

실란 커플링제 옥틸트리메톡시실란에 의해 표면 개질된 탄산칼슘 나노입자가 에멀전 및 기포 안정성에 미치는 영향

임종주[†] · 박기호 · 이정민 · 신희동

동국대학교 화학공학과
(2022년 6월 27일 접수, 2022년 7월 7일 수정, 2022년 7월 7일 채택)

Effect of Surface Modification of Calcium Carbonate Nanoparticles by Octyltrimethoxysilane on the Stability of Emulsion and Foam

Jong Choo Lim[†], Ki Ho Park, Jeong Min Lee and Hee Dong Shin

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea
(Received June 27, 2022; Revised July 7, 2022; Accepted July 7, 2022)

초 록

본 연구에서는 실란 커플링제 옥틸트리메톡시실란(octyltrimethoxysilane, OTMS)을 사용하여 친수성 탄산칼슘(CaCO_3) 나노입자의 표면을 개질하였으며, OTMS에 의한 CaCO_3 나노입자의 표면 개질은 FT-IR, DSC, XRD, XPS 및 TGA 분석을 통하여 확인하였다. 또한 부유 시험과 접촉각 측정을 통하여 OTMS 농도가 CaCO_3 나노입자의 표면 소수성 변화에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 부유 시험 결과에 따르면 1 wt% OTMS 농도 조건에서 측정된 active ratio 값이 $97.0 \pm 0.5\%$ 로서, OTMS가 CaCO_3 나노입자 표면을 매우 효율적으로 소수화 개질하는 실란 커플링제임을 알 수 있었다. 또한 OTMS로 개질된 CaCO_3 나노입자 1 wt%를 함유하는 수용액에 대한 기포 안정성 측정 결과, OTMS 농도가 1 wt%인 조건에서 가장 안정한 기포가 생성되며, 접촉각은 $91.8 \pm 0.7^\circ$ 임을 확인하였다. 또한 동일한 1 wt% OTMS 농도 조건에서 에멀전 입자 크기가 가장 작은 안정한 상태의 에멀전이 형성됨을 확인하였다. 이러한 결과들은 OTMS로 개질된 CaCO_3 나노입자가 다양한 산업 응용 분야에서 기포 안정화제 및 에멀전 유화제로서 적용이 가능함을 의미하는 것이다.

Abstract

In this study, the surface modification of calcium carbonate (CaCO_3) nanoparticles by a silane coupling agent, octyltrimethoxysilane (OTMS), was investigated and characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermogravimetric analysis (TGA) analysis. Both floating tests and contact angle measurements were also conducted to study the effect of OTMS concentration on the hydrophobicity of CaCO_3 nanoparticles. It was found that the active ratio for the CaCO_3 nanoparticles modified by 1 wt% of OTMS was $97.0 \pm 0.5\%$, indicating that OTMS is a very effective silane coupling agent in enhancing the hydrophobicity of the CaCO_3 nanoparticle surface. The most stable foam was generated with 1 wt% of CaCO_3 nanoparticles in aqueous solutions at 1 wt% of OTMS, where the contact angle of water was found to be $91.8 \pm 0.7^\circ$. It was also found that the most stable emulsion drops were formed at the same OTMS concentration. These results suggest that CaCO_3 nanoparticles modified by a silane coupling agent OTMS are a powerful candidate for a foam stabilizer or an emulsifier in many industrial applications.

Keywords: Surface modification, Calcium carbonate nanoparticles, Octyltrimethoxysilane, Emulsion emulsifier, Foam stabilizer

1. 서 론

탄산칼슘(calcium carbonate, CaCO_3) 나노입자는 고분자 첨가제, 윤

활유 첨가제, 페인트, 식품, 화장품 등의 다양한 산업에서 널리 사용되고 있다[1-2]. 예를 들면, CaCO_3 나노입자는 플라스틱의 충격강도, 압축, 인장 등의 물성을 개선하는 고분자 첨가제로 널리 적용되며, 제지와 고분자 제조 과정에서 충전제로 사용된다[1-2]. 그러나 CaCO_3 나노입자 표면은 친수성이 크고 표면 에너지가 높아서 쉽게 응집체를 형성하는 등의 이유로 분산이 어렵다는 점과 다양한 조건에서의 적용이 제한되는 문제점이 있다[1-21]. 특히 CaCO_3 나노입자 표면의 과도한 친수성으로 인하여 대부분의 유체-유체 계면에서 CaCO_3 나노입자

[†] Corresponding Author: Dongguk University
Department of Chemical and Biochemical Engineering, Seoul 04620, Korea
Tel: +82-2-2260-3707 e-mail: jongchoo@dongguk.edu

의 배향 및 축적이 어려우며, 소수성 고분자와의 상용성 문제가 발생한다[2,9]. 따라서 친수성 CaCO_3 나노입자 표면의 적절한 표면 개질은 다양한 산업 분야에서 CaCO_3 나노입자가 광범위하게 사용되기 위하여 해결해야 하는 전제 조건이라고 할 수 있다[1,2,5-7,19].

최근 음이온 계면활성제 알킬벤젠 술폰산(alkylbenzene sulfonic acid)의 선형과 측쇄형의 2종류를 각각 사용하여 CaCO_3 나노입자를 표면 개질한 후 접촉각을 측정할 결과, CaCO_3 나노입자 표면의 소수성이 최대인 계면활성제 농도 조건에서 접촉각이 60° 이하로 나타났다[15]. 또한 음이온 계면활성제 마그네슘라우레스황산염(magnesium laureth sulfate)과 칼슘라우레스황산염(calcium laureth sulfate)을 각각 사용하여 CaCO_3 나노입자를 표면 개질한 경우에도 나노입자 표면의 소수성이 최대인 조건에서도 접촉각이 56° 이하로서 산업적 응용에는 제한이 있음을 확인하였다[16]. 반면에 CaCO_3 나노입자를 불소계 음이온 계면활성제 Zonyl TBS를 사용하여 표면 개질한 경우에는 Zonyl TBS 0.17 wt% 농도 조건에서 접촉각이 93° 로 측정되었으며, 또한 형성된 기포의 안정성이 우수한 것으로 확인되어 Zonyl TBS를 사용하여 표면 처리한 CaCO_3 나노입자가 기포 안정화제로 사용될 수 있음을 확인하였으나 Zonyl TBS가 매우 고가인 관계로 산업적 적용은 제한될 것으로 판단되었다[17].

한편 실란 커플링제(silane coupling agent) 메틸트리메톡시실란[methyltrimethoxysilane, MTMS, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$] 및 프로필트리메톡시실란[propyltrimethoxysilane, PTMS, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]을 각각 사용하여 CaCO_3 나노입자 표면을 개질한 결과, MTMS 및 PTMS의 농도가 각각 15 wt% 및 5 wt% 농도 조건에서 접촉각이 각각 $89.6 \pm 0.49^\circ$ 및 $91.1 \pm 0.2^\circ$ 로 측정되었다[18,21]. 또한 MTMS 및 PTMS 각각의 농도에 따른 에멀전 및 기포 안정성에 관하여 살펴본 결과, MTMS 및 PTMS의 농도가 각각 15 wt% 및 5 wt% 농도 조건에서 안정한 상태의 에멀전 및 기포가 형성됨을 확인하였다[18,21]. 본 연구에서는 에멀전 유화제 및 기포 안정화제로 적용이 가능한 CaCO_3 나노입자 표면 개질을 위하여 사용하는 실란 커플링제 사용량을 줄이기 위하여 기존에 사용한 MTMS 및 PTMS와 비교하여 알킬 사슬 길이가 긴 옥틸트리메톡시실란[octyltrimethoxysilane, OTMS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]을 사용하여 CaCO_3 나노입자의 표면 개질에 대한 연구를 수행하였으며, OTMS를 이용한 CaCO_3 나노입자의 표면 개질 확인을 위하여 FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy), DSC (differential scanning calorimetry) 및 TGA (thermogravimetric analysis) 분석을 수행하였다. 또한 OTMS로 처리된 CaCO_3 입자 표면의 원소 분포 및 농도를 XRD (X-ray diffraction)와 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통하여 결정하였다. 아울러 CaCO_3 나노입자의 표면 개질에 미치는 OTMS 농도 영향을 살펴보기 위하여 접촉각 측정과 부유 시험(floating test)을 수행하였으며, OTMS로 표면 개질된 CaCO_3 나노입자의 에멀전 유화제 및 기포 안정화제로서의 적용 가능성을 검토하기 위하여 CaCO_3 나노입자 표면의 소수성이 에멀전 및 기포의 안정성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 CaCO_3 나노입자의 평균 크기가 78 nm이고 백색도가 97.01 L인 COLLOID-7000을 동양소재산업(주)에서 구입하여 실험에 사용하였으며[15-18,21], 실란 커플링제는 순도 95%인 OTMS를 Sigma-Aldrich에서 구입하여 CaCO_3 나노입자의 표면 개질에 사용하였

다. 에멀전 제조에 사용한 n-데칸($\geq 99\%$)과 형광 입자 실험에 사용한 n-도데칸($\geq 99\%$), 로다민 B (rhodamine B, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, $\geq 95\%$) 염료, 시클로헥산($\geq 99.5\%$), 아세톤($\geq 99\%$) 등은 모두 Sigma-Aldrich Co에서 구입하여 사용하였다. 기포 안정성 실험에 사용한 비이온 계면활성제 ELOTANT™ AO32 (dimethyl lauryl amine oxide)는 LG생활건강에서 제공받아 별다른 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 시료 제조에 사용된 물은 Nanopure (Sybron-Brinkman Inc.) 이온 교환 시스템을 거친 3차 증류수를 사용하였으며, pH 조절제로는 순도 99% 이상의 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 Sigma-Aldrich에서 구입하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. CaCO_3 나노입자 개질 및 개질된 CaCO_3 나노입자 표면 특성 측정

CaCO_3 나노입자 2.5 g를 증류수 50 mL에 넣고 일정량의 OTMS를 첨가한 다음 25°C 에서 20 min 동안 교반한 후 혼합물을 원심분리기(A50S-6 rotor, Mega 17R, HANIL Science Industrial)를 사용하여 3000 rpm 조건에서 10 min 동안 원심 분리하여 상층액으로부터 OTMS로 표면 개질된 CaCO_3 나노입자를 분리하였다. 분리한 CaCO_3 나노입자를 증류수로 수차례 세척하여 기포를 완전히 제거한 후 100°C 의 오븐에서 3 h 동안 건조하여 나노입자 표면에 남아 있는 수분을 완전히 제거하였다.

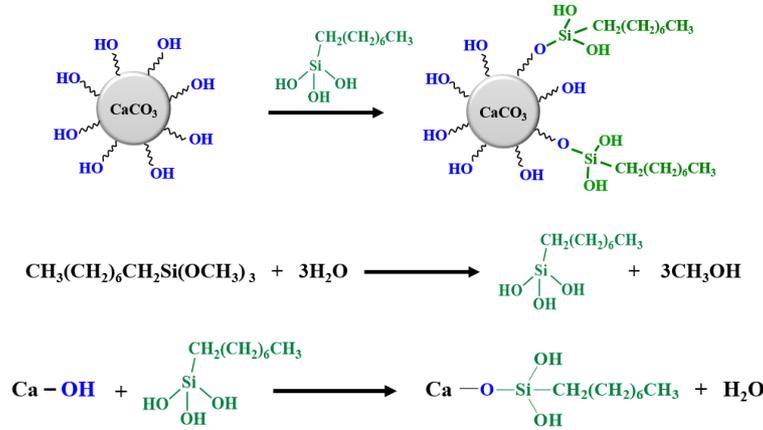
OTMS에 의하여 표면 개질된 CaCO_3 나노입자들의 표면 특성 분석을 위하여 FT-IR (IRAffinity-1, Shimadzu corp.), DSC (Q10 v9.9, TA Instruments), XRD (ATX-G, Rigaku), TGA (N-1000 SCINCO, Korea) 및 XPS (Versa Probe 5000, PHI) 등을 사용하였다. FT-IR, DSC, XRD, XPS 및 TGA 분석에 관한 상세한 실험 과정은 기존의 연구에서 보고된 바 있다[17,18,21].

OTMS로 표면 처리한 CaCO_3 나노입자 130 mg을 10 MPa의 압력을 가하여 제조한 펠릿 표면에 증류수를 떨어뜨린 후 Kruss사의 pendant drop tensiometer (DSA 100)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 또한 OTMS 농도에 따른 CaCO_3 나노입자 표면의 소수성 변화를 살펴보기 위하여 부유 시험을 수행하여 그 결과를 active ratio로 나타내었다. Active ratio는 부유 시험에서 사용한 CaCO_3 나노입자 중에 공기의 계면에 떠오르는 입자의 무게 비율로 정의되며, 자세한 부유 시험 방법은 기존의 연구에서 보고된 바 있다[17,18,21].

2.2.2. 에멀전 및 기포 제조 및 특성 분석

동일한 부피의 증류수와 데칸 오일 혼합액에 중량 기준으로 2%의 CaCO_3 나노입자를 첨가한 후 호모게나이저 (HMZ-20DN, Hana Instruments)를 사용하여 3000 rpm 조건에서 3 min 동안 교반하여 에멀전을 제조하였다. 에멀전 입자 크기는 광학 현미경 (Nikon ECLIPSE-TS100)을 사용하여 측정하였고, 에멀전의 전기전도도를 Accumet 30 conductivity meter를 사용하여 측정함으로써 에멀전 형태를 결정하였다. 또한 기포 안정성을 평가하기 위하여 AO32 비이온 계면활성제 1 wt%를 첨가한 후 Foamsan (IFAC, Germany)을 사용하여 평가하였다[17,18,21].

에멀전과 기포 액막의 이미지는 형광 현미경(Nikon ECLIPSE TS100)을 사용하여 관찰하였다. 형광 현미경 관찰을 위해 로다민 B 형광 시료를 사용하여 CaCO_3 나노입자를 염색하였으며, 로다민 B 형광 시료는 아세톤과 시클로헥산 부피 비율이 각각 25%와 75%인 용액에 로다민 B를 1 mL 첨가하여 사용하였다. CaCO_3 나노입자 염색에 관한 상세한 실험 과정은 기존의 연구에서 이미 언급된 바 있다[17,18,21].



Scheme 1. Surface modification of CaCO₃ nanoparticles with OTMS.

3. 결과 및 고찰

3.1. CaCO₃ 나노입자 표면 개질

Scheme 1에 나타난 것처럼 OTMS에 의한 CaCO₃ 나노입자 개질은 실란 커플링제 OTMS가 물과 반응하여 CH₃(CH₂)₆CH₂Si(OH)₃과 메탄올(CH₃OH)이 형성하는 반응과 생성된 CH₃(CH₂)₆CH₂Si(OH)₃이 다시 CaCO₃ 나노입자 표면의 OH와 반응하여 Ca-O-Si 화학적 결합이 형성되는 2개의 반응들에 의하여 진행된다[19]. 나노입자 표면에 형성된 Ca-O-Si는 표면 에너지를 감소시키고, 개질 후 분산력을 증가시켜 표면 배제(surface exclusion) 및 입체 장애(steric hindrance) 등의 효과를 주는 것으로 보고된 바 있다[19,21].

3.2. CaCO₃ 나노입자 표면 특성

OTMS를 사용하여 표면 개질한 CaCO₃ 나노입자 표면 특성을 측정하기 위하여 표면 개질 전과 후의 CaCO₃ 나노입자에 대하여 FT-IR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figures 1(a), (b)에 각각 나타내었다. Figure 1(a)에 나타난 표면 개질 전의 CaCO₃ 나노입자에 대한 FT-IR 분석 결과에서 볼 수 있듯이 C-O 결합을 나타내는 3개의 피크가 1455, 875, 711 cm⁻¹에서 나타났다. 한편 Figure 1(b)에 나타난 OTMS를 사용하여 표면 개질한 CaCO₃ 나노입자에 대한 FT-IR 분석 결과에서는 Figure 1(a)에서 나타난 3개의 피크 외에 2965 cm⁻¹ (C-H), 1170 cm⁻¹ (Si-O-Si), 778 cm⁻¹ (Si-CH₃)에서 피크가 추가로 나타남을 알 수 있으며, 이는 OTMS가 CaCO₃ 나노입자 표면에 화학적으로 결합되었음을 나타낸다[6,18,20-22]. 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 농도의 OTMS를 각각 사용하여 표면 개질한 CaCO₃ 나노입자에 대하여 DSC 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. DSC 측정 결과로부터 모든 서머그램(thermogram)들은 동일한 흡열 피크 형태를 나타내며, 표면 개질된 CaCO₃에 열을 가했을 때, 300~350 °C의 온도 조건에서 흡열 피크를 확인할 수 있었다. 이는 CaCO₃ 나노입자 표면에 결합된 OTMS가 열을 흡수하여 열분해되면서 입자 표면으로부터 탈착되는 것을 나타내며, 또한 OTMS 농도에 따라 흡열 피크의 크기가 증가한 것은 OTMS 농도가 증가함에 따라 OTMS와 CaCO₃ 나노입자의 결합이 증가하였기 때문이다.

표면 개질 전과 후의 CaCO₃ 나노입자의 XRD 분석 결과를 나타낸 Figure 3에서 볼 수 있듯이 표면 개질 전과 후의 CaCO₃ 나노입자는 모두 동일한 방해석(calcite) 결정 구조를 갖는 것을 확인하였다[18,

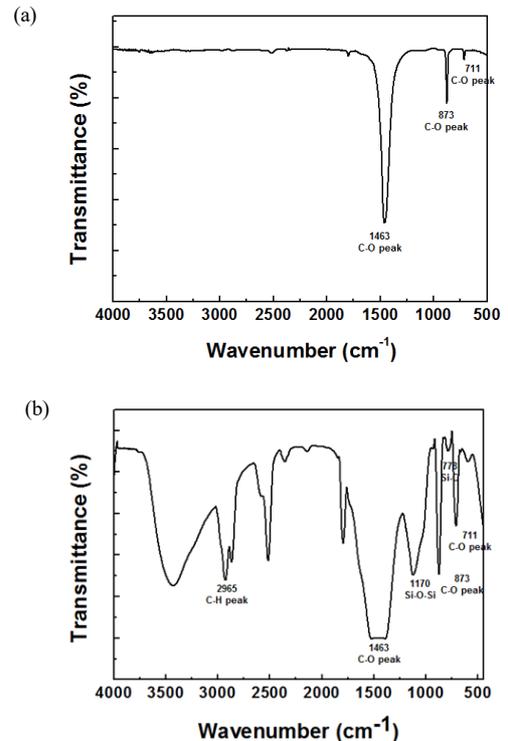


Figure 1. FT-IR spectra obtained at 25 °C; (a) pure CaCO₃ nanoparticles, (b) CaCO₃ nanoparticles modified by OTMS.

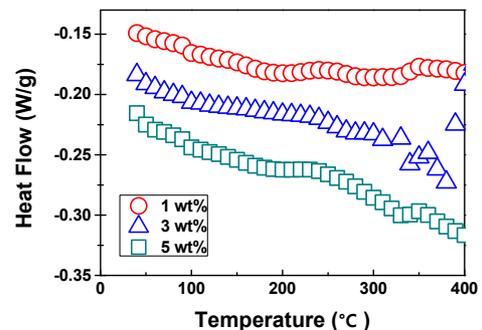


Figure 2. DSC spectra of CaCO₃ nanoparticles modified by OTMS.

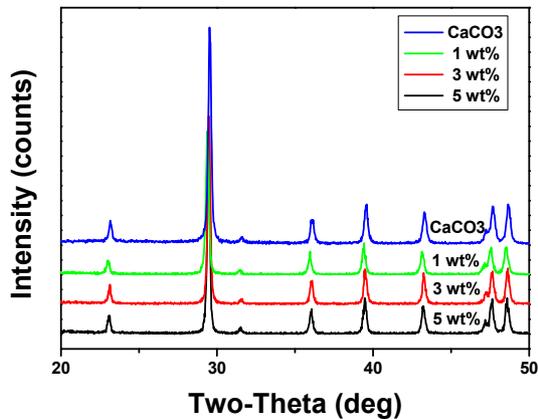


Figure 3. XRD spectra of pure CaCO₃ nanoparticles and CaCO₃ nanoparticles modified by OTMS.

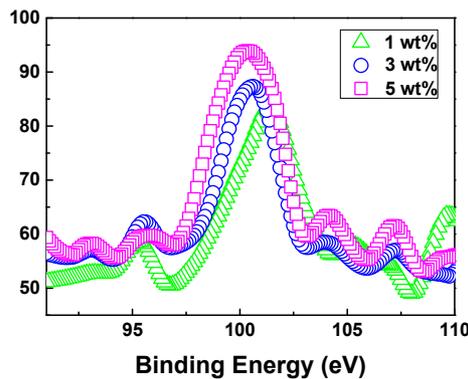


Figure 4. XPS spectra of CaCO₃ nanoparticles modified by OTMS.

Table 1. XPS Analysis Data for CaCO₃ Nanoparticles Modified by OTMS at 25 °C

OTMS concentration (wt%)	Atomic concentration (%)				
	Ca	Si	O	C	Si/Ca
0	14.5	0.0	50.46	35.0	0.0
1	17.3	4.1	53.6	23.6	23.7
3	16.9	7.2	48.3	25.2	42.6
5	15.3	9.6	46.0	29.2	62.7

19,21]. 또한 OTMS 농도 증가에 따라 표면을 개질한 후의 CaCO₃ 나노입자에서 피크의 크기가 감소하는 것을 알 수 있었는데 이는 OTMS 농도 증가에 따라 OTMS와 CaCO₃ 나노입자의 결합이 증가하여 표면 코팅 층의 두께가 증가하기 때문이다[18,21,23]. 1, 3, 5 wt%의 OTMS로 각각 표면 개질한 CaCO₃ 나노입자에 대하여 XPS 분석을 진행하여 CaCO₃ 나노입자 표면에 존재하는 원소들을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 4와 Table 1에 나타내었다. XPS 분석 결과로부터 OTMS 농도가 증가함에 따라 나노입자 표면에 위치한 Si/Ca 조성이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 OTMS 농도 증가에 따라 CaCO₃ 입자 표면에 결합한 OTMS의 농도가 증가하는 것을 의미하는 것이다.

실란 커플링제 OTMS를 사용하여 표면 개질하기 전과 후의 CaCO₃ 나노입자에 대하여 각각 TGA 측정을 수행하였다. Figure 5에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 25~200 °C 조건에서의 중량 감소는 입자 표면

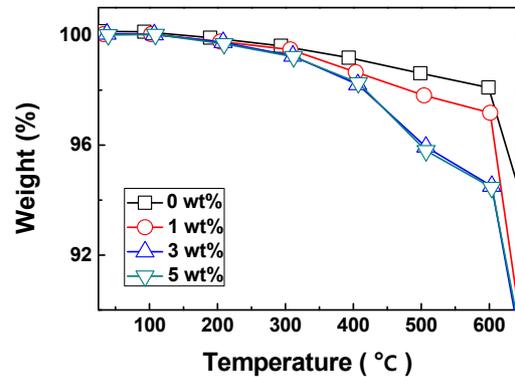


Figure 5. TGA curves of CaCO₃ nanoparticles modified by OTMS.

Table 2. The Number of Hydroxyl Group Per Unit Area of CaCO₃ Nanoparticles Replaced by OTMS, Calculated from TGA Measurement

OTMS concentration (wt%)	0	1	3	5
Number of hydroxyl group per unit area of CaCO ₃ nanoparticles replaced by OTMS	0	2.58	3.73	3.79

에 물리적으로 흡착된 수분의 제거에 기인한 것이며, 200~600 °C 조건에서의 중량 감소는 CaCO₃ 나노입자의 표면에 존재하는 OH와 나노입자와 결합한 OTMS의 열분해에 의한 것이다. 또한 Figure 5의 결과에서 볼 수 있듯이 OTMS 농도 증가에 따라 200~600 °C 조건에서의 중량 감소가 증가하는 것은 OTMS 농도 증가에 따라 CaCO₃ 나노입자 표면과 결합한 OTMS 분자가 증가하였기 때문이다[18,19,21]. 또한 CaCO₃ 나노입자의 표면에 결합된 OTMS의 함량을 결정하기 위하여 TGA 측정 결과를 사용하여 OTMS와 반응하는 표면 OH의 비율을 구하였다. 이를 위하여 OTMS의 실라놀(silanol, Si-OH) 중 하나만이 평균적으로 반응한다고 가정하여 계산을 하였다[18,21,24,25]. Table 2에 정리하여 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 OTMS 농도 증가에 따라 OTMS와 반응하는 OH 그룹의 수는 증가하며, 5 wt% PTMS 농도 조건에서 OTMS와 반응하는 OH 그룹의 수는 CaCO₃ 단위 면적 nm²당 3.79개로 약 3~4개의 OH 그룹이 OTMS와 반응하는 것을 알 수 있으며, 이는 동일한 계열의 실란 커플링제 MTMS와 PTMS를 사용한 경우의 결과들과 일치하는 것을 알 수 있다[18,21].

OTMS 농도가 CaCO₃ 나노입자 표면의 소수성 변화에 미치는 영향에 관하여 살펴보기 위하여 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정 결과를 요약하여 나타낸 Table 3에서 볼 수 있듯이 OTMS 농도 증가에 따라 접촉각은 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 예를 들면 나노입자 개질 전에는 접촉각이 18.0 ± 1.1°인 것이 1 wt%의 OTMS로 CaCO₃ 나노입자의 표면을 개질 처리한 후 접촉각이 91.8 ± 0.7°로 급격히 증가함을 알 수 있다. 또한 부유 시험을 통하여 결정한 active ratio 결과를 요약하여 나타낸 Table 3의 결과에서 볼 수 있듯이 active ratio도 접촉각과 동일한 경향을 나타내었다. 즉, 표면 개질 전 active ratio 값이 0%에서 OTMS 1 wt%로 CaCO₃ 나노입자 표면을 개질 처리한 후 active ratio 값이 96.6 ± 0.9%로 급격히 증가하였다. 따라서 접촉각과 active ratio 측정 결과로부터 CaCO₃ 나노입자가 실란 커플링제 OTMS에 의하여 표면 개질되어 나노입자 표면의 소수성이 증가함을 확인할 수 있었다.

Table 3. Active Ratio, Contact Angle, Diameter of Emulsion Drop and Foam Stability Measured for CaCO₃ Nanoparticles Modified by OTMS at 25 °C

Concentration (wt%)	Contact angle (°)	Active ratio (%)	Drop diameter ^a (μm)	Foam stability ^b (%)
0	18.0±1.1	0.0±0.0	352.6±6.5	60.2±3.2
0.5	85.3±1.0	96.6±0.9	208.2±7.4	7.9±2.5
1	91.8±0.7	97.0±0.5	139.4±8.3	6.3±1.9
3	95.1±1.2	97.5±1.1	197.3±15.3	10.4±1.3
5	97.5±0.8	99.3±0.2	390.3±8.3	12.8±0.8
10	104.0±0.5	99.5±0.1	N/A	25.5±2.7
15	106.6±0.1	99.9±0.7	N/A	32.3±1.1
20	110.0±0.3	99.9±0.5	N/A	32.6±1.7

^a Emulsion was prepared using 1:1 volume ratio of n-decane and aqueous phase containing 2 wt% of CaCO₃ nanoparticle dispersion.

^b Percentage of foam volume decrease during 1500 s where foams were initially generated with 1 wt% AO32 surfactant solution containing 1 wt% of CaCO₃ nanoparticle dispersion.

3.3. 에멀전 유화제 적용 실험

OTMS로 표면 개질한 CaCO₃ 나노입자의 에멀전 유화제로의 적용 가능성을 검토하기 위하여 같은 부피의 증류수와 데칸 오일에 CaCO₃ 나노입자를 2 wt% 만큼 첨가하여 제조한 에멀전의 형태를 전기전도도 측정을 통하여 결정하였다. Figure 6의 결과에서 보듯이 표면 개질 전의 나노입자를 사용하여 제조한 에멀전의 전기전도도는 약 600 μS/cm의 높은 값을 나타냈으며, 나노입자 표면 개질에 사용한 OTMS 농도를 증가시키에 따라 전기전도도는 감소하다가 1 wt% 이상의 OTMS 농도 조건에서는 전기전도도가 거의 0에 가까운 값을 나타내었다. 이는 1 wt%보다 작은 농도의 OTMS로 표면 개질한 CaCO₃ 나노입자를 유화제로 사용하여 에멀전을 제조하는 경우에는 나노입자의 친수성 특성으로 인하여 oil in water (O/W) 형태의 에멀전이 형성되며, 반면에 1 wt%보다 큰 농도의 OTMS로 표면 개질한 CaCO₃ 나노입자를 사용하여 에멀전을 제조하는 경우에는 나노입자의 소수성 특성으로 인하여 water in oil (W/O) 형태의 에멀전이 형성되는 것을 의미한다. 또한 1 wt%의 OTMS 농도 조건에서는 에멀전 형태가 O/W에서 W/O로 반전되는 것을 알 수 있다.

OTMS 농도를 변화시키면서 제조한 에멀전 액적의 평균 입자 크기를 광학 현미경을 사용하여 측정한 결과를 Table 3에 정리하여 나타내었으며, 아울러 광학 및 형광 현미경을 사용하여 에멀전 액적 이미지를 관찰한 결과를 Figure 7에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 OTMS를 사용하지 않은 조건에서는 평균 크기가 352.6 ± 6.5 μm으로 매우 크지만 OTMS 농도가 증가할수록 나노입자의 소수성이 증가하면서 생성된 에멀전 평균 크기는 감소함을 알 수 있다. 특히 O/W 에멀전에서 W/O 에멀전으로 반전되는 1 wt%의 OTMS 농도 조건에서는 개질된 나노입자의 친수성과 소수성이 균형을 이루면서 평균 크기 139.4 ± 8.3 μm의 가장 작은 크기의 에멀전이 생성되었으며, 반면에 1 wt%보다 높은 OTMS 농도에서는 나노입자의 소수성이 증가하여 에멀전 크기가 다시 증가하게 된다. 이러한 결과는 1 wt% OTMS 농도 조건에서 접촉각이 91.8 ± 0.7°로, 입자의 표면과 물과의 접촉각이 90°일 때 열역학적으로 가장 안정한 에멀전이 생성된다는 기존의 결과들과도 일치함을 알 수 있다[26-29].

광학 및 형광 현미경을 사용하여 에멀전 액적 이미지를 관찰하여 표면 개질된 CaCO₃ 나노입자의 위치를 확인하였으며, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)에서 볼 수 있듯이 OTMS로 표면

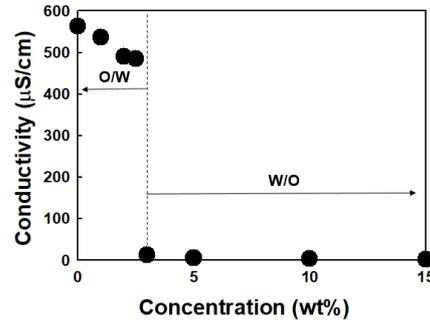


Figure 6. Electrical conductivity measurement for emulsions prepared using 1:1 volume ratio of n-decane and aqueous phase containing 2 wt% of CaCO₃ nanoparticle dispersion.

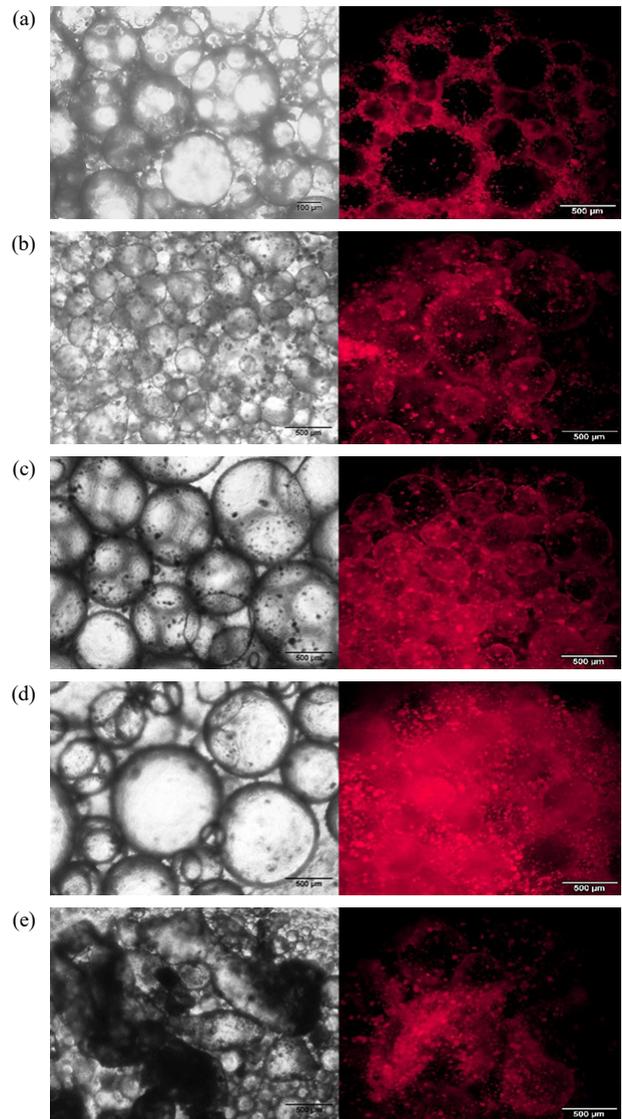


Figure 7. Optical and high resolution fluorescence microscopy images of emulsions as a function of OTMS concentration (wt%) where emulsion was prepared using 1:1 volume ratio of n-decane and aqueous phase containing 2 wt% of CaCO₃ nanoparticle; (a) 0, (b) 1, (c)3, (d) 5 and (e) 15.

개질하지 않은 경우에는 CaCO₃ 나노입자가 친수성을 띠고 있기 때문에 대부분 수용액 상에 위치하고 있다. 반면에 OTMS 농도가 증가할수록 나노입자의 소수성이 증가하면서 표면 개질한 나노입자가 대부분 물과 오일의 계면에 위치하는 것을 Figures 7(b)와 (c)에서 볼 수 있다. 반면에 W/O 에멀전이 형성된 높은 농도의 OTMS 조건에서는 입자의 소수성이 너무 커서 대부분의 나노입자들이 계면으로부터 이탈하여 오일 연속상에 존재하는 것을 Figures 7(d)와 (e)로부터 관찰할 수 있으며, 따라서 에멀전 입자들은 응집과 합일에 의하여 크기가 다시 증가하게 된다.

실란 커플링제 MTMS 및 PTMS를 각각 사용하여 CaCO₃ 나노입자 표면을 개질한 연구 결과에 의하면 MTMS 및 PTMS의 농도가 각각 15 wt% 및 5 wt% 농도 조건에서 접촉각이 각각 89.6 ± 0.49° 및 91.1 ± 0.2°로 측정되었고, 또한 MTMS 및 PTMS의 농도가 각각 15 wt% 및 5 wt% 농도 조건에서 가장 안정한 상태의 에멀전이 형성되었다.[18, 21]. 따라서 MTMS 및 PTMS와 비교하여 본 연구에서 사용한 OTMS를 CaCO₃ 나노입자의 표면 개질제로 사용할 경우 훨씬 적은 농도인 1 wt%를 사용하여 안정한 상태의 에멀전을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

3.4. 기포 안정화제 적용 가능성 실험

OTMS로 표면 개질된 CaCO₃ 나노입자의 기포 안정화제로서의 적용 가능성을 평가하기 위하여 시간에 따른 기포 안정성을 평가하여 그 결과를 1500 s 동안 감소한 기포 부피로 나타내었다. Table 3에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 OTMS 농도 증가에 따라 기포 안정성은 급격하게 증가하여 1 wt%의 OTMS 농도 조건 중에서 가장 안정한 기포가 형성되고 1 wt%보다 큰 농도의 OTMS 조건에서는 기포 안정성이 다시 감소하였다. 특히 1 wt%의 OTMS를 사용하여 표면 개질한 CaCO₃ 나노입자를 기포 안정화제로 사용한 경우에는 1500 s 동안 감소한 기포 부피가 6.3 ± 1.9%로서 가장 안정한 상태의 기포가 형성되었다. 이러한 결과는 1 wt% OTMS 농도 조건에서 에멀전 평균 입자 크기가 작은 안정한 상태의 에멀전이 형성된 결과와도 동일한 경향을 나타낸 것이며, 또한 1 wt% OTMS 농도 조건에서 접촉각이 91.8 ± 0.7°로서, 입자의 표면과 물과의 접촉각이 90°일 때 열역학적으로 가장 안정한 입자가 생성된다는 이전의 결과들과도 일치함을 알 수 있다[26-29]. 즉 접촉각이 90°보다 작은 경우에는 나노입자가 친수성을 띠기 때문에 대부분이 수용액 상에 위치하여 기포를 안정화하는 데 기여하지 못하며[17,18,21,30-32], 접촉각이 90°보다 큰 경우에는 소수성의 나노입자들은 대부분 공기 상에 위치하여 기포를 파괴하기 때문에 기포의 안정성이 저하되게 된다[17,18,21,32-34]. 반면에 접촉각이 90°인 조건에서는 대부분의 나노입자들이 수용액-기포 계면에 배향하며, 물-기포 계면에 배향한 나노입자는 계면에 존재하는 필름의 표면 점도를 증가시켜 필름 배수(film drainage)에 의하여 필름이 파괴되는 것을 방지할 뿐 아니라 입체 장벽을 형성하여 기포들의 합일을 방지하여 안정한 상태의 기포를 형성할 수 있다.

OTMS를 사용하여 표면 개질한 CaCO₃ 나노입자에 의해 안정화된 기포를 광학 및 고해상도 형광 현미경을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8(a)에서 볼 수 있듯이 개질하지 않은 CaCO₃ 나노입자를 사용한 경우, 친수성의 나노입자는 물-기포의 계면이 아닌 수용액 상에 위치하는 것을 볼 수 있다. 반면에 나노입자 개질에 사용한 OTMS 농도를 1 wt%로 증가시키기에 따라 대부분의 나노입자가 수용액 상으로부터 물-기포의 계면으로 이동하여 배향하는 것을 Figure 8(b)에서 관찰할 수 있으며, 물-기포 계면에 배향

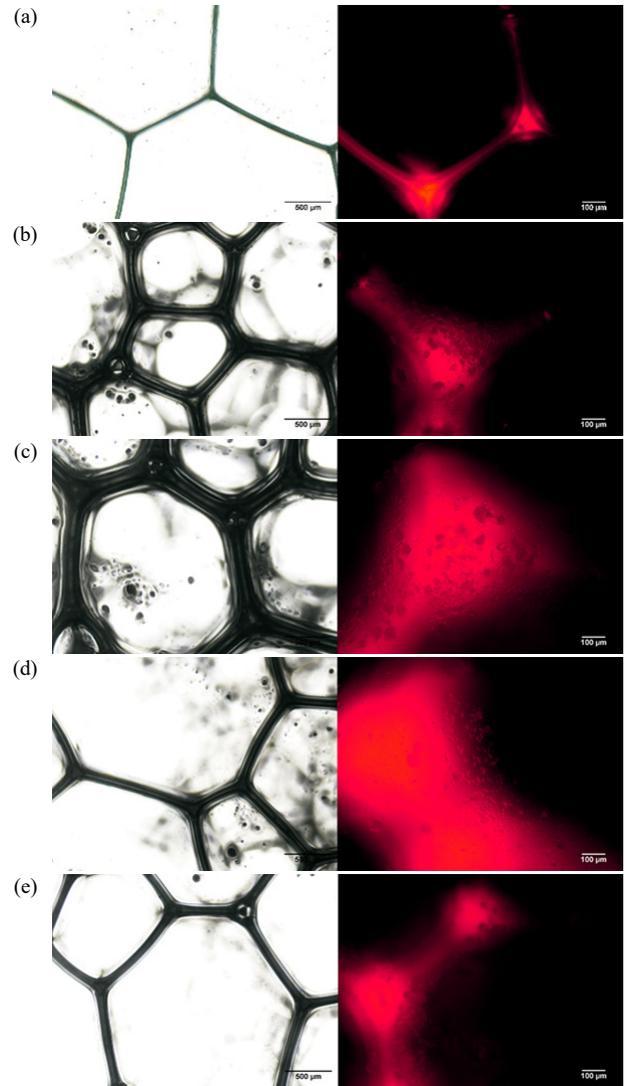


Figure 8. Optical and high resolution fluorescence microscopy images of foams as a function of OTMS concentration (wt%) where the foams were initially generated by adding 1 wt% of AO32 surfactant into 1 wt% of CaCO₃ nanoparticle dispersion; ; (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5 and (e) 15.

한 나노입자는 기포 사이의 합일을 방지하여 안정한 상태의 기포들을 형성하게 한다. 반면에 개질에 사용한 OTMS 농도를 3 wt%, 5 wt%, 15 wt%로 각각 증가시키면 나노입자의 소수성이 증가하여 대부분의 OTMS로 개질된 나노입자들이 물-기포의 계면 필름에 배향하는 것이 아니라 소수성의 기포 내에 위치한 것을 Figures 8(c), (d), (e)에서 관찰할 수 있으며, 따라서 나노입자들은 기포를 안정화하는 것이 아니라 기포를 파괴하는 역할을 하게 되어 기포의 안정성은 감소하게 된다.

최근에 발표된 연구 결과에 의하면 실란 커플링제 MTMS 및 PTMS를 각각 사용하여 CaCO₃ 나노입자 표면을 개질한 MTMS 및 PTMS의 농도가 각각 15 wt% 및 5 wt% 농도 조건에서 접촉각이 각각 89.6 ± 0.49° 및 91.1 ± 0.2°로 측정되었고, 또한 MTMS 및 PTMS의 농도가 각각 15 wt% 및 5 wt% 농도 조건에서 가장 안정한 상태의 기포가 형성되었다[18, 21]. 따라서 MTMS 및 PTMS와 비교하여 본 연구에서 사용한 OTMS를 CaCO₃ 나노입자의 표면 개질제로 사용할 경우

훨씬 적은 농도인 1 wt%를 사용하여 안정한 상태의 기포를 형성할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 실란 커플링제 OTMS를 사용하여 친수성 CaCO₃ 나노입자 표면을 소수성으로 개질하였으며, 개질된 CaCO₃ 나노입자 표면의 소수성 변화가 에멀전 및 기포의 안정성에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. OTMS에 의한 나노입자의 표면 개질은 FT-IR, DSC, XRD, XPS 및 TGA 분석을 통하여 확인하였으며, 부유 시험 및 접촉 각 측정을 통하여 1 wt%의 OTMS 농도 조건에서 active ratio와 접촉 각이 각각 $97.0 \pm 0.5\%$ 와 $91.8 \pm 0.7^\circ$ 로 평가되었다.

동일한 부피의 물과 데칸 오일 혼합 용액에 OTMS로 개질된 CaCO₃ 나노입자를 2 wt% 첨가하여 제조한 에멀전의 전기 전도도를 측정할 결과, 수용액 중의 OTMS 농도가 1 wt%인 조건에서 에멀전 형태가 O/W에서 W/O로 상전이가 일어나는 것을 확인하였고, 평균 입자 크기가 $139.4 \pm 8.3 \mu\text{m}$ 로서 에멀전 입자 크기가 가장 작은 안정한 상태의 에멀전이 형성되었다. 또한 OTMS로 개질된 CaCO₃ 나노입자 1 wt%를 함유하는 수용액에 대한 기포 안정성 측정 결과, OTMS 농도가 1 wt%인 조건에서 가장 안정한 기포가 생성됨을 확인하였다.

실란 커플링제 MTMS 및 PTMS를 각각 사용하여 CaCO₃ 나노입자 표면을 개질한 연구 결과에 의하면 MTMS 및 PTMS의 농도가 각각 15 wt% 및 5 wt% 농도 조건에서 접촉각이 각각 $89.6 \pm 0.49^\circ$ 및 $91.1 \pm 0.2^\circ$ 로 측정되었고, 또한 MTMS 및 PTMS의 농도가 각각 15 wt% 및 5 wt% 농도 조건에서 가장 안정한 상태의 에멀전 및 기포가 형성되었다. 따라서 MTMS 및 PTMS와 비교하여 본 연구에서 사용한 OTMS를 CaCO₃ 나노입자의 표면 개질제로 사용할 경우 훨씬 적은 농도인 1 wt%를 사용하여 안정한 상태의 에멀전 및 기포가 형성될 수 있음을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 소재부품기술개발-소재부품패키지형 (과제번호 20011027, 반도체 디스플레이 공정용 불소계 계면활성제 제조 기술 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 CaCO₃ 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 CaCO₃ 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 CaCO₃ 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 lauric sulfonic acid type anionic surfactant on the wetting property of CaCO₃ 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 CaCO₃ 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 CaCO₃ 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).
- Y. J. Lee, K. H. Park, and J. C. Lim, Effect of surface modification of CaCO₃ nanoparticles by a silane coupling agent propyltrimethoxysilane on the stability of emulsion and foam, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 49-56 (2020).
- S. Mishra, A. Chatterjee, and R. Singh, Novel synthesis of nanocalcium carbonate (CaCO₃)/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).
23. E. Mavropoulos, A. M. Costa, L. T. Costa, C. A. Achete, A. Mello, J. M. Granjeiro, and A. M. Rossi, Adsorption and bioactivity studies of albumin onto hydroxyapatite surface, *Colloids Surf. B*, **83**, 1-9 (2011).
 24. 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).
 25. 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).
 26. 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).
 27. 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).
 28. 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).
 29. Z. G. Cui, C. F. Cui, Y. Zhu, and B. P. Binks, Multiple Phase inversion of emulsions stabilized by in situ surface activation of CaCO₃ nanoparticles via adsorption of fatty acids, *Langmuir*, **28**, 314-320 (2012).
 30. B. P. Binks, Particles as surfactants-similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 21-41 (2002).
 31. E. Rio, W. Drenckhan, A. Salonen, and D. Langevin, Unusually stable liquid foams, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **205**, 74-86 (2014).
 32. 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).
 33. U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, Ultrastable Particle-stabilized foams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3526-3530 (2006).
 34. B. P. Binks and T. S. Horozov, Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **117**, 3788-3791 (2005).

Authors

Jong Choo Lim; Ph.D., Professor, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; jongchoo@dongguk.edu

Ki Ho Park; M.Sc., Graduate Student, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; pkh@aekyung.kr

Jeong Min Lee; B.Sc., Graduate Student, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; mini079411@naver.com

Hee Dong Shin; B.Sc., Graduate Student, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea; wonhyoprince@naver.com