

## 치아 연마용 인산일수소칼슘의 합성 및 물리화학적 성질

서성수 · 황성주 · 이기명 · 이계주<sup>#</sup>

충남대학교 약학대학

(Received January 25, 1993)

### Synthesis and Physico-Chemical Properties of Dicalcium Phosphate Dihydrate for Dental Abrasive

Sung Soo Suh, Sung-Joo Hwang, Ki Myung Lee and Gye Ju Rhee<sup>#</sup>  
College of Pharmacy, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

**Abstract**—Dental abrasive, dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) was prepared and the several important factors affecting on the quality of toothpaste were investigated by means of set test, glycerine absorption, Coulter counter test, color difference, BET adsorption, mercury porosimetry, and rheogram comparing with two foreign DCPDs, MFO4 and Dentphos K. Sample DCPD was prepared by reaction between 85%  $H_3PO_4$  and 15% milk of lime at  $39^\circ C$  (pH 6.5), and stabilized with TSPP and TMP. The physicochemical properties of Sample DCPD were obtained as follows: whiteness (98.99), average particle size ( $15.5 \mu m$ ), pH (7.9), remainder particle weight (0.49 w/w%), glycerine absorption value (64 ml), and set test (passed).  $N_2$  adsorption curves (BET) of three kinds of DCPD showed non-porous type III isotherm. BET adsorption parameters of sample DCPD showed that surface area was  $24.9 m^2/g$ , total pore volume  $0.09 cm^3/g$  and average pore radius  $72.0 \text{ \AA}$ . The rheogram of the toothpaste containing each DCPD showed bulged plastic flow with yield value and thixotropic behavior. These results meet standard requirements as abrasive standard, and suggested that synthesized sample DCPD could be used a dental abrasive such as a high quality grade in practice as foreign DCPDs.

**Keywords** □ Dental abrasive, dicalcium phosphate dihydrate, set test, glycerine absorption, particle size, BET adsorption, mercury porosimetry, rheogram.

1943년 Manly<sup>1)</sup>가 치약에 연마제를 사용하는 것을 제창한 이래 오늘날까지 치약 중에 연마제가 첨가되어 사용되고 있다. 현재 연마제로는 인산일수소칼슘 2수화물(dicalcium phosphate dihydrate,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ; 이하 DCPD라 칭한다) 이 주류를 이루며, 칩강실리카,<sup>2)</sup> 칩강탄산칼슘,<sup>3,4)</sup> 수산화알루미늄<sup>5,6)</sup> 등도 사용되고 있다. Paste에 사용되는 연마제의 요건으로는 무색, 무취의 백색분말로서 물에는 불용성이고 연마력은 치아(범랑질의 경도=4~5, 상아질의 경도=2~2.5)<sup>7)</sup>에 손상을 주지 않을 정도로 낮아야 하고,<sup>8,9)</sup> 광택도는 높아야 하며, 다른 성분과 반응하지 않아야 한다. 연마제중 DCPD는 대한약전에 수재된 의약품으로 다른 연마제에 비하여 연마력이 낮고 세정력이 우수하기

때문에 가장 많이 사용되고 있다. DCPD는 이 밖에도 의약품의 부형제,<sup>10)</sup> 식품첨가제<sup>11)</sup> 또는 사료용으로 널리 사용되고 있는 약품이다.

연마제로서의 DCPD는 제조과정 중의 중화과정, 안정화제의 함량, 건조방법 및 분쇄방법 등에 따라 paste의 품질과 관련된 물리화학적 성질 및 보존시의 장기 상태안정성(stability)에 많은 영향을 미친다. 특히 toothpaste 중의 글리세린이나 솔비톨과 같은 습윤제가 DCPD를 분해시켜 연마력이 높은 무수인산일수소칼슘(이하 DCPA라 칭한다)을 생성할 수 있으며, DCPD의 안정화제에 따라 치약 중의 주요 약효 성분인 불소<sup>6,12)</sup>의 활성을 감소시킬 수 있다. 따라서 연마제로서 적합한 DCPD의 제조방법에 대한 많은

연구가 진행되었다. 즉, Dale<sup>13)</sup> 등은 제이인산암모늄과 염화칼슘을 사용하여 DCPD를 제조하였으며, Hayakawa<sup>14)</sup> 등은 sodium ammonium hydrogen phosphate( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )와 염화칼슘을 사용하여 DCPD를 제조하였고, Moss와 Kramer<sup>15)</sup>는 인산에 석회유를 추가하여 pH를 조절하면서 DCPD를 제조하였으며, 이때 tetra sodium pyrophosphate(TSP)를 안정화제로 사용하였다. Harnisch 등<sup>16)</sup>은 alkaline earth metal pyrophosphate와 alkali metal pyrophosphate 등을 안정화제로 사용하였고, Yazawa<sup>17)</sup> 등과 Li<sup>18)</sup> 등은 불소의 안정성을 개선시키기 위하여 제 3 인산마그네슘(TMP)과 제 2인산마그네슘을 안정화제로 사용하여 DCPD를 제조하였다.

이처럼, dentifrice용 DCPD는 입자의 물리화학적 특성<sup>19)</sup> 및 안정성 등에서 고품질이 요구되는 약품으로 제조공정에 따라 제품의 품질에 많은 차이가 있기 때문에, 여러 외국의 인산염 제조업체들은 제조공정에 대한 know-how와 특허 등을 통해 다른 업체에서 도용할 수 없도록 기술장벽을 쌓고 있다.

따라서 본 실험에서는 toothpaste의 품질과 안정성을 만족시키는 고품질의 DCPD를 합성할 수 있는 최적조건을 확립하고, 이 방법으로 제조한 DCPD에 대하여 물리화학적 특성, 입자도, 입자의 모양, 입자의 동공 및 및 표면적 등의 분체학적 성질과 paste의 유동학 성질 등을 측정하여 기존의 외국산 DCPD와 치마용 연마제로서의 성질을 비교 평가하였다.

## 실험방법

**시약 및 기기**—본 실험에 사용한 시약은, 석회유(15% calcium hydroxide, Taehwa), 인산(85% orthophosphoric acid, oriental chemical Ind), sodium pyrophosphate(Junsei Chem. Co.), trimagnesium phosphate(Rhone-Poulenc Co.), 암모니아수(1st Grade, Junsei Chem. Co.), ammonium molybdate(G.R., Yakuri) 질산은(G.R., Inuicho Precipus Matal Co.), EDTA-Na(1st Grade, Kanto Chem. Co.), 염화암모늄(G.R., Rakuri Co.), 등이며, 대조 연마제로서는 MF04 DCPD(Akzo Co., Japan)과 Dentphos K DCPD(Knap-sack Co., Germany) 등을 사용하였으며 기타 시약은 일급 또는 특급을 사용하였다.

사용기기는 color difference meter(SZ-Σ 80II, Ni-

ppon Den Shoku Ind. Co., Japan), pH 미터(Model 620, Metrohm, Swiss), 쿨터카운터(Model TA-II, Coulter Electronics Ltd., U.K.), IR 스펙트로미터(Model 781, Perkin Elmer Limited, U.K.), SEM(JSM-840A, Jeol, Japan), BET 장치(Autosorb-1, Quantachrome Corp., U.S.A.), 페이스믹서(VME-6, Fryma-maschinen AG, Switzerland), 원자흡광광도계(Spectra AA-30, Varian, Australia), 점도계(RVF, Brookfield, U.S.A.) Roto 점도계(RV20, Haake, Germany), Pore sizer(Model 9300, Micromeritics, U.S.A.) 및 Lab spin flash(APV, Co.) 등을 사용하였다.

**DCPD의 합성**—정제된 85% 인산에 15% 석회유를 39°C에서 교반하에 추가하면서 최종 pH를 6.5로 조정하여 3시간 반응시켜 DCPD 결정이 얻은 후, 이에 일차 안정화제로서 sodium pyrophosphate를 0.2% 첨가하여 30분간 숙성시킨다. 이를 여과분리한 후 Lab spin flash를 사용하여, 입구온도 150°C, 출구온도 110°C, fan 회전속도 1800 rpm으로 열풍건조하였다. 여과된 모액은 반응조에 순환시켜 잔류 인산염을 회수하였다. 열풍건조를 하고 시료를 size control system을 이용하여 분별한 후 2차 안정화제로서 TMP(trimagnesium phosphate)를 1.5% 혼합하여 치마용 DCPD를 제조하였다.

**약전 규격실험**—대한약전 제 6개정판<sup>20)</sup>에 수재된 인산일수소칼슘의 규격 시험방법에 준하여 실험하였다.

**안정도 시험(Set test)**<sup>21,22)</sup>—이 시험은 DCPD의 결정수의 안정성을 측정하기 위한 것으로 10g의 인산일수소칼슘을 10 ml의 비이커에 넣고 85% 글리세린 25g을 가한 후 잘 교반한다. 이것을 시험관에 1.5 inch 높이에 놓고 끓는 물에 30분간 가열한 후 상온에서 냉각시켜 24시간 동안 방치했을 때 응고 또는 결정화의 여부로 안정도를 판단하였다. 이 때 처음과 같은 paste상을 유지하면 안정성이 양호한 것이고, 응고 또는 결정화가 일어날 경우 안정성이 불량한 것으로 판단한다.

**Liquid Absorption 측정법(Glycerine 흡수법)**—부렛에 50% 글리세린 용액을 채우고 DCPD 100g을 정확히 달아 400 ml 비이커에 옮긴후, 50% 글리세린 용액을 첨가하면서 유리봉으로 반죽하고 시료와 글리세린액이 균일하게 혼합되면 소량씩 글리세린 액을 첨가하면서 유리봉으로 십(+)자를 그려본다, 이때 십

(+)자의 흔적이 순간적으로 사라질 때를 종말점으로 하여 50% 글리세린액의 소비 ml를 읽는다.

**입자도 분포측정**— 전해질이 들어 있는 두 전극사이의 단벽에 뚫린 aperture에 전류를 통하고 그 구멍으로 전해질 속에 분산된 입자가 한알씩 통과할 때 전극에 감지되는 전기 저항치가 통과 하는 입자의 부피에 비례하는 원리를이용한 Coulter counter<sup>23)</sup>를 사용하고 aperture는 140  $\mu$ m를 사용하였다.

이 실험에서 평균 입자경은 중량기준 평균입자경(D<sub>50%</sub>)을 사용하였고, 분산성의 척도로서 다음 식과 같이 SPAN 인자를 사용하였다.

$$\text{SPAN} = \frac{D_{10\%} - D_{90\%}}{D_{50\%}}$$

**백색도 측정**—Color difference meter에 표준 cell (Y : 94.50, X : 92.60, Z : 11.80)을 장착하고 프로그램에 따라 조작하여 기준을 설정한 다음, 측정용 cell에 시료를 1/3정도 채우고 조심스럽게 두들겨서 밀면이 균일해지도록 만든 다음, 측정용 cell을 장착하여 표준 cell과 같은 방법으로 프로그램에 따라 측정하였다. 이를 3회 반복 실험하여 평균치를 얻었다.

**주사전자현미경 관찰**—이 약을 금증착기(IB-3 ion coater)에 넣고 진공도 0.1 torr 및 8 mA의 조건에서 3분간 입자표면을 순금으로 피복하여 주사전자현미경 본체내에 정확하고, 12 kV에서 적당한 배율로 측정하였다.

**BET 질소 흡착시험**—BET 질소 흡착장치를 이용하여 흡착기체 N<sub>2</sub>, van der Waals 단분자 피복면적 16.2 Å<sup>2</sup>, 흡착온도 77.5°K, 포화압력 770.03 mmHg의 조건으로 N<sub>2</sub>의 흡착량을 측정하고, BET식<sup>24, 29)</sup>으로부터 비표면적을 산출하였다. 즉, 이 약 0.2g을 정확히 달아 out gas 온도 105°C에서 72시간동안 활성화시킨 다음 Autosorb-1 프로그램을 이용하여 비표면적과 pore volume을 측정하였다.

**Mercury Porosity 측정**<sup>30,31)</sup>—시료에 대한 기하학적 동공구조를 관찰하고자, Micromeritics사 Pore sizer를 사용하여, 동공의 제반 파라미터를 측정하였다. 즉, 압력을 저압으로부터 30,000 psi까지 점차 증가시키면서, 모세관을 통하여 시료의 기공속으로 침투하는 수은의 양을 시료 0.5g에 대하여 penetrometer volume 4.083 cc, Hg 표면장력 484 dynes/cm, 접촉각 130°의 다음의 조건에서 측정하였다.

**Table I**—Formula for dentifrice with dicalcium phosphate dihydrate<sup>32)</sup>

Ingredients	Amount (% by wt)
A. Glycerin, 87%	20.00
Sodium methylparaben	0.20
Sodium monofluorophosphate	0.76
Sodium propylparaben	0.10
Saccharin	0.06
Cellulose gum	1.20
B. Water	37.79
C. Tocopherol acetate	0.50
Silica	3.80
Sodium lauryl sulfate	1.05
DCPD	33.00
Titanium dioxide	0.40
Flavor	q.s.

Procedure: Blend A and, mix until dissolved. Add B and transferred to paste mixer. Sprinkle Premixed C into A and stir until dissolved. Stir continuously under vacuum until a smooth paste is obtained.

**치약의 제조**—Table I의 처방에 따라 다음과 같은 방법으로 치약을 제조하였다. 즉, sodium methylparaben과 propylparaben, SMFP(sodium monofluorophosphate)와 사카린 cellulose gum과 글리세린 등을 교반기를 이용하여 완전히 용해시킨 후, 이온교환수를 넣고 분산시킨다. 분산용액을 pastee mixer로 옮긴 다음 비타민 E와 silica 및 SLS(sodium lauryl sulfate), DCPD, TiO<sub>2</sub>와 향료 등을 넣고 진공상태(950 mbar)에서 30분정도 교반하여 치약을 제조하였다. 이때 치약의 초기점도는 cellulose gum을 사용하여 110,000~120,000 cps로 조절하였다.

**점도측정**—치약을 300 ml 밀폐용기에 충전하여 25°C 항온조에 보관한 후 시간에 따른 치약의 점도변화를 Brookfield 점도계 Spindle No. 7을 사용하여 5회전시켜 점도를 측정하였다.

**Rheogram 측정**—제조된 치약을 Roto 점도계의 cup에 표시선까지 채우고 일정한 온도로 열평형에 도달하게 한후, 시료의 점도 측정에 적합한 전단응력(% $\tau$ ), 전단속도(%D) 및 전단시키는 시간 등을 조절하고, sensor system을 측정하고자 하는 시료의 모든 범위를 측정할 수 있도록 MV II를 사용하여 다음과 같은 조건으로 rheogram을 측정하고, Trapezoidal rule에 따라 상향곡선 아래면적과 하향곡선 아래면

적의 차이로부터 hysteresis loop area를 구하였다.

$$\eta = \frac{\tau}{D} [\text{Pa}\cdot\text{S}],$$

$$D = M \cdot \%D \cdot S_D [S^{-1}], \quad \tau = A \cdot \% \tau \cdot S_t [Pa]$$

$\eta$  : viscosity       $D$  : shear rate

$\tau$  shear stress     $S^{-1}$  : reciprocal second

측정조건 - 2% $\tau$ , 100%D, 전단시간 1분, 측정온도 25°C

**결과 및 고찰**

**물리적 성질** - 대한약전의 DCPD 시험법에 따라 확인시험, 순도시험 및 함량시험을 실시 한 결과는 약전규격에 적합하였고, 시료용 DCPD와 대조품과의 물성을 비교하여 측정 한 결과는 Table II와 같았다.

Table II의 시험항목은 치약의 품질과 시간에 따른 상태 안정성 등에 큰 영향을 줄 수 있는 연마용 인산일수소칼슘의 물리화학적 성질에 관한 항목으로서, 치약에서 매우 중요한 인자이다. Table II에서 보면 시료 DCPD의 백색도는 98.99로 독일산 Dentphos K의 99.13보다는 약간 떨어지나 일본산 MF04의 백색도 99.01과는 비슷한 수준으로 나타났고, 치약의 상태 안정성과 치아의 마모도, 사용감 및 paste 상태에 영향을 주는 인자라고 볼 수 있는 평균입자경은 MF04

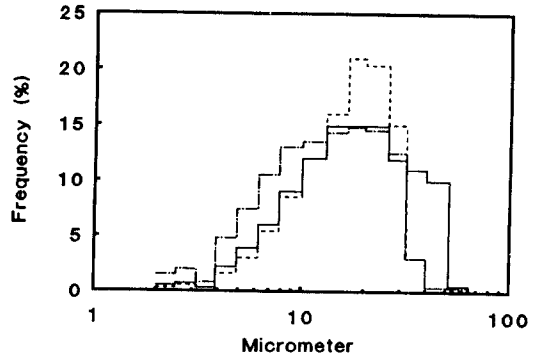
**Table II** - Result of physical properties of three types of dicalcium phosphphate dihydrate

Test items	Types of DCPD		
	MF04	Dentphos K	Sample
Whiteness	99.01	99.13	98.99
Average particle size ( $\mu\text{m}$ )	16.8	13.8	15.5
pH <sup>a</sup>	7.8	7.3	7.9
Remainder particle weight(w/w%) <sup>b</sup>	0.10	0.79	0.49
Glycerin absorption (ml/100 g)	61	65	64
Set test <sup>c</sup>	Passed	Passed	Passed

<sup>a</sup>pH of saturated aqueous solution(10% w/v aqueous suspension)

<sup>b</sup>Remainder particle(w/w%) is the residual weight of particle not to pass through 325 mesh (U.S. Sieve)<sup>33)</sup>

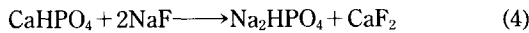
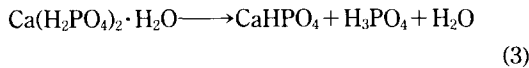
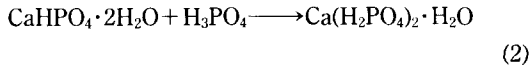
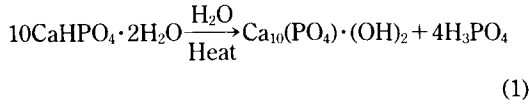
<sup>c</sup>Storage aging at room temperature for 24 hr.



**Fig. 1** - Particle size distribution by Coulter Counter (aperture 140  $\mu\text{m}$ ) for 3 types of DCPD: Sample DCPD (—), MF04 (···), Dentphos K (---).

16.8  $\mu\text{m}$ , Dentphos K 13.8  $\mu\text{m}$ , 시료 DCPD는 15.5  $\mu\text{m}$ 로 나타났다. 또한, Table II와 Fig. 1에 나타낸 coulter counter에 의한 입도분포 결과에서 알 수 있는 바와 같이 MF04는 16~25  $\mu\text{m}$ (SPAN=1.34)의 좁은 범위의 입자분포 곡선을 보인 반면, Dentphos K는 0.8~25  $\mu\text{m}$ (SPAN=1.86) 사이의 넓은 범위의 입자 분포 곡선을 보였고, 시료 DCPD의 경우는 Dentphos K 보다는 좁고 MF04 보다는 넓은 범위인 13~25  $\mu\text{m}$ (SPAN=1.82) 사이의 입도분포 곡선을 보였다. 또한, 325 mesh보다 큰 입자의 중량 %는 시료 DCPD의 경우 0.49%로서 MF04의 0.18% 보다는 많으나, Dentphos K의 0.79% 보다는 작은 값을 보여 본 실험에서 제조한 시료 DCPD는 기존의 DCPD 범위와 유사한 것으로 생각된다. 한편, set test는 DCPD의 결정수의 안정성을 평가하는 방법으로 Rhee 등<sup>34)</sup>은 DCPD를 제조할 때 안정화제(tetra sodium pyrophosphate : TSPP)를 사용하지 않은 시료 또는 건조온도를 80°C에서 제조한 시료 등에서는 응고현상 때문에 치약용 DCPD로 사용할 수 없다고 보고한 바 있다. 이는 치약 중의 글리세린이나 솔비톨 같은 습윤제의 존재하에서 DCPD의 2수화물이 탈수되어 무수물의 형태인 DCPA가 생성되거나 다음 식 (1)~(4)와 같은 반응이 치약 중에서 발생할 수 있기 때문으로 생각된다. 따라서 안정화제인 TMP 또는 TSPP를 DCPD 제조과정에 첨가함으로써 식 (1)의 인산을 식 (5)와 같이 흡수하여 그 다음의 반응인 식 (2), (3)과 같은 부반응이 치약 중에서 발생하는 것을 억제하는 작용을 한다. 즉, DCPD 제조시 첨가된 안정화제는 치약 중의

충치예방제인 불소 등과 가용성 인산염이 식 (4)와 같이 반응함으로써 발생하는 약효제의 효능저하를 억제하는 작용 및 제품의 상태안정성을 개선시키는 기능을 한다. 따라서 치약용 DCPD의 안정화 기전은 다음과 같이 생각할 수 있다.



따라서 TMP를 안정제로 가하였을 때의 반응은 식 (5)와 같은 반응에 의하여 안정화가 이루어진다고 생각할 수 있다.

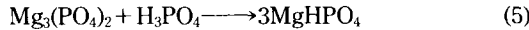


Table II에서 보는 바와 같이 DCPD의 결정수의 안정성을 평가하는 척도인 set test 결과, TSPP와 TMP를 안정화제로 사용한 시료 DCPD는 외국시료와 마찬가지로 안정성이 양호한 것으로 평가된다.

글리세린 흡수가는 치약 중의 습윤제를 흡수하는 정도를 평가하는 방법으로 제품의 생산 직후의 초기 점도에 영향을 줄 뿐 아니라 경시점도에도 영향을 주는 안정성에 중요한 요인으로서 이는 합성조건 및 입도분포와 입자모양 등에 따라 차이가 있을 것으로 사료되며, 실험결과 시료 DCPD의 소비 ml/는 64 ml/로 MF04 61 ml/ 보다는 약간 높고, 유사한 입도분포를 보인 Dentphos K의 65 ml/와는 같은 수준을 보였다. 따라서, 본 연구에서 합성한 시료 DCPD의 글리세린 흡수가는 양호한 것으로 사료된다. 또한 325 mesh를 통과하지 않고 남은 잔존량(w/w%) 실험에서 연마제 용으로 사용되는 DCPD는 치아에 손상을 주지 않는 범위로 통상 1.00 w/w%<sup>33)</sup> 이하로 규정하고 있는데, 본 실험결과에서 시료 DCPD의 잔존량은 0.49 w/w%로 MF04의 0.1 w/w% 보다는 크고 Dentphos K의 0.79 w/w% 보다는 작은 값으로 나타나 시료 DCPD는 치약용으로 적합한 것으로 나타났다. 따라서 이와 같은 결과는 국산 인산과 석회로부터 치마용 DCPD를

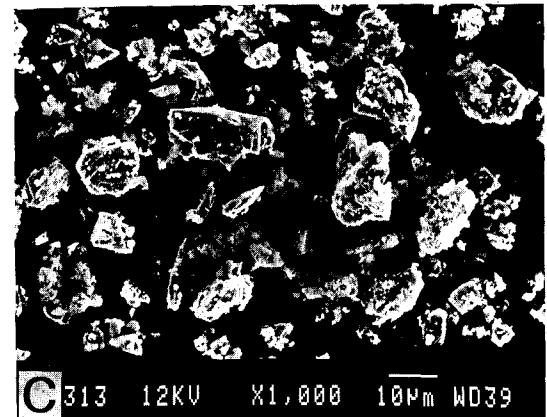
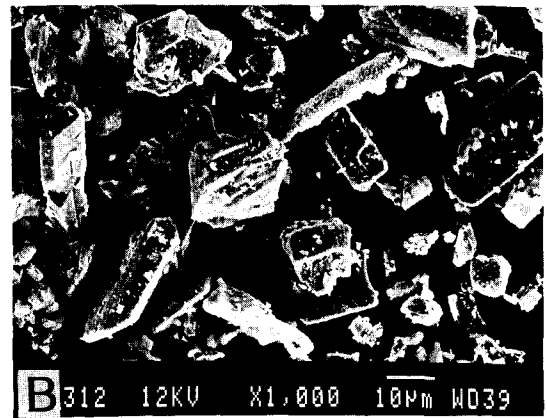
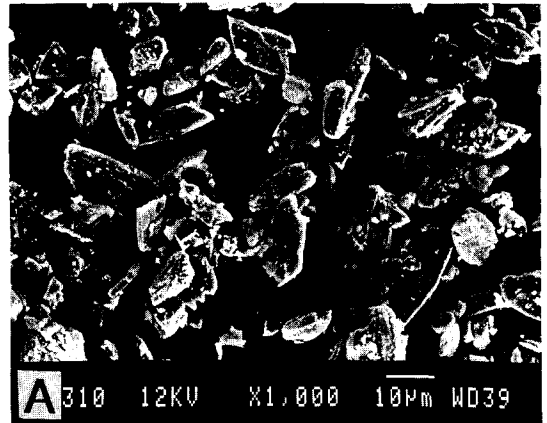


Fig. 2—SEM of sample (Fig. A), MF04 (Fig. B) and Dentphos K (Fig. C) DCPD, respectively.

국제수준품으로 상품화 할 수 있음을 제시하여 준다.

주사전자현미경(SEM)—MF04과 Dentphos K 및 합성 DCPD의 주사전자현미경 촬영결과는 각각 Fig. 2와 같다.

MF04는 표면 부착물이 적고 비교적 단조로운 표면의 단일 입자모양을 보였고, Dentphos K는 입자간에 서로 뭉쳐진 형태로 그 표면이 굴곡성을 보였으며, 시료 DCPD는 입자표면에서 결정이 서로 부착된 형태를 확인할 수 있었다. 이는 합성조건과 분쇄 및 건조방법의 차이 때문으로 생각되며 치약의 점도 변화와 관계가 있는 글리세린 흡수가에 영향을 줄 것으로 사료된다. 즉, 입자의 상호부착이 적은 MF04의 경우 글리세린 흡수가가 61 ml로 작게 나타났고, 입자간에 서로 부착이 많은 시료 DCPD와 Dentphos K의 경우는 글리세린 흡수가가 각각 64 ml와 65 ml로 보다 높은 흡수값을 보였다. 따라서 글리세린 흡수가와 결정형태 사이에는 상관성을 볼 수 있었다.

**BET 질소 흡착**—분체에 있어서 입자의 모양은 분말의 유동과 표면적에 영향을 주며 비표면적은 표면흡착과 용해속도에 영향을 미치는 중요한 특성중의 하나로 입자의 크기와 더불어 약품의 물리화학적 성질과 밀접한관계가 있으며 제제설계에 있어서 중요한 정보가 된다. 고체-기체 또는 고체-액체 표면의 흡착은 고체의 표면적과 관계가 있다. 미세입자의 1차 입자는 표면적에 의하여 서로 달라 붙어서 2차 입자를 형성하는데, 이때 힘이 약하면 응집(aggregate)하게 되고 온도를 높이거나 물리적 압력을 가하면 단단하게 서로 결합하여 응결(agglomerate)된 2차 입자를 이룬다. 2차 입자내에서 1차 입자간의 공극들은 2차 입자와 그 주위 입자사이에 있는 공극들과 함께 pore system을 구성하게 된다. 동공의 모양은 구성입자의 입도분포와 그 충전양식에 따라 모양이 달라진다. 즉, 큰 표면적을 갖는 고체의 표면은 내표면과 외표면으로 구성되며, 외표면은 1차 입자들의 동공의 벽면이고, 내표면은 2차 입자내에 있는 동공의 표면이 되지만, 1차 입자의 표면은 깨짐이나 틈새 모양의 결합으로부터 생기기 때문에 그 구별이 명확하지 않다. 즉, 내부 깊숙히 침투하는 것들은 내표면을 이루고, 얇은 면의 깨짐이나 오목한 면은 외표면적을 이룬다. 그

러나 내표면적은 보통 입자의 바깥쪽으로 열려 있는 동공에 한정하고 봉합된 동공의 벽은 포함되지 않는다. 내외 표면의 경계선의 설정에서 임의적이지만, 외표면은 돌기와 깊이 보다는 넓게 깨진 모든 표면을 포함하고, 내표면은 넓게 보다는 깊게 깨진 표면이나 동공의 벽을 포함한다. 다공성 고체가 표면적이 넓은 이유는 외표면보다는 내표면이 크기 때문이다. 즉, 고체 총면적의 대부분이 내표면으로 구성된다.

따라서 이러한 다공성 고체의 표면적은 모고체가 갖는 내부 동공계와 넓은 표면적으로 이루어질 뿐만 아니라 1차 입자의 응집에 의해 형성된다.<sup>35)</sup> 따라서 이와 같은 고체의 동공계는 글리세린 흡수가와 paste의 안정성에 직접 관계되는 인자로 간주할 수 있다.

일반적인 BET식은 대체로 상대 압력비 P/Po가 0.05~0.35범위의 흡착등온선의 영역에서 질소를 흡착질로 사용하여  $1/[W(Po/P-1)]$ 과 P/Po의 관계식으로부터 표면적을 측정하는데 이용되는데, 실험실적으로 제조한 시료 DCPD와 외국산 DCPD에 대하여 BET법으로 평형압력 하에서 측정한 BET 파라메타는 Table III과 같다.

Fig.3에서 각 BET adsorption-desorption curve는 Brunauer의 분류 방법인 BET III형과 유사한 흡착곡선을 나타내고 있으며 탈착곡선은 흡착곡선과 일치하지 않고 hysteresis loop를 형성하는데, 이는 한 흡착계로부터 다른 흡착계로 변화됨을 의미하며, 모든 DCPD에서 흡착량은 흡착곡선에서 보다 탈착곡선에서 더 많아서 적으나마 mesopore의 존재를 알 수 있었다.

일반적으로 가장 많이 나타나는 흡착형태는 BET II형으로서 이 II형은 단분자 흡착층인 변곡점이 나타나는데 비하여, 본 실험에서 사용한 MF04, Dentphos K 및 시료 DCPD는 모두 변곡점이 없이 P/Po 축에 대해 볼록한 BET III형을 보였다. 일반적으로 이러한 형태는 non-porous하고 흡착제와 흡착질의 상호작용이 아주 약할 때 일어나는 현상이다. 따라서

**Table III**—Multi-point BET and pore size data of DCPD obtained by BET method

Types of DCPD	Intercept	Slope	Area(m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume(cm <sup>3</sup> /g)	Average pore radius(Å)
MF04	1.10	157	21.9	0.086	78.7
Dentphos K	2.78	231	14.7	0.086	71.7
Sample	0.86	139	24.9	0.090	72.0

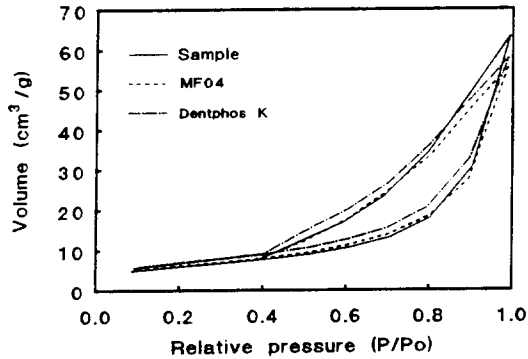


Fig. 3—BET adsorption-desorption of N<sub>2</sub> on sample (—), MF04(···) and Dentphos K (-·-·) DCPD at 77°K.

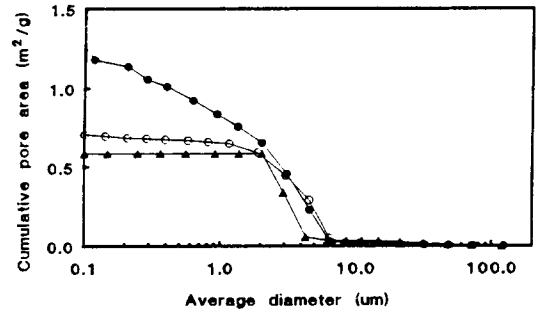


Fig. 5—Plots of cumulative pore area (m<sup>2</sup>/g) against average diameter (µm) for sample (●), MF04 (○) and Dentphos K (▲) DCPD.

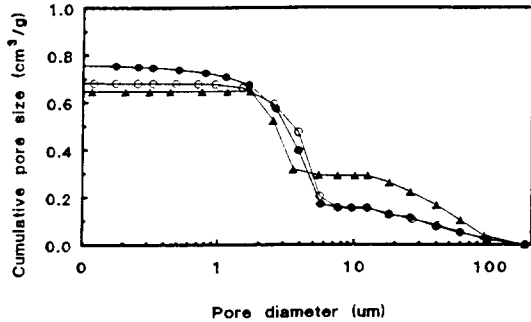


Fig. 4—Plots of cumulative pore size (cm<sup>3</sup>/g) against pore diameters (µm) for sample (●), MF04 (○) and Dentphos K (▲) DCPD.

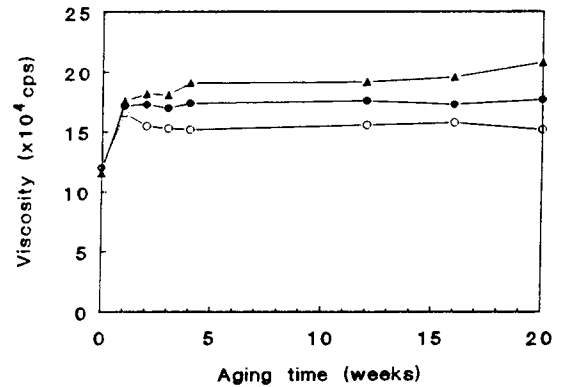


Fig. 6—Change of viscosity in toothpastes containing sample (●), MF04 (○) and Dentphos K (▲) DCPD, respectively.

이는 고체-액체 계면흡착에 영향을 작게 주는 연마용 DCPD의 조건에 부응하는 결과라고 생각된다.

**동공(Pore)구조**—Fig. 4에서 보면 1 µm보다 큰 동공의 단위 중량당 부피(동공크기)는 시료 DCPD는 0.70~0.76 cm<sup>3</sup>/g, MF04는 0.67~0.68 cm<sup>3</sup>/g, Dentphos K는 0.65 cm<sup>3</sup>/g으로서, 시료 DCPD가 대조시료보다 다공성이 약간 큰 경향으로 나타났으며, 10 µm의 동공직경을 갖는 것으로는 Dentphos K가 0.29 cm<sup>3</sup>/g로 시료 DCPD의 0.16 cm<sup>3</sup>/g과 MF04의 0.15 cm<sup>3</sup>/g보다는 높게 나타났다.

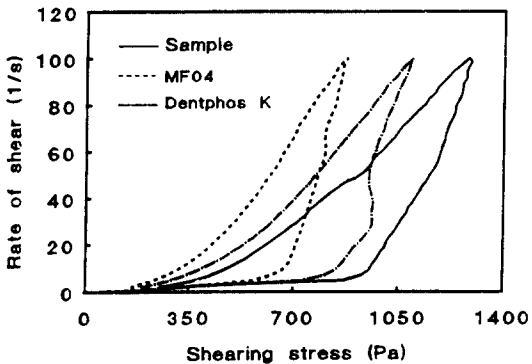
Fig. 4와 Fig. 5에서 보면 Dentphos K의 평균 동공 직경의 편차는 크지만 표면적의 편차는 적은 것으로 나타났고, 시료 DCPD의 경우는 표면적에 대한 편차가 대조시료에 비해 큰 것으로 나타났다. 총 동공표

면적은 시료 DCPD의 경우 1.39 m<sup>2</sup>/g, MF04는 0.71 m<sup>2</sup>/g, Dentphos K는 0.59 m<sup>2</sup>/g으로 나타나서 시료의 경우가 동공면적이 좀 큰 것으로 측정된다.

**점도변화**—Table I의 처방으로 제조된 치약에 대하여 경시별 단순 점도변화를 실험한 결과 Fig. 6과 같았다. 즉, MF04의 경우는 초기점도 120,000 cps에서 20주후 152,000 cps로 증가폭이 32,000 cps로 나타났고, Dentphos K의 경우는 초기점도가 116,000 cps에서 20주후 208,000 cps로 증가폭이 92,000 cps로 크게 변화였다. 한편 시료 DCPD의 경우는 초기점도 120,000 cps에서 20주후 177,000 cps로 증가폭이 57,000 cps로 나타났다. 결과에서 보는 바와 같이 경시에 따른 점도 증가 폭이 Dentphos K가 가장 크고 다음으로 시료 DCPD, MF04의 순으로 나타나서 시료의 경우

**Table IV**—Viscosity and hysteresis loop area in the rheogram of DCPDs

DCPD	Yield value (Pa)	Up curve(cps)			Down curve(cps)			HLA
		$\eta_{\min}$	$\eta_{\max}$	$\eta_{\text{mean}}$	$\eta_{\min}$	$\eta_{\max}$	$\eta_{\text{mean}}$	
MF04	22.32	15.20	531.1	83.46	45.55	166.3	70.10	13263
Dentphos K	22.30	1.10	706.5	109.1	61.44	205.8	87.83	16017
Sample	35.54	22.64	806.6	129.1	68.37	217.1	98.95	19679

**Fig. 7**—Flow curves of 3 kinds of toothpaste prepared with sample (—), MF04 (···) and Dentphos K (---) DCPD at 25°C, respectively.

중간치를 나타내어 양호하였다.

**Rheogram**—MF04, Dentphos K 및 시료 DCPD를 각각 Table I의 처방으로 제조한 치약의 흐름 유형은 Table IV 및 Fig. 7과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 3종의 DCPD는 모두 전형적인 thixotropic 현상을 나타내었으며, 그 유형은 pseudoplastic flow성 plastic flow 현상을 보였다.<sup>36)</sup> 즉, 외부의 힘을 가하면 yield value 22-35Pa를 갖는 변형성 plastic flow 현상의 bulge형 hysteresis loop을 나타내었다. 이와 같은 변형성 plastic flow는 고체입자에 의한 소성유동성과 결합제 검의 유사소성 유동성에 기인하는 것으로 생각된다. Paste의 유동곡선이 bulge를 갖는 특별한 hysteresis loop을 형성하는 것은 연마제의 입자가 house of structure를 형성하며, yield vlaue 다음에 이어지는 곡선이 shear stress가 약 700~900 Pa까지는 rate of shear가 변화가 극히 작고 그 이후 갑자기 증가하는 것은, paste를 이루는 망상구조가 낮은 전단력에서는 쉽게 파괴되지 않는 결합력에 의하여 이는 정치시의 치약의 형상 보존성과 마찰시의 paste의 퍼짐성에 부응하는 성질을 유지시키는 성질과 관련된다고 보

아진다.

Hysteresis loop의 면적은 thixotropy 파괴의 척도로 알려져 있다. 치약의 경우 전단속도가 증가함에 따라 분자간의 bond가 끊어지기 때문에 점도가 감소하는 상향곡선을 나타내었다가 속도를 감소시키는 과정에서 끊어진 bond가 신속하게 복원되지 않으므로 동일 전단속도에 대해 상향곡선 보다 점도가 낮은 하향곡선을 보이는 thixotropic 현상이 나타나는데, 본 실험결과 MF04의 hysteresis loop의 면적은 13,200으로 나타났고, Dentphos K의 경우는 16,000으로 나타났으며, 시료 DCPD의 경우는 19,700으로 외국산 DCPD 보다 hysteresis area가 큰 값을 나타내어서 paste의 성질상 외국산보다 오히려 양호한 유동성을 갖는다고 말할 수 있다. 또한 이는 치약의 안정성, 양치시의 풀림성 및 치약 tube 압출시의 칫솔면에서의 보형성 유지 등과 밀접한 관계가 있게 된다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 본 연구에서 개발한 DCPD는 입자성, 안정성 및 유동학적 성질 등 품질 면에서 기존의 외국산과 매우 유사한 수준의 치약용 DCPD를 실험실적으로 얻을 수 있었다.

## 결 론

1. 39°C에서 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에 최종 pH를 6.5까지 조절하면서 교반하에 15% 석회유를 추가하여 인산일수소칼슘을 제조하고 안정화제로 TSP를 가하고 숙성시킨 다음, 건조분말에 TMP를 혼합하여 안정화시킨 결과 치약용 연마제로 사용할 수 있는 규격의 인산일수소칼슘을 제조할 수 있었다.

2. 연마제의 규격시험에서 시료 DCPD는 백색도(98.99), 평균입자경(15.5 μm), 포화용액의 pH(7.9), 입자의 잔존량(0.49 w/w%), 글리세린 흡수가(64 ml) 및 set test 등에서 기존의 외국제품 MF04 및 Dentphos K와 유사한 값을 나타내었다.



3. DCPD의 분체학적 성질에서 시료의 비표면적은  $24.9 \text{ m}^2/\text{g}$ , total pore volume은  $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 평균 동공반경은  $72 \text{ \AA}$ 이었으며, 흡착등온곡선은 기존의 외국 제품과 마찬가지로 non-porous한 BET III 형태의 isotherm을 나타내었다.

4. MF04, Dentphos K 및 시료 DCPD를 paste로 제제화 하였을 때 그 유동성은 모두 yield value(시료 :  $35.54 \text{ Pa}$ , MF04 :  $22.32 \text{ Pa}$ , Dentphos K :  $22.30 \text{ Pa}$ )를 갖는 변형된 플라스틱 유동의 thixotropy성(Hysteresis loop : MF04  $13,200 \text{ Pa}$ , Dentphos K  $16,300 \text{ Pa}$ , 시료  $19,700 \text{ Pa}$ ) rheogram을 나타내었다.

5. 본 연구에서 개발한 DCPD는 입자성, 안정성 및 유동학적 성질 등 품질면에서 기존의 외국산과 매우 유사한 수준의 치약용 DCPD를 실험실적으로 얻을 수 있었으므로, 이를 토대로 하여 연구를 진척시키면 치약용 DCPD의 국산화가 가능하리라 생각된다.

## 문 헌

- Manly, R. S.: A structureless recurrent deposit on teeth, *J. Dent. Res.*, **22**, 479-486 (1943).
- Wason, S. K. and Fultz, W. C.: Dentifrice properties of novel precipitated hydrated silicas as a function of structure. *16th IFSCC International Congress*, **2**, 439-455 (1990).
- Glass, R. L. and Shiere, F. R.: A clinical trial of a calcium carbonate base dentifrice containing 0.76 % sodium monofluorophosphate, *Caries Res.* **12**, 284-289 (1978).
- Naylor, M. N. and Glass, R. L.: A 3-year clinical trial of calcium carbonate dentifrice containing calcium glycerophosphate and sodium monofluorophosphate, *Caries Res.*, **13**, 39-46 (1979).
- Tainter, M. L., Albany and Hinkel, E. T.: Dentifrice composition, U.S. Patent, 2,500,207 (1951).
- Mitchell, R. L. and Chung, W. J.: Dental cream. U.S. Patent, 4,046,872 (1977).
- Jungermann, E.: Oral hygiene products and practice, Marcel Dekker, New York and Basel, pp. 231-266 (1988).
- Barbenstetter, R. J., Broge, R. W., Jackson, F. L. and Radike, A. W.: The measurement of the abrasion of human teeth by dentifrice abrasive. *J. Dental Res.*, **37**, 1060-1068 (1958).
- Pfrenge, O.: Abrasive and cleansing capacity of polishing substances in toothpaste, *American Perfumer and Cosmetics*, **79**, 43-50 (1964).
- Fischer, E.: Calcium phosphate as a pharmaceutical excipient, *Manufacturing Chemist*, **63**, 25-27 (1992).
- Mcketta, J. J.: *Encyclopedia of Chemical Processing and Design* 6, pp. 50-56
- Forward, G. C.: Action and interaction of fluoride in dentifrice, *Community Dent. Oral Epidemiol.*, **8**, 257-266 (1980).
- Dale, E. A., Butler, K. H. and Thomas, M. J. B.: Process for making brushite form of calcium hydrogen phosphate. U.S. Patent, 3,505,012 (1970).
- Hayakawa, M., Kadotani, M. and Ishikawa, K.: Process for preparing highly pure calcium hydrogen phosphate dihydrate, U.S. Patent, 3,427,125 (1969).
- Moss, H. V. and Kramer, M. G.: Stabilized dicalcium phosphate, U.S. Patent, 2,287,699 (1942).
- Harnisch, H., Cremer, J. and Schulte, F.: Process for stabilizing dicalcium phosphate dihydrate. U.S. Patent, 3,464,786 (1969).
- Yazawa, Y. B., Maegama, M. B. and Umirou, K. K. S.: Japan Patent 58-52209 (1983).
- Li, R.: Dicalcium phosphate dihydrate for fluoride dentifrice compositions. U.S. Patent, 4,823,823 (1989).
- Ozawa and Chou, S. K.: Japan Patent, 59-219213 (1984).
- 약전분과회, 제 6개정 대한약전 해설, 서울, 문성사, 1136p (1992).
- Nelson, G. D.: Stabilized calcium phosphates and process therefor. U.S. Patent, 3,012,852 (1961).
- 한국과학기술연구소, Sodium tripolyphosphate (STPP) 및 Dicalcium phosphate (Dcp) 제조공정 개발에 관한 연구 (1974).
- Kang, S. H.: 분체공학, pp. 33-34 (1987).
- Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- Hill, T. L.: *J. Chem. Phys.*, **14**, 263 (1946).
- Halsey, G. D.: *J. Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948).
- Cook, M. A.: Theory of adsorption of gases on solids, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2925-2930 (1948).
- Barrer, R.M., Mackenzie, N. and Macleod, D.: The

- adsorption method of measuring surface areas, *J. Chem. Soc.*, **46**, 1736 (1952).
- 29) Young, D. M. and Crowel, A. D.: In physical adsorption of gases, pp.156, Butterworths, London (1962).
- 30) Ritter, H. L. and Drake, L. C.: Pore-size distribution in porous materials; Pressure, porosimeter and-determination of complete macropore-size distributions, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 782 (1945)
- 31) Drake, L. C.: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 780 (1949).
- 32) Formulary: *Cosmetics & Toiletries* **107**, 93-96 (1992).
- 33) Preparation of anhydrous dicalcium phosphate with controlled abrasive properties, British Patent, 1, 381,931 (1972).
- 34) Rhee, G. J., Han, K. S., An, K. R., Lah, W. L.: A study on the properties of dicalcium phosphate dihydrate according to the manufacturing condition, *J. Korean Pharm. Sci.* **6**(1), 26-32 (1976).
- 35) Rhee, G. J.: Studies on the adsorptive properties of korean kaolin(II); Micromeritic study of Korean Kaolin. *Yakhak Hoeji*, **29**(4), 176-182 (1985).
- 36) Trudso, J. E.: A rheological method for characterizing toothpastes and comparing toothpastes made with different Gelling agent. *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, **112**(3), 80-81 (1986).