XPS Analysis Data for CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles Modified by PTMS at 25 °C**

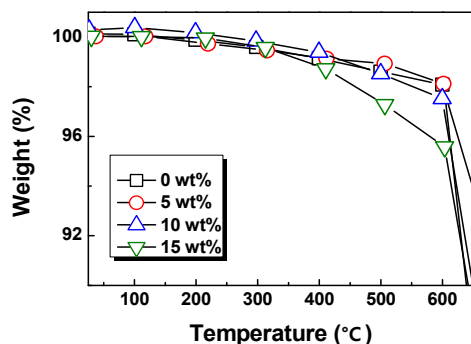
PTMS concentration (wt%)	Atomic concentration (%)				
	Ca	Si	O	C	Si/Ca
0	14.5	0.0	50.46	35.0	0.0
5	31.9	5.7	44.1	21.0	17.9
10	31.1	10.3	45.4	23.6	33.1
15	30.7	12.3	46.8	24.1	40.1



**Figure 3. XPS spectra of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles modified by PTMS.**



**Figure 4. DSC spectra of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles modified by PTMS.**



**Figure 5. TGA curves of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles modified by PTMS.**

CaCO<sub>3</sub> 입자의 표면에 결합된 PTMS의 함량을 결정하기 위하여 TGA 측정 결과를 사용하여 PTMS와 반응하는 표면 OH의 비율을 구하였다. 이를 위하여 PTMS의 실라놀(silanol, Si-OH) 중 하나만이 평균적으로 반응한다고 가정하여 계산을 하였으며, 자세한 계산 과정은 이

**Table 2. The Number of Hydroxyl Group Per Unit Area of CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles Replaced by PTMS, Calculated from TGA Measurement**

PTMS concentration (wt%)	0	5	10	15
Number of hydroxyl group per unit area of CaCO <sub>3</sub> nanoparticles replaced by PTMS	0	3.30	3.61	3.85

**Table 3. Active Ratio, Contact Angle, Diameter of Emulsion Drop and Foam Stability Measured for CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles Modified by PTMS at 25 °C**

Concentration (wt%)	Contact angle (°)	Active ratio (%)	Drop diameter <sup>a</sup> (μm)	Foam stability <sup>b</sup> (%)
0	18.0 ± 1.1	0.0 ± 0.0	352.6 ± 6.5	60.2 ± 3.2
1	81.3 ± 0.8	89.6 ± 1.2	241.4 ± 5.6	9.6 ± 2.8
3	85.1 ± 0.4	92.3 ± 0.8	218.9 ± 7.5	8.7 ± 1.6
5	91.1 ± 0.2	93.2 ± 1.0	121.4 ± 8.6	6.2 ± 0.2
10	93.3 ± 0.9	96.5 ± 0.5	173.7 ± 4.8	6.9 ± 0.9
15	97.5 ± 0.5	98.8 ± 0.3	311.9 ± 22.7	9.3 ± 1.1
20	98.3 ± 0.9	99.6 ± 0.5	386.6 ± 10.1	13.5 ± 0.7

<sup>a</sup> Emulsion was prepared using 1 : 1 volume ratio of n-decane and aqueous phase containing 2 wt% of CaCO<sub>3</sub> nanoparticle dispersion.

<sup>b</sup> Percentage of foam volume decrease during 1,500 s where foams were initially generated with 1 wt% AO32 surfactant solution containing 1 wt% of CaCO<sub>3</sub> nanoparticle dispersion.

전 연구에서 발표된 바 있다[18,23,24]. Table 2에 정리하여 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 PTMS 농도 증가에 따라 PTMS와 반응하는 OH 그룹의 수는 증가하며, 5 wt% PTMS 농도 조건에서 PTMS와 반응하는 OH 그룹의 수는 CaCO<sub>3</sub> 단위 면적 nm<sup>2</sup>당 3.3개로 약 3~4개의 OH 그룹이 PTMS와 반응하는 것을 알 수 있다.

PTMS 농도에 따른 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 소수성 변화를 살펴보기 위하여 나노입자의 접촉각을 측정하였으며, 그 결과를 Table 3에 정리하여 나타내었다. Table 3의 결과에서 볼 수 있듯이 나노입자 개질 전의 접촉각 18.0 ± 1.1°에서 PTMS 농도 증가에 따라 접촉각은 급격히 증가하며, 5 wt% PTMS 농도 조건에서 접촉각이 91.1 ± 0.2°임을 알 수 있다. 또한 부상 시험을 통하여 결정된 active ratio 결과를 Table 3에 요약하여 나타내었다. Table 3의 결과에서 볼 수 있듯이 active ratio도 접촉각과 동일한 경향을 보였다. 즉 active ratio 값이 개질 전 0%에서 1 wt% PTMS로 개질 처리 후 89.6 ± 1.2%로 급격히 증가하였으며, 5 wt% PTMS 농도 조건에서 active ratio 값이 93.2 ± 1.0%를 나타내었다. 따라서 접촉각과 active ratio 측정 결과로부터 CaCO<sub>3</sub> 나노입자가 실란 커플링제 PTMS에 의하여 성공적으로 표면 개질되어 나노입자 표면의 소수성이 증가함을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 에멀전 유화제 적용 가능성

개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 에멀전 안정화제로 적용이 가능성을 검토하기 위하여 같은 부피의 증류수와 데칸 오일에 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 2 wt%만큼 첨가한 후 호모게나이저를 사용하여 에멀전을 제조하였으며, 제조한 에멀전의 전기 전도도를 측정함으로써 에멀전 형태를 결정하였다. Figure 6에 나타난 결과에서 보듯이 표면 개질 전의 나노입자를 사용하여 제조한 에멀전의 전기 전도도는 약 600 μS/cm으로 높은 값을 보였으며, 나노입자 표면 개질에 사용한 PTMS 농도 증가에 따라 전기 전도도는 조금 감소하다가 5 wt%의 PTMS 농도 이상에서

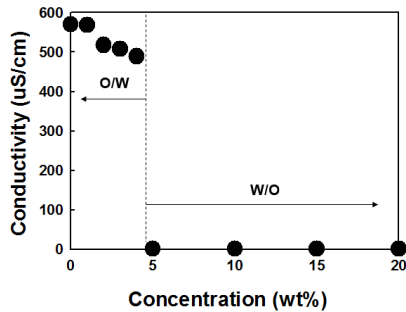


Figure 6. Electrical conductivity measurement for emulsions prepared using 1 : 1 volume ratio of n-decane and aqueous phase containing 2 wt% of CaCO<sub>3</sub> nanoparticle dispersion.

는 전기 전도도가 거의 0에 가까운 값을 나타내었다. 이는 5 wt%보다 작은 농도의 PTMS로 표면 개질한 나노입자를 사용하여 에멀전을 제조하는 경우, 나노입자는 친수성을 띠고 있어서 O/W 형태의 에멀전을 만드는 유효제로 작용함을 알 수 있다. 반면에 5 wt% 이상의 PTMS로 표면 개질한 나노입자를 사용하여 에멀전을 제조하는 경우에는 나노입자는 소수성을 띠고 있어서 W/O 형태의 에멀전을 만드는 유효제로 사용할 수 있으며, 5 wt%의 PTMS 농도 조건에서 에멀전이 O/W에서 W/O로 형태가 반전(inversion)되는 것을 알 수 있다.

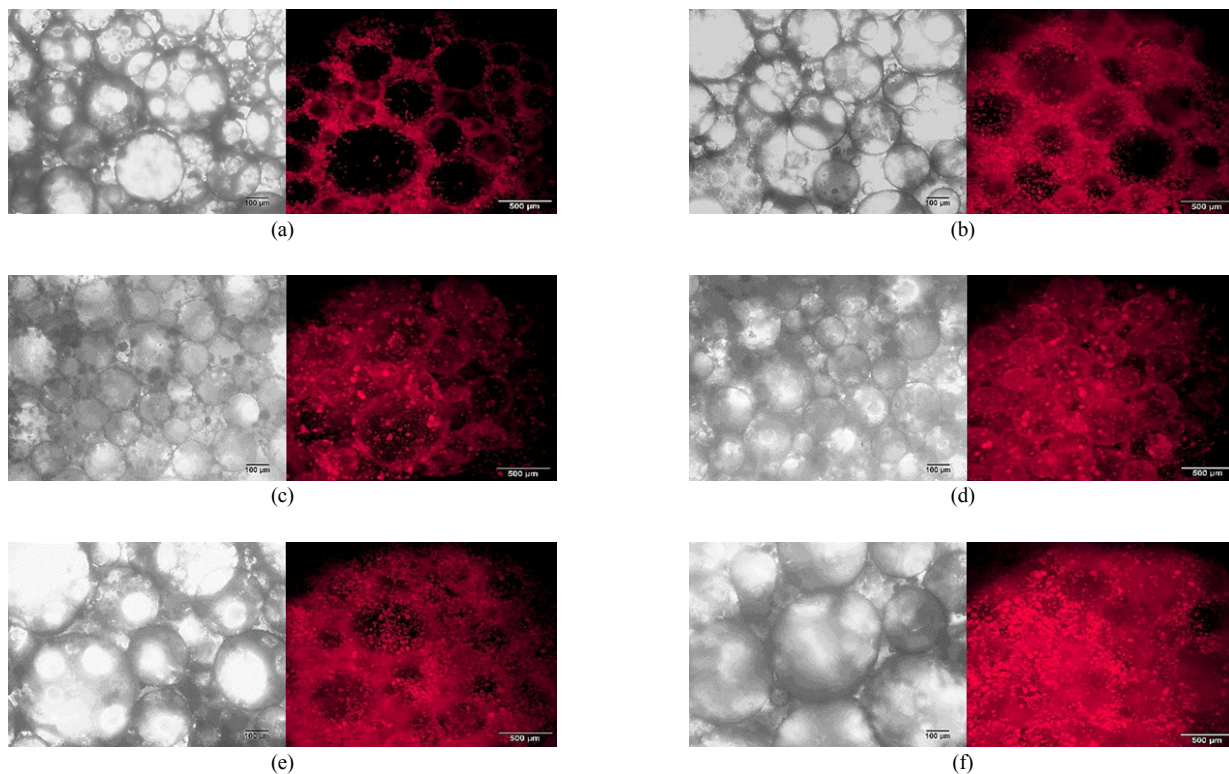
광학 및 형광 현미경을 사용하여 다양한 PTMS 농도에서 제조한 에멀전 방울(drop)을 관찰하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었으며, 또한 광학 현미경을 사용하여 에멀전 방울 평균 크기를 측정하여 Table 3에 정리하여 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 PTMS를 사용하지 않은 조건에서는 평균 크기가 350  $\mu\text{m}$  이상으로 매우 크지만 PTMS 농도가 증가할수록 나노입자의 소수성이 증가하면서 에멀전 크기는 감소함을 알 수 있다. 특히 5 wt%의 PTMS 농도 조건에서는 약 120  $\mu\text{m}$ 의 평균 크기를 갖는 가장 작은 크기의 에멀전이 생성되며, 반면에 5 wt% 보다 높은 PTMS 농도에서는 나노입자의 소수성이 더욱 증가하여 에멀전 크기가 다시 증가하게 된다. 이러한 결과는 5 wt% PTMS 농도 조건에서 접촉각이  $91.1 \pm 0.2^\circ$ 로, 입자의 표면과 물과의 접촉각이  $90^\circ$ 일 때 열역학적으로 가장 안정한 에멀전이 생성된다는 결과들과도 일치함을 알 수 있다[25-28].

표면 개질된 나노입자의 위치를 확인하기 위하여 로다민 B 형광 시료를 사용하여 에멀전을 염색한 후 형광 현미경으로 관찰하였다. Figure 7(a)과 (b)에서 볼 수 있듯이 PTMS 농도가 각각 0과 1 wt%인 조건에서는 나노입자가 친수성을 띠고 있기 때문에 대부분의 나노입자가 수용액 상에 위치하고 있다. Figure 7(c)과 (d)에서 볼 수 있듯이 PTMS 농도가 증가할수록 나노입자의 소수성이 증가하면서 표면 개질한 나노입자가 대부분 계면에 위치하여, 오일과 물의 계면장력을 낮춰줌으로써 응집(flocculation) 및 합일(coalescence)에 대하여 비교적 안정한 에멀전이 형성된다. 특히 O/W 에멀전에서 W/O 에멀전으로 반전되는 5 wt%의 PTMS 농도 조건에서는 개질된 나노입자의 친수성과 소수성이 균형을 이루면서 가장 작은 크기를 갖는 안정한 상태의 에멀전이 형성된다. 반면에 W/O 에멀전이 형성된 높은 농도의 PTMS 조건에서는 입자의 소수성이 너무 커서 대부분의 나노입자들이 계면으로부터 이탈하여 오일 연속상에 존재하는 것을 Figure 7(e)과 (f)로부터 관찰할 수 있으며, 따라서 에멀전 입자들은 응집과 합일에 의하여 입자 크기가 다시 증가하게 된다.

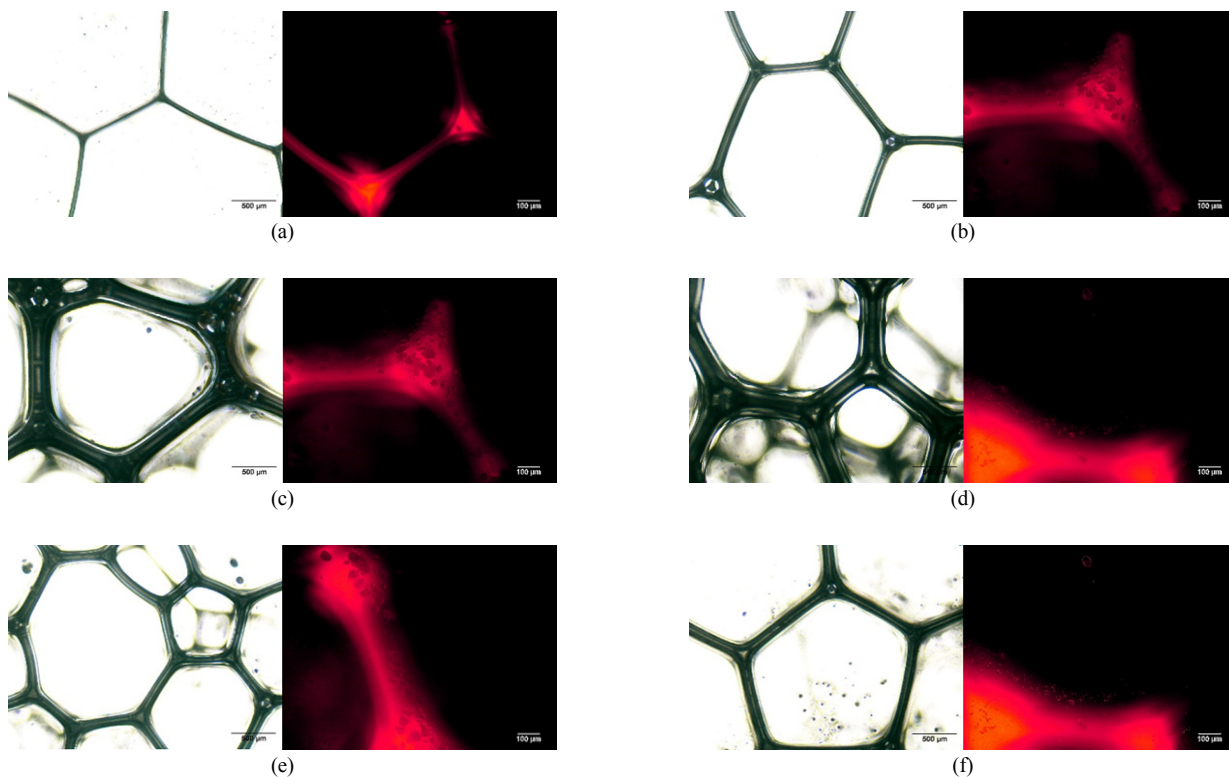
### 3.3. 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 기포 안정화제 적용 가능성

개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 기포 안정화제로서의 적용 가능성을 평가하기 위하여 1 wt% AO32 비이온 계면활성제를 사용하여 시간에 따른 기포 안정성을 평가하였다. 본 연구에서는 기포 안정성을 1,500 s 동안 감소한 기포 부피 퍼센트를 사용하여 나타내었으며, 작은 기포 부피 감소 값이 더 안정한 거품을 의미한다. Table 3에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 PTMS를 사용하여 개질한 나노입자를 기포 안정화제로 사용한 경우, 기포 안정성은 급격하게 증가하였다. 예를 들면, 개질하지 않은 나노입자를 사용한 경우와 1 wt% PTMS를 사용하여 개질한 나노입자를 사용한 경우를 비교하면 1,500 s 동안 감소한 기포 부피가 각각  $60.2 \pm 3.2$ 와  $9.6 \pm 2.8\%$ 로서 개질한 나노입자가 기포 안정화에 큰 도움이 되는 것을 알 수 있다. 또한 개질에 사용한 PTMS 농도를 증가시키에 따라 기포 안정성은 증가하다가 5 wt% 이상의 PTMS 농도 조건에서는 기포 안정성이 다시 감소하였다. 특히 5 wt%의 PTMS를 사용하여 개질한 나노입자를 함유하는 AO32 계면활성제 시스템의 기포 감소율은  $6.2 \pm 0.2\%$ 로서, 본 연구에서 사용한 PTMS 농도 조건 중에서 가장 안정한 기포가 형성됨을 알 수 있다. 이러한 기포 안정성 측정 결과는 5 wt% PTMS 농도 조건에서 접촉각이  $91.1 \pm 0.2^\circ$ 로, 입자의 표면과 물과의 접촉각이  $90^\circ$ 일 때 열역학적으로 가장 안정한 입자가 생성된다는 이전의 결과들과도 일치함을 알 수 있다[25-27]. 즉 접촉각이  $90^\circ$ 인 조건에서 수용액-기포 계면에 나노입자들이 배향(alignment)하는 것이 열역학적으로 가장 안정하여 기포를 안정화시킬 수 있으며, 접촉각이  $90^\circ$ 보다 작은 경우에는 나노입자가 친수성을 띠기 때문에 대부분이 수용액 상에 위치하여 기포를 안정화하는데 기여하지 못한다[17,18,29-31]. 반면에 접촉각이  $90^\circ$ 보다 큰 경우, 소수성의 나노입자들은 계면에 배향하는 것이 아니라 대부분 공기 상에 위치하기 때문에 기포를 안정화시키는 것이 아니라 기포를 파괴하는 소포제(defoamer)로 작용하여 기포의 안정성이 저하되는 것으로 알려져 있다[17,18,31-33].

1 wt% CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 사용하여 안정화된 기포의 시각적 관찰은 광학 및 고해상도 형광 현미경을 이용하여 수행하였고, 이 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8(a)에서 볼 수 있듯이 PTMS로 개질하지 않은 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 사용한 경우, 친수성의 나노입자는 물-기포의 계면이 아닌 수용액상에 위치하므로 나노입자는 기포를 안정화시키지 못한다. 반면에 나노입자 개질에 사용한 PTMS 농도를 1과 5 wt%로 각각 증가시키에 따라 수용액 상으로부터 물-기포의 계면으로 이동하여 배향하는 나노입자의 개수가 증가하는 것을 Figure 8(b)과 (c)에서 각각 관찰할 수 있으며, 물-기포 계면에 배향한 나노입자는 계면에 존재하는 필름의 표면 점도(surface viscosity)를 증가시켜 필름 배수(film drainage)에 의하여 필름이 파괴(rupture)되는 것을 방지할 뿐 아니라 입체 장벽(steric barrier)을 형성하여 기포들의 합일(coalescence)을 막아서 기포들이 안정하게 된다. 반면에 개질에 사용한 PTMS 농도를 10, 15, 20 wt%로 각각 증가시키면 나노입자의 소수성이 증가하여 대부분의 PTMS로 개질된 나노입자들이 물-기포의 계면 필름에 배향하는 것이 아니라 소수성의 기포 내에 위치한 것을 Figure 8(d)~(f)에서 각각 관찰할 수 있으며, 따라서 나노입자들은 기포를 안정화하는 것이 아니라 기포를 파괴하는 역할을 하게 된다. 이러한 결과는 Table 3에 나타낸 접촉각 및 active ratio 측정 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다.



**Figure 7.** Optical and high resolution fluorescence microscopy images of emulsions as a function of PTMS concentration (wt%) where emulsion was prepared using 1 : 1 volume ratio of n-decane and aqueous phase containing 2 wt% of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticle; (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 15 and (f) 20.



**Figure 8.** Optical and high resolution fluorescence microscopy images of foams as a function of PTMS concentration (wt%) where the foams were initially generated by adding 1 wt% of AO32 surfactant into 1 wt% of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticle dispersion; (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 15 and (f) 20.

## 4. 결 론

본 연구에서는 실란 커플링제 PTMS를 사용하여 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 표면을 친수성에서 소수성으로 개질하였으며, 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 기포 및 에멀전 안정화제로의 적용 가능성을 시험하고자 나노입자 표면의 소수성 변화가 기포와 에멀전의 안정성에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. PTMS에 의한 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 표면 개질은 FT-IR, TGA, DSC, XRD 및 XPS 분석을 통하여 PTMS가 나노입자 표면에 성공적으로 결합되었음을 확인하였다. 또한 부상 시험 및 접촉각 측정을 통하여 PTMS 농도 증가에 따라 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 표면의 소수성이 증가하며, PTMS 농도 5 wt% 조건에서 active ratio와 접촉각이 각각  $93.2 \pm 1.0\%$ 와  $91.1 \pm 0.2^\circ$ 로 측정되었다.

동일한 부피의 물과 데칸 오일 혼합 용액에 PTMS로 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 2 wt% 첨가하여 에멀전을 제조하였으며, PTMS 농도 증가에 따른 에멀전의 전기 전도도를 측정한 결과, 수용액 중의 PTMS 농도 5 wt% 조건에서 에멀전 형태가 O/W에서 W/O로 상전이가 일어나는 것을 확인하였고, 평균 크기가  $121.4 \pm 8.6$  nm의 가장 작은 에멀전이 생성되었다. 또한 PTMS로 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 1 wt%를 함유하는 수용액에 대한 기포 안정성 실험 결과, PTMS 농도 5 wt%에서 가장 안정한 기포가 생성됨을 확인하였다. 따라서 5 wt% PTMS로 개질된 CaCO<sub>3</sub> 나노입자를 에멀전 유화제 및 기포 안정화제로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부 중견기업 글로벌 도약 기술개발 지원 사업(N063600016, 방부기능이 포함된 생활용품 친환경 다기능 고분자 계면활성제와 건축용 차세대 고분자 계면활성제 개발)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

- Z. G. Cui, Y. Z. Cui, C. F. Cui, Z. Chen, and B. P. Binks, Aqueous foams stabilized by *in situ* surface activation of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles via adsorption of anionic surfactant, *Langmuir*, **26**, 12567-12574 (2010).
- K. Premphet and P. Horanont, Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites: Effect of elastomer polarity, *Polymer*, **41**, 9283-9290 (2000).
- C. Wang, Y. Sheng, H. Bala, X. Zhao, J. Zhao, X. Ma, and Z. Wang, A novel aqueous-phase route to synthesize hydrophobic CaCO<sub>3</sub> particles *in situ*, *Mater. Sci. Eng. C*, **27**, 42-45 (2007).
- M. A. Osman and U. W. Suter, Surface treatment of calcite with fatty acids: Structure and properties of the organic monolayer, *Chem. Mater.*, **14**, 4408-4415 (2002).
- S. Mihajlović, A. Daković, Ž. Sekulić, V. Jovanović, and D. Vučinić, Influence of the modification method on the surface adsorption of stearic acid by natural calcite, *J. Serb. Chem. Soc.*, **67**, 1-19 (2009).
- Z. Demjén, B. Pukánszky, and J. Nagy, Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene, *Polymer*, **40**, 1763-1773 (1999).
- E. Fekete and B. Pukánszky, Surface coverage and its determination: Role of acid-base interactions in the surface treatment of mineral fillers, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 269-275 (1997).
- G. S. Deshmukh, S. U. Pathak, D. R. Peshwe and J. D. Ekhe, Effect of uncoated calcium carbonate and stearic acid coated calcium carbonate on mechanical, thermal and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT)/calcium carbonate composites, *Bull. Mater. Sci.*, **33**, 277-284 (2010).
- Y. Yin and X. Wang, Wet surface modification of light calcium carbonate powder by aluminate coupling agent, *Adv. Mater. Res.*, **79-82**, 1967-1970 (2009).
- J. Liao, G. Du, X. Qiao, and D. Hao, Surface modification of diatomite by stearic acid and its effects on reinforcing for natural rubber/styrene butadiene rubber blend, *J. Chin. Ceram. Soc.*, **39**, 641-645 (2011).
- K. Esumi and M. Ueno, *Structure-performance Relationships in Surfactant*, Marcel Dekker, New York (1997).
- I. Grosse and K. Estel, Thin surfactant layers at the solid interface, *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 1000-1006 (2000).
- F. Tiberg, J. Brinck, and L. Grant, Adsorption and surface-induced self-assembly of surfactants at the solid-aqueous interface, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 411-419 (1999).
- P. Somasundaran and L. Huang, Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **88**, 179-208 (2000).
- E. M. Song, D. W. Kim, B. J. Kim, and J. C. Lim, Surface modification of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by alkylbenzene sulfonic acid surfactant, *Colloids Surf. A*, **461**, 1-10 (2014).
- E. M. Song, D. W. Kim, and J. C. Lim, Effect of adsorption of laureth sulfonic acid type anionic surfactant on the wetting property of CaCO<sub>3</sub> substrate, *J. Ind. Eng. Chem.*, **28**, 351-358 (2015).
- D. W. Kim, J. Y. Lee, S. M. Lee, and J. C. Lim, Surface modification of calcium carbonate nanoparticles by fluorosurfactant, *Colloids Surf. A*, **536**, 213-223 (2018).
- J. Y. Lee, S. H. Jo, and J. C. Lim, Effect of surface modification of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by a silane coupling agent methyltrimethoxysilane on the stability of foam and emulsion, *J. Ind. Eng. Chem.*, **74**, 63-70 (2019).
- Z. Y. Yang, Y. J. Tang, and J. H. Zhang, Surface modification of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles with silane coupling agent for improvement of the interfacial compatibility with styrene-butadiene rubber (SBR) latex, *Chalcogenide Lett.*, **10**, 131-141 (2013).
- N. Shimpi, A. Mali, D. P. Hansora, and S. Mishra, Synthesis and surface modification of calcium carbonate nanoparticles using ultrasound cavitation technique, *Nanosci. Nanoeng.*, **3**, 8-12 (2015).
- S. Mishra, A. Chatterjee, and R. Singh, Novel synthesis of nano calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>)/polystyrene(PS) core-shell nanoparticles by atomized microemulsion technique and its effect on properties of polypropylene(PP) composites, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 2571-2582 (2011).
- E. Mavropoulos, A. M. Costa, L. T. Costa, C. A. Achete, A. M., J. M. Granjeiro, and A. M. Rossi, Adsorption and bioactivity studies of albumin onto hydroxyapatite surface, *Colloids Surf. B*, **83**, 1-9 (2011).
- S. Ghosh, S. K. Goswami, and L. J. Mathias, Surface modification of nano-silica with amides and imides for use in polyester nanocomposites, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6073-6080 (2013).
- S. Ek, A. Root, M. Peussa, and L. Niinisto, Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with 1H MAS NMR results, *Thermochim. Acta*, **379**, 201-212 (2001).

25. B. P. Binks and S. O. Lumsdon, Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions, *Langmuir*, **16**, 8622-8631 (2000).
26. B. P. Binks and J. A. Rodrigues, Double inversion of emulsions by using nanoparticles and a di chain surfactant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5389-5392 (2007).
27. D. E. Tambe and M. M. Sharma, Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions: I. An experimental investigation, *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 244-253 (1993).
28. Z. G. Cui, C. F. Cui, Y. Zhu, and B. P. Binks, Multiple phase inversion of emulsions stabilized by *in situ* surface activation of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles via adsorption of fatty acids, *Langmuir*, **28**, 314-320 (2012).
29. B. P. Binks, Particles as surfactants-similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 21-41 (2002).
30. E. Rio, W. Drenckhan, A. Salonen, and D. Langevin, Unusually stable liquid foams, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **205**, 74-86 (2014).
31. P. D. I. Fletcher, and B. L. Holt, Controlled silanization of silica nanoparticles to stabilize foams, climbing films, and liquid marbles, *Langmuir*, **27**, 12869-12876 (2011).
32. U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, Ultrastable particle-stabilized foams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3526-3530 (2006).
33. B. P. Binks and T. S. Horozov, Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **117**, 3788-3791 (2005).