

第二磷酸칼슘의 製造條件에 따른 性狀 研究

羅 雲 龍 · 安 京 蘭* · 韓 寬 燮 · 李 啓 霄**

*서울대학교 藥學大學 · **國立保健研究院

A Study on the Properties of Dicalcium Phosphate Dihydrate According to the Manufacturing Condition

Woon Lyong Lah, Kyung Ran An*, Kwan Sup Han and Gye Joo Lee,**

(Received Feb. 12, 1976)

Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) is the most widely-used dentifrice abrasive in non-therapeutic tooth-paste requiring, low abrasive level, high stability and excellent compatibility with other formulation ingredients. One of the difficulties encountered in the use of this material in tooth-paste is that unless storage of the product is maintained at a relative low temperature there is a distinct tendency to lose water of crystallization. Another difficulty which has been encountered is that there is a tendency for the product to become lumpy. Various means have been proposed for increasing the stability and overcoming the lumping tendency, most of which means comprise the addition of stabilizing agent. But there is not any report about the relationships between the mechanism of dehydration, physical properties, structure and manufacturing condition. In this experiment, DCPD were manufactured by methods of Moss' patent, its two varied and J.P. VIII, these were studied by means of stability test, IR spectra, and DTA. According to the manufacturing conditions, DCPD has different physical properties and structures, i.e., monoclinic system of low drying temperature, triclinic system of high drying temperature. Dehydration of DCPD may be supposed one step dehydration at about 100° and it finally converts to γ -pyrophosphate at about 465° and if the drying temperature is high it becomes DCP anhydrous. DCPD made by Moss' patent is thought of the best polishing agent of tooth-paste.

* College of Pharmacy, Seoul National University

** National Health Institute

緒 論

第二磷酸칼슘은 大韓藥典에 收載된 醫藥品으로 칼슘 및 磷의 補給劑인 同時에 食品添加物로 使用하고 있으나, 現在 主로 齒藥의 研磨劑¹⁻³⁾로 多量 使用되고 있다.

製法으로는 칼슘 및 磷酸鹽을 含有한 溶液으로 부터 pH를 4~5로 調節⁴⁻¹⁰⁾하여 만들 수 있다. 그러나 製造時 칼슘과 磷의 濃度, 反應溫度, 沈澱 pH, 乾燥溫度, 安定劑等에 依하여 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 外에 CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \sim 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, Ca_3PO_4 等이 生成된다.

第二磷酸칼슘은 二水和物로서 空氣中에서 徐徐히 脫水되어 無水物로 變한다. 그러나 齒藥의 研磨劑는 齒牙의 磨耗가 적고, 洗淨力이 좋아야 하기 때문에 第二磷酸칼슘의 脫水는 齒藥 研磨劑로서의 性質을 變化시킨다. 따라서 Moss⁷⁾와 McDonald⁸⁾等에 依한 第二磷酸칼슘의 脫水防止 機構를 究明함에는, 各 試料의 空氣中에서의 水分의 化學에너지 變化等을 檢討함으로서 알 수 있을 것이다.

本 研究에서는 第二磷酸칼슘의 性質과 脫水機構를 알아 볼 目的의 一環으로 同一 製法에 依한 試料에 對해서, 乾燥溫度를 달리 하거나 安定劑를 加하여 얻은 生成物을, 物理的 測定 方法에 依하여 第二磷酸칼슘中 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 H_2O 分子間의 構造의 相關性을, X線回折像, 示差熱分析等으로 水分子의 舉動을 測定하였다.

實 驗

試料——第二磷酸칼슘의 製造

A : Moss特許方法⁷⁾으로 H_3PO_4 水溶液에 水酸化칼슘水溶液을 30~35°에서 攪拌下에 少量씩 注加하여 生成된 沈澱을 充分히 水洗한 後 P_2O_5 로서 1.7%含量이 되도록 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 을 安定劑로 加하고 40°에서 乾燥시켰음.

B : A와 同一한 方法으로 製造하고 安定劑로 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 을 加하지 않음.

C : A와 同一한 方法으로 製造하되 乾燥溫度를 80°로 하여 試料로 하였다.

D : 日本藥局方 製造方法⁶⁾으로 炭酸칼슘의 鹽酸溶液에 磷酸을 加한 後 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液을 少量씩 注加해서 沈澱시키고 充分히 水洗하여 室溫에서 乾燥하였다.

安定度試驗——各試料를 Toilet Goods Association Inc.의 規格 No. 35²⁾에 準해서 施行하고 그 結果는 比較值로서 表示하였다.

X線回折像——試料를 乳鉢에서 粉碎하여 200 mesh節를 通過한 粉末을 使用하여 美國 Philips Electronic Instrument의 NORELCO X線 回折裝置을 使用하였다.

測定條件은 常溫에서 Target Cu $K\alpha$ (Ni filter), 走査速度 5° 2 θ /min로, 2 θ 의 10~40° 範圍를 測定하였으며, 얻어진 graph는 Bragg의 $n\lambda = 2d \sin\theta$ 에서 θ 값을 읽어, d 값을 求

하고 X線粉末 data(ASTM card)에 의하여 結晶型 또는 化學組成을 確認하였다.

赤外線吸收스펙트럼—Beckman社의 IR 20A型의 赤外分光光度計를 使用하였으며 測定 방법은 固體的인 KBr-disc法을 使用하였고 測定範圍는 $4,000\sim 300\text{cm}^{-1}$ 領域을 常法에 依한 速度로 測定하였다.

示差熱分析—日本 鳥津社의 DTG-2B型을 使用하였으며 標準物質은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 昇溫速度 $10^\circ/\text{min.}$, 範圍 $100\mu\text{V(DTA)}$ 200mg(TGA) $1,000^\circ(\text{溫度})$, chart speed 150mm/h , 試料量 300mg 로 하여 測定하였다.

結果 및 考察

安定度—各試料의 安定度評驗 結果를 對比로 表示하면 다음 Table I과 같다.

Table I—Results on Stability Test of the Dicalcium Phosphate

Sample	Hardness	Remarks
A	O	Stabilized
B	—	Not stabilized
C	—	Stabilized
D	—	Not stabilized

以上の 結果에서 安定劑를 加한 A單이 安定度가 適合하고, 安定劑가 添加되지 않은 B, D나, 安定劑를 加하였으나 80° 에서 乾燥한 것은 安定度試驗에 適合치 못하다. 따라서 研磨劑로서의 第二磷酸칼슘은 齒藥을 製造하였을 때에 長期間 貯藏하여도 凝固되지 않고, 濕潤劑의 吸收量이 적어야만 研磨劑로서 有效하기 때문에 製劑面이나 經濟面에 있어서 安定化가 되지 않은 研磨劑는 實用性이 없다. 따라서 上記 製品中 A單이 齒藥의 研磨劑로서 가장 優秀하다.

X線回折像—各試料의 X線 回折像은 Figs. 1~4와 같다. 結晶學的 data는 試料 A, B, D는 結晶型이 monoclinic型이고, C는 triclinic型이다. monoclinic型은 $7.57\text{\AA}(020)$, $4.24\text{\AA}(0.21)$, $3.05\text{\AA}(111)$ (0.41)面이 發達하여 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 特徵⁹⁾을 이루며, triclinic型은 $3.37\text{\AA}(020)$, $3.35\text{\AA}(110)$ (220) 및 $2.958\text{\AA}(112)$ (112)面이 發達하고 있다.

赤外線吸收스펙트럼—Figure 5, 6에서와 같이 O-H 伸縮振動과 HO-H 變角振動에 依한 $3,600\sim 3,400\text{cm}^{-1}$ 과 $1,700\sim 1,600\text{cm}^{-1}$ 의 吸收가 試料 C를 除外한 全試料에서 볼 수 있어, 試料 A, B, D와 試料 C間에는 構造上 差異가 確認된다. 即 試料 C는 높은 乾燥溫度에서 2 mole의 結晶水를 잃은 CaHPO_4 의 狀態임이 推定된다. HPO_4^- 에 關聯되는 特殊 吸收 peak라고 生覺되는 785cm^{-1} 는 試料 C에서 볼 수 없고, P-OH 變角振動으로 歸屬되는 870cm^{-1} 附近의 吸收帶가 모든 試料에서 나타나며, P-OH 伸縮振動으로 生覺되는 984cm^{-1} 및 1052cm^{-1} 의 吸收 peak는 試料 D에서 가장 銳敏하게 나타나고 있다. 荒井等¹¹⁾의 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

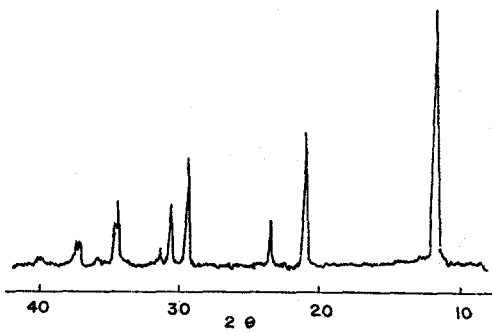


Figure 1—X-Ray diffraction pattern of sample A.

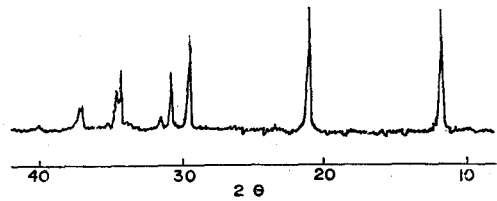


Figure 2—X-Ray diffraction pattern of sample B.

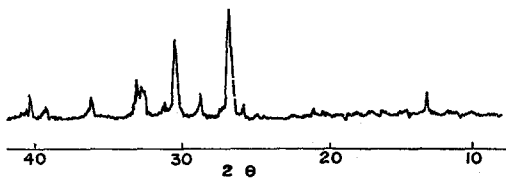


Figure 3—X-Ray diffraction pattern of sample C.

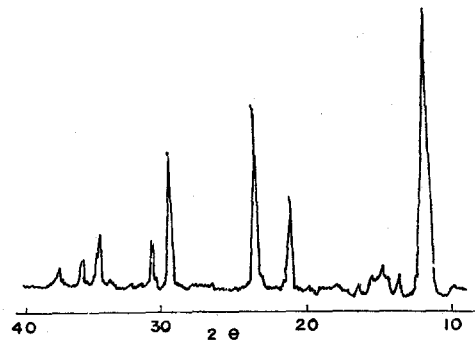


Figure 4—X-Ray diffraction pattern of sample D.

物の paper chromatography 分析에 의한 $P_2O_7^{-4}$ 의 변화되는 과정과 比較할때 試料 C는 結晶水의 脫水量이 $CaHPO_4$ 의 level 以上에 達하여 $P_2O_7^{-4}$ 가 檢出된다는 事實과 相關되는 것 같다. 即 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 의 安定化나 乾燥溫度等은 水分子의 脫水와 同時에 HPO_4^{-2} 의 脫水 縮合이 平行으로 나타나는 事實과 相關되는 것으로 推定된다. 即 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 는 脫水에 依해 無水鹽과 pyro鹽의 生成을 同時에 生覺할 수 있다^{9, 12, 13}). 그러나 本 實驗에서는 pyro 磷酸鹽의 特徵¹⁴)을 나타내는 P-O-P의 伸縮振動의 吸收 $720cm^{-1}$ 는 pyro鹽의 存在가 微量으로서 發見하기 힘들다.

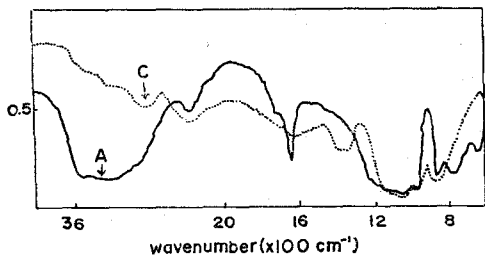


Figure 5—IR spectra of sample A and C.

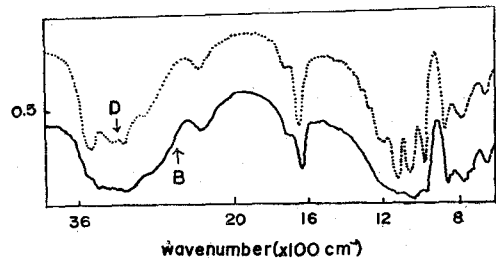
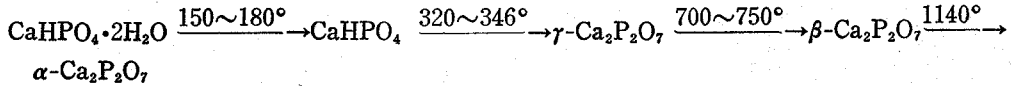


Figure 6—IR spectra of sample B and D.

示差熱分析——赤外線스펙트럼에 使用한 同一 試料를 示差熱分析한 結果는 Figure 7-10 과 같다.

앞에서 말한 脫水가 pyro磷酸鹽의 level까지 進行된다고 하였으나, 어떠한 形態의 pyro磷酸칼슘이 生成되는지는 分明치 않다. 다만 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 熱分解에 依한 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 의 生成에 關해서는 몇개의 報告¹⁵⁾가 있다.



X線回折像에서 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 (110), (041)面이 特徵 peak¹³⁾라고 하나, 試料 A, B, D는 모두 (020)面이 第一 發達된 데 反해, triclinic型은 (110) (220)面이 가장 發達하고 있다. 即 Figure 7, 8, 10에서 볼 때 95~130°에서 2 mole의 結晶水를 放出하나, 特히 Figure 7, 8에서는 2 mole의 結晶水가 같은 狀態의 結合이 아니고, 二段階의 脫水過程을 밟는 것을 볼 수 있다. 이러한 事實에 對해서는 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 와 같이 $\text{CaHPO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 의 存在를 主張하

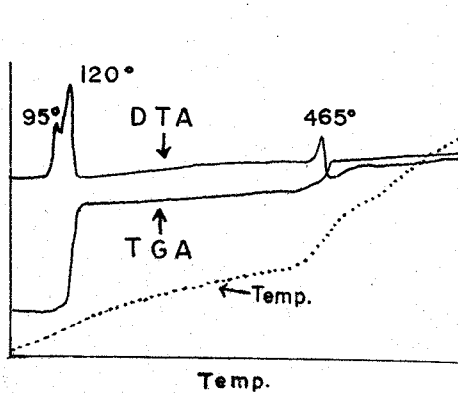


Figure 7- DTA and TGA curves of sample A.

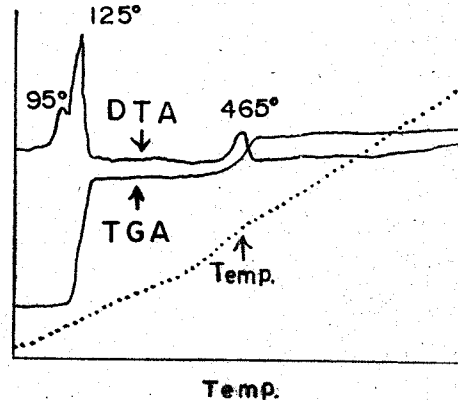


Figure 8- DTA and TGA curves of sample B.

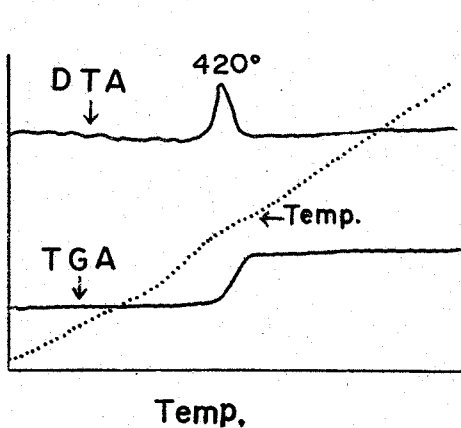


Figure 9- DTA and TGA curves of sample C.

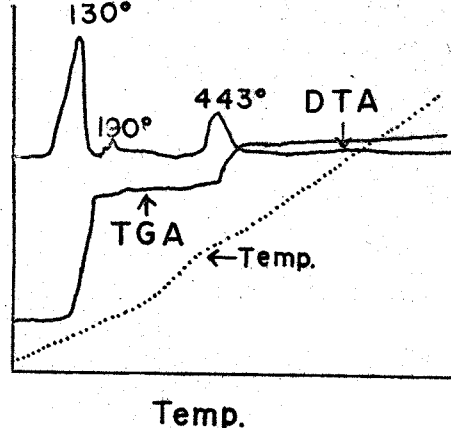


Figure 10- DTA and TGA curves of sample D.

는 報文^{16, 17)}도 있다. 事實 示差熱分析에서는 二個의 段階的 脫水現像이 보이나 X線의으로 1/2H₂O鹽의 存在는 疑問視된다. 따라서 試料 A, B는 95~100°에서 一次 脫水된 水分이 溫度가 낮기 때문에 結晶粒子間에 殘留하였다가 溫度가 120°以上 높아지면 이 水分이 急激히 蒸發하기 때문에 潛熱에 依한 吸收¹⁵⁾라고 生覺하는 學者도 있다. 그러나 試料 C는 100°附近에서 脫水되지 않는 無水物임이 確認된다.

試料 모두가 420~465°에서 吸熱反應과 同時에 重量減少가 全體 減少量의 25% 생긴다. 이는 分明히 CaHPO₄·2H₂O의 脫水量 2H₂O의 1/4인 1/2H₂O에 該當하는 量으로서 $2\text{CaHPO}_4 - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 의 脫水縮合 peak임을 確認할 수 있다. 따라서 CaHPO₄·2H₂O는 420~465°에서 $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 이 됨을 알 수 있다.

結 論

1. 第二燐酸칼슘은 製造條件에 따라서 物理的 性質이 相異하며, 그 構造는 低温 乾燥品이 單斜晶系이고, 高温 乾燥品은 三斜晶系이다.
2. 第二燐酸칼슘의 脫水 機構는 二段階樣 一段階 脫수로 思料되며, 乾燥溫度가 높을 境遇 無水物이 된다.
3. 齒磨用 第二燐酸칼슘은 Moss의 美國 物許方法에 依해 製造된 것이 研磨劑로서 가장 優秀하였다.
4. 第二燐酸칼슘의 X線回折像, 赤外線吸收 스펙트럼 및 示差熱分析曲線上 安定度와의 相關性은 發見할 수 없었다.

文 獻

- 1) Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology," 2nd Ed. Interscience (1967)
- 2) Edward Sagarin, "Cosmetics Science and Technology," Interscience Publishers, Inc., New York. (1957) p. 296
- 3) Grabenstetter, Broge, Jackson and Radike, *J. Dental Research*, **37**, 1060 (1958)
- 4) Jensen, Rathley, *Inorganic Synthesis*, **4**, 19, 20 (1953)
- 5) Perloff, Posner, *ibid.*, **6**, 16 (1960)
- 6) 日本藥局方 註解 八改正
- 7) H. V. Moss and M. G. Kramer, *U. S. Patent*, 2, 287, 699 (1942)
- 8) G. A. McDonald and D. Miller, *U. S. Patent*, 2, 018, 410 (1935)
- 9) W. F. Bale, J. F. Bonner and H. C. Hodge, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 491 (1945)
- 10) 松野清一, 工化, **70**, 269 (1967)
- 11) 荒井 康夫, 安江 任, 工化, **74**, 1343 (1971)
- 12) D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 4555 (1954)
- 13) L. W. Daasch, D. C. Smith, *Anal. Chem.*, **23**, 853 (1951)

- 14) D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 493 (1954)
- 15) A. O. Mclenstosh, W. L. Jablonski, *Anal. Chem.*, **28**, 1424 (1956)
- 16) Meller, "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" III. Longmans, Green. (1937) p-880
- 17) 松野清一, 渡邊正實, 光富裕眞, 工化, **70**, 2124 (1967)