

황산바륨의 합성조건과 유동학적 특성

신화우[#] · 김준희 · 최광식 · 장영수* · 이광표**

원광대학교 약학대학

*보건사회부 약정국 약무과

**중앙대학교 약학대학

(Received September 7, 1992)

Synthetic Conditions and Rheological Characteristics of Barium Sulfate

Wha Woo Shin[#], Jun Hea Kim, Kwang Sik Choi, Young-Soo Chang* and Kwang Pyo Lee**

College of Pharmacy, Won Kwang University, Iri 570-749, Korea

**Pharmaceutical Affairs Division, Bureau of Pharmaceutical Affairs,
Ministry of Health and Social Affairs, Gwachun 427-760, Korea*

***College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea*

Abstract—Optimal synthetic condition of barium sulfate were investigated from the viewpoint of yield and bulkiness according to a randomized complete block design proposed by G.E.P. Box and K.B. Wilson.

Barium chloride and magnesium sulfate were utilized as reactants in order to prepare barium sulfate in this study.

It was found that optimum temperature range of reactant solutions was 60~100°C and the optimum concentration range of the reactant solutions was 10~17.3% and 10~20% respectively, on the viewpoint of yield and bulkiness. The optimum mole ratio of BaCl₂ to MgSO₄ was in the range of 1.50~2.0 and the optimum mole ratio of BaCl₂ to MgSO₄ was in the range of 1.50~2.0 and the optimum reacting time range was 15~20 minutes. The optimum drying temperature range was 110~130°C from the viewpoint of yield, but it was 90~110°C on the basis of bulkiness.

Apparent viscosity of barium sulfate suspensions dispersed in various concentrations of Na. CMC was measured by using Brookfield synchroelectric viscometer model LVT, the relative equation, $\log \eta_{sp} = A + B \cdot \phi$ was examined and the equation was found to agree fairly well. 1 w/v% Na. CMC aqueous solution and 0.1 volume fraction of BaSO₄ powder were optimum in the preparation of BaSO₄ suspension showing highest viscosity at infinite shearing.

Keywords □ Synthetic conditions of BaSO₄, Box-Wilson experimental design, Brookfield synchroelectric viscometer, rheology of BaSO₄ suspension, 1.0~3.5 w/v % Na.CMC.

황산바륨은 의약적으로 X-선 조영제로서 소화기관의 X-선 사진촬영에 주로 사용된다. 이 약을 물에 현탁시켜 촬영직전에 복용시키는데 보통 복용을 쉽게 하기 위하여 향료, 감미료 등을 첨가하고 또한 분산을 양호하게 하기 위하여 gelatin, CMC, Na-alginate, gum tragacanth 등 친수성 천연중합체를 현탁화제로

넣어 현탁액으로서 복용시켜 소화기관의 X-선 투시 관찰 또는 X-선 사진촬영 등에 사용되고 있다.¹⁾

BaSO₄의 제법에 관한 연구로는 Shono 등²⁾은 1.3%의 1.2M BaCl₂ 용액에 95 ml/l의 18M H₂SO₄을 45°C에서 교반하에 작용시켜 직경 0.7~1.1μ의 BaSO₄을 제조하였으며, Wang³⁾은 10~25% BaCl₂과 Na₂SO₄ 용액을 60~70°C에서 반응시켜 2μ 이하의 제품을 얻었고, Lazaro⁴⁾는 1M BaCl₂ 용액과 0.18M Na₂SO₄ 용액 동

[#]본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로.

량을 60°C에서 작용시킨 후 뜨거운 공기로 건조시켜 제조 하였다.

한편 Makarova 등⁵⁾은 BaCl₂용액과 Na₂SO₄ 용액을 15~35°C에서 반응시킨 후 90~140°C에서 건조하여 제조 하였으며, Pang 등⁶⁾은 과량의 20% BaCl₂용액에 20% CuSO₄ 용액을 작용시켜 제조 하였고, Jiri⁷⁾는 염화바륨과 황산나트륨용액을 90°C에서 작용시켜 제조하였으며, 최⁸⁾는 BaCl₂과 Na₂SO₄을 원료로 반응액의 온도, 농도, 혼합비율, 작용시간 및 건조온도를 합성요인으로 연구하였다.

황산바륨에 각종의 현탁화제와 기타 첨가제를 넣어 BaSO₄ 현탁액을 제조한 연구로는 Buffetaut⁹⁾는 현탁화제로서 Na·laurylsulfoacetate, Na·alginate 등을 사용하였고, Daigo 등¹⁰⁾은 Na·CMC-cellulose를 현탁화제로 사용하고 ascorbic acid, erythorbic acid와 이들의 Na염도 첨가하였다.

한편 Hirai 등¹¹⁾은 Na·CMC-cellulose를 현탁화제로 사용하고 ascorbic acid, erythorbic acid와 이들의 Na염도 첨가하였다.

한편 Hirai 등¹¹⁾은 현탁화제로서 PVA(polyvinyl alcohol)를, Sakashita 등¹²⁾은 gum tragacanth를 현탁화제로 각각 사용하였다.

Boessler 등¹³⁾은 sorbitol, Na·citrate, Na·lignosulfonate, silicon antifoaming agent를 첨가제로 사용하였으며, Kritzer 등¹⁴⁾은 alucol, PVP(polyvinyl pyrrolidone), NaCl, gum tragacanth, NaOB, Na·saccharin, sorbitol, glycerin 등을 첨가제로 사용하여 안전성과 십이지장 및 위점막에 대한 부착력이 우수한 현탁제를 제조하였다.

황산바륨 현탁액의 유동학적 특성에 관한 연구로는 平井,¹⁵⁾ 藤原,¹⁶⁾ Miller,¹⁷⁾ Brown¹⁸⁾ 등에 의한 보고가 있으나 이들의 연구는 주로 BaSO₄ 현탁액의 위점막에 대한 부착력과 위점막조영효과에 관한 것으로 순수한 유동학적 측면에서의 BaSO₄ 현탁액에 관한 최근의 연구는 별로 발표된 바가 없다.

Hirai¹⁹⁾는 현탁화제를 첨가하지 않은 각종농도의 BaSO₄현탁액의 유동학적 성질에 관한 연구를 실시하여 BaSO₄현탁액은 텍스트로피성 유동거동을 나타내며 BaSO₄의 농도가 증가할 수록 thixotropic index가 증가한다고 보고 하였다.

본 연구에서 Ba염으로는 BaCl₂를, 가용성 황산염으로는 MgSO₄을 사용하여 1) 반응액의 온도, 2) 반

응액의 농도, 3) 혼합비율 [BaCl₂]/[MgSO₄], 4) 작용시간 및 5) 건조온도를 합성요인으로 설정하여 Box-Wilson 실험계획법^{20,21)}에 의하여 수득량과 침강용적을 기준으로 하여 BaSO₄의 최적합성조건을 추구하고, 그 유동학적 성질을 구명하기 위해 최적합성조건하에서 제조한 BaSO₄을 현탁화제로서 Na·CMC를 사용하여 물에 현탁시킴으로써 BaSO₄현탁액을 제조하고 최대의 점도를 나타내는 우수한 BaSO₄현탁액을 제조하기 위한 최적의 Na·CMC 농도와 최적의 BaSO₄ 용적분율을 구명하여 얻은 결과를 보고하는 바이다.

실험방법

시약—본 실험에 사용한 시약은 barium chloride (Wako Chemical Industries, LTD. 1st grade), magnesium sulfate(Wako Chemical Industries, LTD. 1st grade), Na·CMC(Merck, E. Merck, Darmstadt, 1st grade) 등이다.

기기—본 실험에서 겔보기 점도측정에 사용한 기기는 Brookfield Synchroelectric Viscometer model LVT(Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Soughton, Mass. U.S.A.)이다.

황산바륨의 합성실험계획—본 실험에 있어서 황산바륨의 합성요인으로 채택한 것은 ① 반응액의 온도(t), ② 반응액의 농도(c), ③ 혼합비율 [BaCl₂]/[MgSO₄] (r), ④ 작용시간(v) 및 ⑤ 건조온도(d)의 5종이며 각 요인을 다시 두 수준으로 나누어서 합성실험을 행하였다.

이 경우에 조건의 모든 조합에 대해서 2⁵=32회를 요하는 것이지만 실험회수를 감소시키고 거의 동등한 효과를 얻는 방법으로서 직교배열표를 이용하였다.

요인 t, c, r, v, d 등의 두 수준을 각각 (t₁, t₂), (c₁, c₂), (r₁, r₂), (v₁, v₂), (d₁, d₂) 등으로 표시하여 직교배열표에 따라서 각 수준의 조합을 표시하면 다음 Table I 및 Table II와 같다.

황산바륨의 합성방법—염화바륨 용액을 교반기를 장치한 비이커에 넣어 소요 온도로 가열하고, 별도로 미리 예열한 황산마그네슘 용액을 보온갈대기상에서 염화바륨용액과 동일온도로 하여 염화바륨 용액을 일정속도로 교반하면서 황산마그네슘 용액을 소요시간에 추가·반응시켰다.

추가가 끝난 다음 1분간 썩 교반 후 생성된 황산

Table I—Each level of synthetic condition

Factors	Division		Symbol
	1	2	
Temp. of reactant soln.(°C)	60	100	t
Concn. of reactant soln.(%)	10	30	c
Mole ratio[BaCl ₂]/[MgSO ₄]	1	2	r
Reacting time(min.)	10	20	v
Drying temp.(°C)	80	140	d

바륨의 침전을 실온으로 정치·냉각한 다음 동일량의 세척수로 동일회 세척하여 세액에서 Cl⁻의 반응이 없을 때 까지 하여 흡인여과하였다. 그 다음 항량이 될때 까지 건조하여 약절구에서 연마·분쇄하였으며 그 무게를 달아 수득량으로 하였으며 각 제품을 약 전규정의 침강용적 측정법에 의해서 실험하였다.

황산바륨 현탁액의 제조—본 연구에 사용한 BaSO₄

Table II—Experimental design by orthogonal array table

Factors Exp. No.	t	c	r	v	d
I	1	1	2	1	2
II	2	1	1	1	1
III	1	2	1	1	2
IV	2	2	2	1	1
V	1	1	2	2	1
VI	2	1	1	2	2
VII	1	2	1	2	1
VIII	2	2	2	2	2

t: Temp. of reactant soln.(°C) v: Reacting time(min.)

c: Concn. of reactant soln.(%) d: Drying temp.(°C)

r: Mole ratio[BaCl₂]/[MgSO₄]

는 No. 43~45시료이다. 각종 농도의 Na·CMC 수용액의 제조는 10g, 20g, 30g, 35g씩의 Na·CMC에 온

Table III—Experimental results by various experimental design

Factors Exp. No.	t	c	r	v	d	Yield(g)		Bulkiness(ml)	
						Each	Average	Each	Average
I	1					23.86		48.5	
	2	1	1	2	1	23.07	23.50	49.4	48.8
	3					23.58		48.6	
II	4					23.34		49.2	
	5	2	1	1	1	23.26	23.35	49.4	49.2
	6					23.46		49.1	
III	7					22.92		29.9	
	8	1	2	1	1	23.21	23.10	28.2	29.0
	9					23.18		28.9	
IV	10					22.89		49.6	
	11	2	2	2	1	22.81	22.90	49.7	49.7
	12					23.01		49.7	
V	13					23.64		49.4	
	14	1	1	2	2	23.69	23.77	49.5	49.4
	15					23.98		49.2	
VI	16					23.40		49.0	
	17	2	1	1	2	22.97	23.15	49.5	49.3
	18					23.09		49.4	
VII	19					23.34		41.8	
	20	1	2	1	2	23.21	23.20	42.2	42.0
	21					23.07		41.9	
VIII	22					23.75		49.0	
	23	2	2	2	2	23.77	23.71	49.1	49.1
	24					23.61		49.2	

t: Temp. of reactant soln.(°C) v: Reacting time(min.) c: Concn. of reactant soln.(%) d: Drying temp.(°C)

r: Mole ratio[BaCl₂]/[MgSO₄]

Table IV—Units of step ① from the viewpoint of yield

Factor	t	c	r	v	d
Zero point	80	20	1.5	15	110
Class	20	10	0.5	5	30
Coefficient(b')	-0.06	-0.11	0.14	0.12	0.03
Class×b'	-1.2	-1.1	0.07	0.6	0.9
Unit by t=1	-1	-0.92=-0.9	0.06	0.5	0.8=1

Table V—Units of step ② from the viewpoint of bulkiness

Factor	t	c	r	v	d
Zero point	80	20	1.5	15	110
Class	20	10	0.5	5	30
Coefficient(b')	3.51	-3.36	3.44	1.64	-1.76
Class×b'	70.2	-33.6	1.72	8.2	-52.8
Unit by t=1	1	-0.48=-0.5	0.02	0.12=0.1	-0.75=-1

t: Temp. of reactant soln.(°C) v: Reacting time(min.) c: Concn. of reactant soln.(%) d: Drying temp.(°C)
r: Mole ratio[BaCl₂]/[MgSO₄]

증류수를 가하고 교반함으로써 용해시킨 후 재차 온 증류수를 가하여 1l가 되게 함으로써 1.0, 2.0, 3.0, 3.5 w/v%의 Na·CMC 수용액을 제조하였다. 그 다음 각종 농도의 Na·CMC 수용액을 분산매로 사용한 각종 용적분율의 BaSO₄현탁액을 제조하였다.

즉 각종 농도의 Na·CMC 수용액 500 ml를 Waring blender mixer에 넣고 여기에 BaSO₄ 분말을 26, 56, 88, 125 ml씩 가한후 1000 rpm에서 5분간 교반함으로써 BaSO₄용적분율, φ=0.05, 0.1, 0.15, 0.2의 BaSO₄ 현탁액을 제조하였다.

점도측정—본 연구에서 BaSO₄현탁액의 겔보기 점도를 측정하는데 사용한 기기는 Brookfield viscometer model LVT이다.

실험결과 및 고찰

황산바륨의 최적합성조건—합성실험계획 및 합성 방법에 의해서 각종 제품을 합성하여 수득량 및 침강용적을 측정한 결과는 다음 Table III과 같다.

실험계획에 의한 5요인 t, c, r, v, d와 수득량 및 침강용적이 1차방정식의 함수관계를 만족시키는 것으로 가정하면 다음 (1)식이 성립된다.

$$Y = b_0 + b_1t + b_2c + b_3r + b_4v + b_5d \quad (1)$$

변수전환을 시키기 위한 방침으로서 간략화하면

$$T = \frac{t-80}{20}, \quad C = \frac{c-20}{10}, \quad R = \frac{r-1.5}{0.5}$$

$$V = \frac{v-15}{5}, \quad D = \frac{d-110}{30} \quad (2)$$

(2)식에 의해서 T, C 등의 두 수준은 낮은 편이 각각 -1, 높은 편이 각각 +1이라고하여 변환하면 (1)식도 따라서 변환되어 (3)식이 된다.

$$Y = b_0' + b_1'T + b_2'C + b_3'R + b_4'V + b_5'D \quad (3)$$

(3)식에 대입하면 (4)식이 된다.

$$\text{④ } Y = 23.34 - 0.06T - 0.11C + 0.14R + 0.12V + 0.03D$$

$$\text{⑤ } Y = 45.81 + 3.51T - 3.36C + 3.44R + 1.64V - 1.76D \quad (4)$$

더욱 T, C 등을 t, c 등으로 역전환을 하면 다음 (5)식을 얻는다.

$$\text{④ } Y = 23.34 - 0.06\left(\frac{t-80}{20}\right) - 0.11\left(\frac{c-20}{10}\right)$$

$$+ 0.14\left(\frac{r-1.5}{0.5}\right) + 0.12\left(\frac{v-15}{5}\right)$$

$$+ 0.03\left(\frac{d-110}{30}\right) \quad (5)$$

Table VI—Progressing pathway of step ① from the viewpoint of yield

Step	t	c	r	v	d	Average yield(g)
0	80	20.0	1.50	15	110	22.95
I	79	19.1	1.56	15.5	111	
II	78	18.2	1.62	16	112	
III	77	17.3	1.68	16.5	113	23.82
IV	76	16.4	1.74	17	114	
V	75	15.5	1.80	17.5	115	
VI	74	14.6	1.86	18	116	24.10
VII	73	13.7	1.92	18.5	117	
VIII	72	12.8	1.98	19	118	
IX	71	11.9	2.0	19.5	119	24.14
X	70	11.0	2.0	20	120	
XI	69	10.1	2.0	20	121	
XII	68	10	2.0	20	122	24.05
XIII	67	10	2.0	20	123	
XIV	66	10	2.0	20	124	
XV	65	10	2.0	20	125	24.00
XVI	64	10	2.0	20	126	
XVII	63	10	2.0	20	127	
XVIII	62	10	2.0	20	128	24.15
XIX	61	10	2.0	20	129	
XX	60	10	2.0	20	130	24.18

$$\textcircled{B} Y = 45.81 + 3.51 \left(\frac{t-80}{20} \right) - 3.36 \left(\frac{c-20}{10} \right) + 3.44 \left(\frac{r-1.5}{0.5} \right) + 1.64 \left(\frac{v-15}{5} \right) - 1.76 \left(\frac{d-110}{30} \right) \quad (5)$$

(5)식의 T, C, R, V, D의 계수를 비교대조해서 다음과 같이 요약할 수 있다.

④ 수득량을 기준으로 했을 경우

(1) C, R, V의 계수를 비해 T, D의 계수는 절대치가 작으므로 Table V에 표시한 척도만큼씩 각 요인을 변화시켰을 경우에 수득량 데이터에 대한 영향력은 C, R, V가 크고 T, D는 작다.

(2) R, V, D의 계수는 정(+), T, C의 계수는 부(-) 이므로 실험영역내에서 R, V, D를 증가시키면 수득량치는 증대하고, T, C를 감소시키면 역시 수득량치는 증대한다.

⑤ 침강용적을 기준으로 했을 경우

(1) T, C, R의 계수에 비해 V, D의 계수는 절대치가

작으므로 Table V에 표시한 척도만큼씩 각 요인을 변화시켰을 경우에 침강용적 데이터에 대한 영향력은 T, C, R이 크고 V, D는 작다.

(2) T, R, V의 계수는 정(+), C, D의 계수는 부(-) 이므로 실험영역내에서 T, R, V를 증가시키면 침강용적치는 증대하고, C, D를 감소시키면 역시 침강용적치는 증대한다.

1차 실험결과에 의해서 최적조건의 방향은 정하였으므로 (5)식의 계수를 이용하여 제2차 시험경로를 정하기 위해 Table IV 및 Table V를 만든다.

Table IV 및 Table V의 최하단의 값을 1 step으로 하여 원점으로부터 1 step씩 진행하여 수득량과 침강용적을 기준으로 정방향으로 20 step씩 진행하는 사이의 경로와 실험결과를 표시하면 Table VI 및 Table VII과 같다.

황산바륨 현탁액의 유동학적 성질—X-선 조영제로 사용되는 BaSO₄ 현탁액은 BaSO₄의 입자의 형상, 입도분포상태, 현탁화제 등 첨가물의 종류 등의 내적 인자에 의해서 그 현탁액의 성상이 미묘하고도 복잡한 유동거동을 나타낸다. 또한 분말상태의 제제는 온도의

Table VII—Progressing pathway of step ㉔ from the viewpoint of bulkiness

Step	t	c	r	v	d	Average bulkiness(ml)
0	80	20.0	1.50	15.0	110	49.9
I	81	19.5	1.52	15.1	109	
II	82	19	1.54	15.2	108	
III	83	18.5	1.56	15.3	107	49.9
IV	84	18	1.58	15.4	106	
V	85	17.5	1.60	15.5	105	
VI	86	17	1.62	15.6	104	49.9
VII	87	16.5	1.64	15.7	103	
VIII	88	16	1.66	15.8	102	
IX	89	15.5	1.68	15.9	101	49.8
X	90	15	1.70	16.0	100	
XI	91	14.5	1.72	16.1	99	
XII	92	14	1.74	16.2	98	49.8
XIII	93	13.5	1.76	16.3	97	
XIV	94	13	1.78	16.4	96	
XV	95	12.5	1.80	16.5	95	49.4
XVI	96	12	1.82	16.6	94	
XVII	97	11.5	1.84	16.7	93	
XVIII	98	11	1.86	16.8	92	49.6
XIX	99	10.5	1.88	16.9	91	
XX	100	10	1.90	17.0	90	49.9

t: Temp. of reactant soln.(°C) v: Reacting time(min.) c: Concn. of reactant soln.(%) d: Drying temp.(°C)
r: Mole ratio[BaCl₂]/[MgSO₄]

변화, 습도의 변화, 현탁시킨후의 경시적 변화 등의 외적인자에 의해서도 그 점도 또는 유동곡선의 형상에 여러가지 변화를 일으킨다.¹⁹⁾

Na·CMC를 현탁화제로 사용하여 제조한 BaSO₄ 용적분율, φ=0.05~0.2의 BaSO₄현탁액은 thixotropy의 유동거동을 나타내므로 그 apparent viscosity값은 격심한 rpm의존성을 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 Na·CMC 수용액의 경우에는 6 rpm과 60 rpm, BaSO₄ 현탁액의 경우에는 rpm=12에서 apparent viscosity 값을 측정하였으며 측정온도는 30.0±0.05°C 이고 dial pointer가 마침내 일정한 값을 나타내었을 때의 dial reading으로부터 환산한 점도치, 즉 무한전단점도, η_∞를 현탁화제인 Na·CMC 수용액과 BaSO₄현탁액의 유동학적 성질을 분석하는 데이터로 사용하였다.

물에 분산시킨 BaSO₄현탁액의 유동거동—Waring blender mixer에 BaSO₄분말 700g을 넣고 증류수를 가하여 500 ml가 되도록 한 후 1000 rpm에서 5분간 교반함으로써 제조한 BaSO₄현탁액의 제조직후 얻은 hysteresis loop는 Fig. 1과 같다.

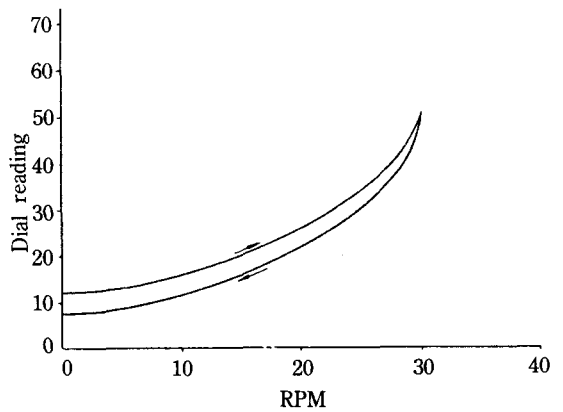


Fig. 1—Hysteresis loop of 140 w/v% BaSO₄ dispersed in distilled water(at 30.0±0.05°C).

여기서 rpm은 rate of shearing에, dial reading은 shearing stress에 각각 대응한다. 이 hysteresis loop로부터 증류수에 분산시킨 140 w/v% BaSO₄현탁액은 전형적인 thixotropy유동거동을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

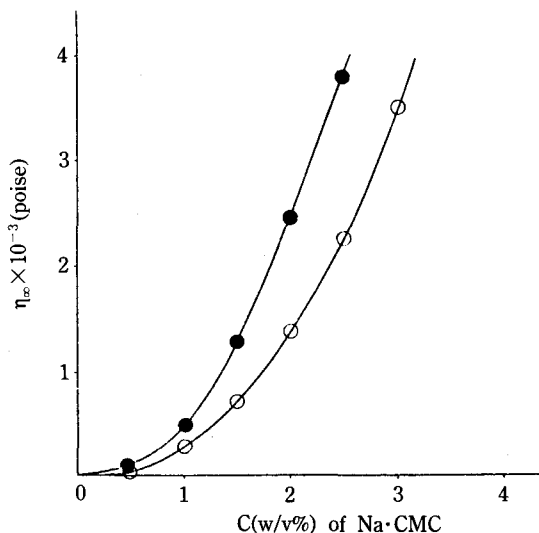


Fig. 2—Relations between viscosities at infinite shearing(η_{∞}) and concentrations(C) of Na·CMC(at $30.0 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$).
Keys: —○— at 60 rpm, —●— at 6 rpm

현탁화제인 Na·CMC 수용액의 유동거동—Fig. 2에는 6.0 rpm과 60 rpm에서 각각 측정된 0.5~3.0 w/v% Na·CMC 수용액의 무한전단점도, η_{∞} 를 표시하였다.

Fig. 2로부터 Na·CMC의 농도가 증가할 수록 η_{∞} 가 지수적으로 증가하며 동일한 Na·CMC 농도에서는 rpm이 증가함에 따라 η_{∞} 가 상대적으로 감소함을 알 수 있다. Na·CMC 수용액의 농도, C와 η_{∞} 와의 관계를 나타내는 Fig. 2의 두 곡선을 Fikentscher²²⁾의 식을 사용하여 검토하였다.

$$\log \eta_{rel} = \left(\frac{75 k^2}{1 + 1.5 k C} + k \right) C \tag{6}$$

여기서 η_{rel} 은 H₂O의 점도 η_0 에 대한 Na·CMC 수용액의 무한전단점도 η_{∞} 의 비이다.

즉 $\eta_{rel} = \frac{\eta_{\infty}}{\eta_0}$ 이다

C는 농도(g/ml), k는 고분자의 종류, 분자량, 화학 구조 등에 의존하는 상수이다. C의 값이 매우 크지 않을 때에는 $\left(\frac{75 k^2 C}{1 + 1.5 k C} \right) \gg k$ 이 되며 그 때에는 (6)

식은 다음과 같이 된다.

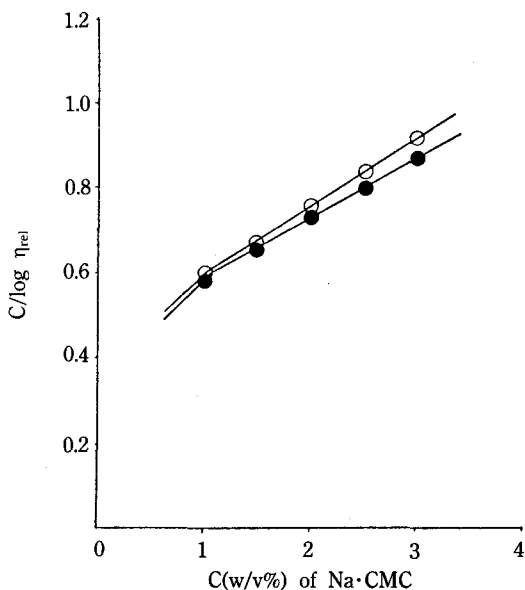


Fig. 3—Relations between $C/\log \eta_{rel}$ and concentrations(C) of Na·CMC(at $30.0 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$).
Keys: —○— at 60 rpm, —●— at 6 rpm

$$\log \eta_{rel} = \frac{75 k^2 C}{1 + 1.5 k C} \tag{7}$$

(7)식을 뒤집고 여기에 C를 곱해 주면 다음의 (8) 식을 얻는다.

$$C/\log \eta_{rel} = \frac{C}{50 k} + \frac{1}{75 k^2} \tag{8}$$

따라서 C/log η_{rel} 와 C와의 관계는 직선이 된다. Fig. 2를 이 관계로 바꾸어서 그림으로 나타낸 것이 Fig. 3이다. Fig. 3으로부터 1% 이상의 Na·CMC 농도에서는 (8)식이 성립함을 알 수 있다.

따라서 C=1~3%의 범위에서의 Na·CMC 수용액의 η_{∞} 는 Fikentscher의 (6)식에 잘들어 맞는다는 것을 알 수 있다.

Na·CMC수용액에 BaSO₄를 분산시킨 현탁액의 점도—현탁화제인 Na·CMC수용액에 BaSO₄분말을 분산시켜 제조한 BaSO₄현탁액의 상대점도, η_{rel} 는 다음의 식으로 기술된다.

$$\eta_{rel} = \frac{\text{Na·CMC수용액에 BaSO}_4\text{를 분산시킨 현탁액의 점도}}{\text{Na·CMC수용액의 점도}} \tag{9}$$

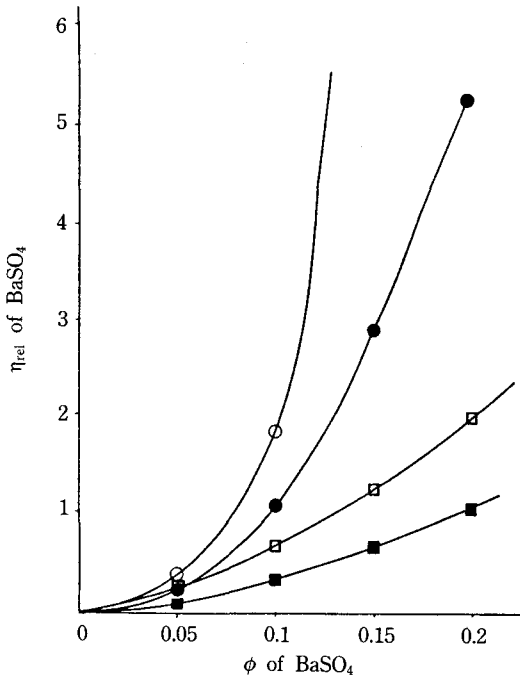


Fig. 4—Relations between η_{rel} and volume fraction, ϕ of BaSO₄ at various concentration, C of Na·CMC(at 30.0±0.05°C and 12 rpm).

Keys: —○— 1.0(w/v%),
 —●— 2.0(w/v%),
 —□— 3.0(w/v%),
 —■— 4.0(w/v%)

이 경우 Na·CMC수용액의 점도와 BaSO₄현탁액의 점도는 모두 무한전단점도, η_{∞} 를 나타낸다.

Fig. 4에는 Na·CMC의 농도, C(w/v%)가 1.0, 2.0, 3.0, 3.5인 현탁액 수용액에 BaSO₄ 분말의 용적분율, ϕ 를 0.05, 0.1, 0.15, 0.2로 분산시켰을 때의 BaSO₄의 용적분율, ϕ 와 BaSO₄현탁액의 상대점도, η_{rel} 와의 관계를 나타내었다.

여기서 BaSO₄분말의 용적분율, ϕ 는 다음의 식으로 기술된다.

$$\phi = \frac{\text{BaSO}_4\text{분말의 용적}}{\text{BaSO}_4\text{분말의 용적} + \text{Na}\cdot\text{CMC}\text{수용액에 용적}} \quad (10)$$

Fig. 4로부터 BaSO₄현탁액의 상대점도, η_{rel} 값은, BaSO₄의 용적분율이 증가할 수록 지수적으로 증가하며 일정한 BaSO₄분말의 용적분율 ϕ 에서 Na·

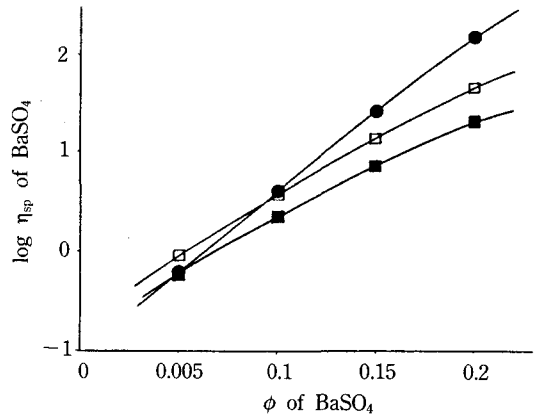


Fig. 5—Relations between $\log \eta_{sp}$ and volume fraction, ϕ of BaSO₄ at various concentration of Na·CMC(at 30.0±0.05°C and 12 rpm).

Keys: —●— 2.0(w/v%),
 —□— 3.0(w/v%),
 —■— 3.5(w/v%)

CMC수용액의 농도, C가 클수록 적어지는 경향을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

현탁화제로 사용한 Na·CMC의 수용액에 현탁시켜 제조한 BaSO₄현탁액의 상대점도, η_{rel} 와 BaSO₄의 용적분율, ϕ 와의 관계는 다음의 Nakanishi²³⁾의 식으로 분석하였다.

$$\log(\eta_{rel} - 1) = A + B \cdot \phi \quad (11)$$

비점도, $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ 이므로 (11)식은 다음과 같이 고쳐 쓸 수 있다.

$$\log \eta_{sp} = A + B \cdot \phi \quad (12)$$

여기서 A, B는 분산계에 고유한 상수이다.

Fig. 4에서의 Na·CMC수용액의 농도, C(w/v%)가 2%, 3%, 3.5%인 경우에 BaSO₄의 용적분율, ϕ 에 대해서 BaSO₄현탁액의 $\log \eta_{sp}$ 값을 도시한 결과는 Fig. 5와 같다.

이 Fig. 5로부터 BaSO₄현탁액의 $\log \eta_{sp}$ 값과 BaSO₄의 ϕ 값과의 관계는 (5)식으로 기술할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 5로부터 BaSO₄현탁액의 $\log \eta_{sp}$ 값은 BaSO₄의 ϕ 값에 비례해서 증가하며 Na·CMC 수용액의 농도가 증가할 수록 BaSO₄ 현탁액의 $\log \eta_{sp}$ 값은 상대적으로 감소함을 알 수 있다.

결 론

(A) 이상과과 같은 결과로 보아 황산바륨의 최적 합성조건은 (i) 수득량을 기준으로 하였을 때는 반응액의 온도 범위는 60~77°C, 반응액의 농도 범위는 10~17.3%, 혼합비율 $[BaCl_2]/[MgSO_4]$ 의 범위는 1.68~2.0, 작용시간의 범위는 16.5~20 min., 건조온도의 범위는 110~130°C이다. (ii) 침강용적을 기준으로 하였을 때는 모두 약전규정 적격품으로 최적범위는 반응액의 온도 범위는 80~100°C, 반응액의 농도범위는 10~20%, 혼합비율 $[BaCl_2]/[MgSO_4]$ 의 범위는 1.50~1.90, 작용시간의 범위는 15~17 min., 건조온도의 범위는 90~110°C이다.

(B) $BaSO_4$ 현탁액의 제조에 사용된 현탁화제는 Na·CMC이며 $BaSO_4$ 는 본 실험에서 합성한 No. 43~45 시료이다.

본 연구에서는 우선 Na·CMC수용액의 유동학적 특성을 시험한 후 $C=1.0\sim 3.5$ w/v%의 Na·CMC에 $\phi=0.05\sim 0.2$ 의 $BaSO_4$ 를 분산시켜 제조한 $BaSO_4$ 현탁액에 대해서 유동학적 특성을 시험하여 얻은 결론은 다음과 같다.

Na·CMC수용액의 농도, C (w/v%)와 상대점도, η_{rel} 와의 관계는 $\log \eta_{rel} = \left(\frac{75 k^2}{1 + 1.5 k C} + k \right) C$ 의 식으로 표시할 수 있었다. 현탁화제로서 Na·CMC를 사용하여 제조한 $BaSO_4$ 현탁액의 $\log \eta_{sp}$ 와 $BaSO_4$ 의 용적분율, ϕ 와의 관계는 $\log \eta_{sp} = A + B \cdot \phi$ 의 식으로 표시할 수 있었다. Na·CMC수용액의 농도, C (w/v%) = 1이고 $BaSO_4$ 의 용적분율, $\phi=0.1$ 일 때 $BaSO_4$ 현탁액의 상대점도, η_{rel} 가 최대이었다.

이상의 결과로부터 천연중합체를 현탁화제로 사용하여 최고의 점도를 나타내는 $BaSO_4$ 현탁액을 제조하고자 할 때에는 최적의 천연중합체농도와 최적의 $BaSO_4$ 용적분율을 구명해야만 할 것으로 판단된다.

문 헌

- 1) 申和雨 外: 無機藥品製造學, p. 237 (1985).
- 2) Shono, K., Meji, K. and Nakamura, H.: Fine barium sulfate containing no sulfide. *Japanese Kokai Tokyo Koho, JP 60, 137, 823(85, 137, 823)* (1985).
- 3) Wang, Wanwu: Preparation of fine barium sulfate.

Huaxue Shijie, 24(1), 6-8 (1983).

- 4) Lazaro, P.A.: Barium sulfate of pharmaceutical quality. *Span. E.S. 493, 546* (1982).
- 5) Makarova, N.V., Safiullin, N. Sh., Strigunov, F.I. and Gavrilova, Z.F.: Preparation of a colored barium sulfate. *U.S.S.R. 272, 291 (Cl, Colf)*, 03 Jun. (1970).
- 6) Pang, Jiujiang and Wang, Lihua: Improved method for removal of sulfide from materials for preparation of barium sulfate. *Yaouxue Tongbao*, 16(8), 28 (1981).
- 7) Jiří Sedláček: The preparation of permanent white. *Sborník Vysoké Školy Chem. Technol.*, 5, 35-47(1957).
- 8) 崔光植: 황산바륨의 合成條件에 關한 研究, 圓大大學院 (1988).
- 9) Buffetaut, Max: *Fr CAM 0255(Cl. A 61K)*, 21 Apr. (1969), *Appl. 127, 151*, 17 Feb. (1967).
- 10) Daigo K. and Okauyama, S.: *Ger. Offen. 2, 304, 690 (Cl A61K)*, 04 Apr. (1974), *Appl. 7292, 562, 14 Sep.* (1972).
- 11) Hirai, K., Daigo, K., Okauyama, S.: *JP 7446, 054(Cl. A61K)*, 07 Dec. (1974). *Appl. 6823, 932*, 09 Apr. (1967).
- 12) Sakashita, E., Nunokawa, S. and Chiba, M.: Barium sulfate as contrast medium for X-ray radiography. *JP 79, 163, 827 (Cl. A61K 29/102)*, 26 Dec. (1979), *Appl. 78/71, 893*, 13 Jun. (1978).
- 13) Boessler, H.M. and Lehmann, K.: *Ger. Offen. DE3, 330, 769(Cl. A61K 49/04)*, 21 Mar. (1985), *Appl. 26 Aug.* (1983)
- 14) Kritzler, S.: *AU Appl. 83/9, 771*, 09 Jun. (1983).
- 15) 平井和三: 消化管造影用 硫酸バリウムの 基礎的 研究; 第IV編 硫酸バリウムの 粘度について. 大阪醫大誌, 35(1, 2), 106-122 (1976).
- 16) 藤原 洋, 矢數孝司 神沢得之助: 懸濁液製劑の レオロジー (第I報), 硫酸バリウム-水系における 粘性 舉動. 武田 研究所 年報, 18, 30-36 (1959).
- 17) Miller, R.E.: Barium sulfate suspensions. *Radiology* 84, 241-251 (1965).
- 18) Brown, G.R.: High-density barium sulfate suspensions; An improved diagnostic medium. *Radiology*, 81, 839-846 (1963).
- 19) 平井和三: 消化管 造影用 硫酸バリウムの 基礎的

- 研究; 第II編 硫酸バリウムの濃度表示法. 大阪醫大誌, **34**(3,4), 111-115 (1975).
- 20) Box, G.E.P. and Wilson, K.B.: On the experimental attainment of optimum conditions. *J. Roy. Stat. Soc. Ser., B*, **13**, 1-45 (1951).
- 21) 岡田壽太郎: 最適反應條件の追求 - Box-Wilson 計劃とは. 化學の領域, **15**(1), 16-24 (1961).
- 22) Fickentscher, H.: *Cellulosechemie*, **13**, 58 (1932).
- 23) Nakanishi, Y.: Studies on pharmaceutical suspensions. IV. Viscosities of dilute solutions of CMC's and MC's and sedimentation of barium sulfate particles in their solutions. *Yakugaku Zasshi*, **86**(11) 1001-1005 (1966).