



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و یکم، شماره ۵

صفحه ۱۳۸۷-۱۴۰۸

ISSN : 1016-3255

بررسی کارایی تری کلسیم فسفات حاوی سدیم هگزا متافسفات به عنوان پایدار کننده در پلیمر شدن تعلیقی

کبری رهبر شمس کار^{*}، ابراهیم علابی^۱، محبوبه سعیدی^۱، ناصر هراثی^۲

۱- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، صندوق پستی ۱۹۹۸-۱۴۶۶۵

۲- تبریز، مجتمع پتروشیمی تبریز، صندوق پستی ۳۵۴-۵۱۷۴۵

دریافت: ۸۷/۹/۲۱ پذیرش: ۸۷/۹/۲۵

چکیده

در فرایند پلیمر شدن استینرن، تری کلسیم فسفات، TCP با شکل بلوری هیدروکسی آپاتیت به عنوان پایدار کننده تعلیق پلیمر مصرف می شود. اندازه ذرات TCP در قدرت پایدار کننده آن و هم چنین توزیع اندازه ذرات و شکل هندسی محصول پلی استینرن نقش بسیار مهمی را ایفا می کنند. در چه اندازه ذرات TCP کوچک تر باشد، قدرت پوشش آن روی قطره های مونومر استینرن افزایش یافته و میزان انبوهش قطره های مونومر به هنگام برخورد با یک دیگر کاهش می یابد، در نتیجه درصد محصول کروی شکل با اندازه کوچک و توزیع یکنواخت و باریک افزایش می یابد. نتایج آزمایش های انجام شده نشان می دهد، با افزایش سدیم هگزا متافسفات (SHMP) به مخلوط واکنش آهک و فسفریک اسید، اندازه ذرات TCP پس از خشک کردن آن با خشک کن افشاره ای بدون نیاز به آسیاب کردن، از حدود $5 \mu\text{m}$ (بدون SHMP) به $0.5 \mu\text{m}$ (با SHMP) کاهش می یابد. در این پژوهش با انجام آزمون کاربردی، اثر وجود SHMP در محصول TCP بر کارایی آن به عنوان پایدار کننده تعلیق پلیمر و در نتیجه بر اندازه دانه های پلی استینرن تهیه شده با آن نسبت به پلی استینرن تهیه شده با TCP معمولی (بدون SHMP)، بزرگ تر است. اندازه دانه های پلی استینرن تهیه شده با آن نسبت به پلی استینرن تهیه شده با TCP معمولی (بدون SHMP)، بزرگ تر است.

واژه های کلیدی

پایدار کننده پلیمر شدن تعلیقی،
تری کلسیم فسفات،
هیدروکسی آپاتیت، پلی استینرن،
اندازه دانه

*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

rahbark@ripi.ir

Tricalcium Phosphate Containing Sodium Hexametaphosphate as Polymer Suspension Stabilizer

K. Rahbar Shamskar^{*}, E. Alaei¹, M. Saeidi¹, and N. Harasi²

1. Research Institute of Petroleum Industry, P.O.Box: 14665-1998, Tehran, Iran

2. Tabriz Petrochemical Company, P.O.Box: 51745-354, Tabriz, Iran

Received 30 April 2008; accepted 15 December 2008

Abstract

Tricalcium phosphate as hydroxyapatite is used as a suspension stabilizer in styrene polymerization process. Particle size of TCP plays an essential role in the particles' size distribution and geometrical form of polystyrene products. As the particle size of TCP is reduced, there will be much better chance to engulf the styrene particles. The higher the number of TCP particles surrounding each styrene particle, the lesser will be their tendency to form a large particle after collision. Therefore, there will be higher percentages of spherical polystyrene with small particle size and narrower size distribution in the product. Experimental results have indicated that the addition of sodium hexametaphosphate (SHMP) to the reaction mixture of lime and phosphoric acid, after drying the product by spray dryer, lead to decrease the size of TCP particles from ca. $5 \mu\text{m}$ (without SHMP) to ca. $1.5 \mu\text{m}$ (with SHMP). In this study, the role of TCP containing SHMP as polymer suspension stabilizer and consequently the beads size of polystyrene is investigated in laboratory scale. The results show that despite addition of SHMP to the reaction mixture of lime and phosphoric acid decreases the TCP particles size and the mean bead size of the product of polystyrene become larger than the product prepared by TCP without SHMP.

Key Words

suspension polymerization,
stabilizer, tricalcium phosphate,
hydroxyapatite, polystyrene,
beads size

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rahbark@ripi.ir

پایدارکننده تعیق پلیمر بسیار حائز اهمیت است. عوامل مهمی که در پایداری سامانه تعیق مؤثرند، شامل کنترل دمای واکنش، درجه خلوص استیرن، آب و مواد افزودنی به راکتور واکنش، غلظت و ماهیت عوامل تعیق کننده و چرخش هماهنگ و کامل تعیق به وسیله مانع و هم زن هستند [۴]. در صورتی که شرایط هیدرودینامیکی، شکل هندسی راکتور و سامانه کنترل دما مناسب باشد، مواد پایدار کننده تعیق تنها عامل مؤثر در پایداری سامانه هستند.

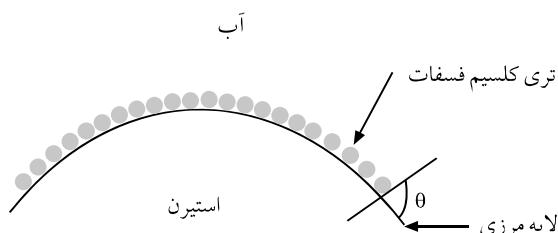
تری کلسیم فسفات (TCP) با شکل بلوری هیدروکسی آپاتیت، $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، به همراه ناکانول (دوسدیل بنزن سدیم سولفونات) به عنوان پایدار کننده تعیق در پلیمر شدن پلی استیرن مصرف می شود [۵]. با پراکش مونومر استیرن در آب، ذرات TCP سطح قطره های مونومر استیرن را پوشانده و در نتیجه مانع از تجمع آنها هنگام برخورد با یک دیگر می شوند [شکل ۲]. هنگام برخورد، هر چه تعداد ذراتی که سطح هر قطره را احاطه کرده بیشتر باشد، قطره های مونومر تمایل کمتری به تشکیل قطره های بزرگ تر دارند. بنابراین، هر چه اندازه ذرات TCP مورد استفاده در پلیمر شدن تعیقی کوچک تر و توزیع ذرات آن باریک تر باشد، درصد محصول کروی شکل با اندازه کوچک و توزیع یکنواخت و باریک، که از ویژگی های مهم پلی استیرن قابل انبساط است، بیشتر می شود.

ازفون براین، وجود TCP در محیط آبی، به علت خاصیت لجنی که به آب می دهد، باعث افزایش گرانروی آب شده و سرعت حرکت قطره های مونومر را کاهش می دهد. این امر سبب می شود تا قطره های مونومر با نیروی کمتری با یک دیگر برخورد کرده و به پایداری تعیق کمک می کنند [۱].

اندازه دانه های پلی استیرن قابل انبساط در کاربرد آن، نقش بسیار مهمی را ایفا می کند که در جدول ۱ به طور خلاصه ذکر شده است [۶].

پلی استیرن در صنعت ساختمان سازی حدود ۶۰ درصد و در صنعت بسته بندی حدود ۳۴ درصد کاربرد دارد.

فرایاندهای تولید تری کلسیم فسفات به خوبی شناخته شده اند. مطالعات کتابخانه ای نشان می دهد که برای تهیه تری کلسیم فسفات دو روش کلی وجود دارد:



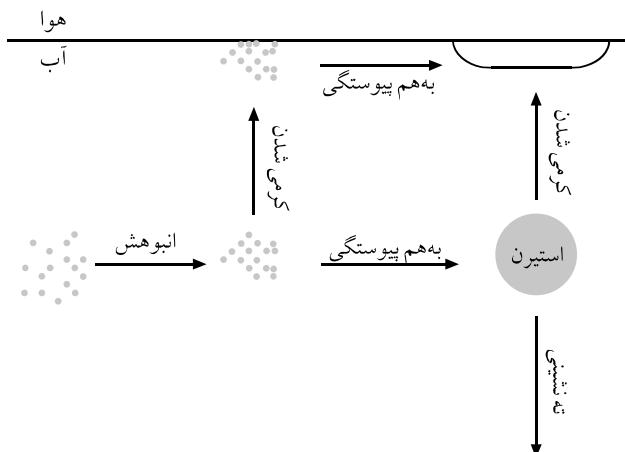
شکل ۲- نحوه عملکرد TCP در پایداری تعیق مونومر استیرن.

مقدمه

متداول ترین روش برای تولید پلی استیرن، پلیمر شدن تعیقی است [۱]. در این روش، مونومر استیرن به همراه آب و آغازگر واکنش وارد راکتور می شود. توده مونومر به وسیله هم زن مکانیکی، به قطره های کوچکی شکسته شده و در محیط آبی پراکنده می شود. انبوهش قطره های مونومر طی فرایند برگشت پذیر، در اثر برخورد با یک دیگر تشکیل شده و قطره های تشکیل شده تمایل به برگشت به حالت توده اولیه را دارند (شکل ۱). با افزایش دمای مخلوط واکنش به 89°C و با تجزیه آغازگر واکنش (بنزوئیک پروکسید)، رادیکال های آزاد تولید و واکنش پلیمر شدن شروع می شود. هر یک از قطره های مونومر معلق در آب مانند راکتور کوچکی عمل کرده و فرایند پلیمر شدن در آن محدوده انجام می شود.

پلی استیرن تشکیل شده طی پلیمر شدن در مونومر خود حل شده و این امر باعث می شود که با پیش رفت پلیمر شدن، گرانروی و هم چنین مقدار چسبندگی هر قطره افزایش یابد [۲].

زمان بحرانی در فرایند پلیمر شدن مربوط به محدوده زمانی است که در آن پلیمر شدن از ۷۰ تا ۲۰ دقیقه پیش رفت می کند. در این محدوده زمانی که مرحله گرانرو نیز نامیده می شود، گرانروی قطره های مونومر به حد اکثر مقدار رسیده و تمایل قطره های بسیار زیاد می شود [۳]. در حالتی که سامانه تعیق پایدار نباشد، قطره های مونومر تشکیل شده و مخلوط واکنش به شکل دو فاز مجزا از هم در می آید. فاز آبی در بخش پایین و فاز آلی در بخش بالایی راکتور قرار می گیرد. در این حالت، سرعت پلیمر شدن غیرقابل کنترل شده و به سرعت پیش رفت می کند و پس از مدت زمان کوتاهی فاز پلیمری جامد شده و ممکن است باعث شکسته شدن محور هم زن شود. در صورت جامد شدن پلیمر، تخلیه آن از راکتور نیز بسیار دشوار است. بنابراین، در مرحله گرانرو نقش عوامل



شکل ۱- نمای کلی نحوه تشکیل تعیق مونومر آلی در محیط آبی.

جدول ۱ - کاربرد پلی استیرن قابل انبساط بر اساس اندازه ذرات آن.

کاربرد	قطر دانه های پلی استیرن قابل انبساط (mm)
بلوک های سقفی	>۲
بلوک های عایق گرمایی	۱-۲
بلوک های عایق گرمایی با چگالی زیاد و قطعات شکل داده شده با دیواره ضخیم	۰/۷-۱
قطعات شکل داده شده با دیواره نازک و قالب های نازک	۰/۴-۰/۷
قالب های نازک ویژه	<۰/۴

معادله های (۱) و (۲) از واکنش کلسیم هیدروکسید $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (تولیدی شرکت آذر آهک تبریز) و ارتو فسفیریک اسید (تولیدی شرکت پارچین) طی دو مرحله تهیه شد:



مقدار کلسیم موجود در نمونه های سنتزی به روش طیف سنجی با دستگاه طیف سنج جذب اتمی مدل 30-170 HITACHI و فسفات موجود در آنها به روش رسوب گیری به شکل کینولین مولبیدوفسفات [۱۹] اندازه گیری شد.

شكل بلوری نمونه های سنتزی نیز به روش بلورنگاری پودری مشخص شد. دستگاه XRD مدل Philips PW1840 که در آن پرتو X با استفاده از لامپ $\text{Cu-K}\alpha$ (40 kV , 30 mA) تولید می شود، به کار گرفته شد. طیف XRD در محدوده 20° - 80° با سرعت $1^\circ/\text{min}$ رسم شد. اندازه ذرات TCP به کمک دستگاه Centrifugal Particle Size Analyzer Shimadzu SA-CP3 معین شد.

روش ها

آزمون کاربردی نمونه های سنتزی TCP در راکتور دوجداره ۱ لیتری مجهز به مانع، هم زن مکانیکی، سامانه کنترل کننده دما انجام و از هم زن ملخی (شکل ۳) استفاده شد [۱]. برای آزمون کاربردی نمونه های تری کلسیم فسفات، 0.96 g پودر TCP به همراه 0.006 g ناکانول (دو دسیل بنزن سولفونات) و 0.96 g پلی استیرن با ذرات بسیار ریز به راکتور حاوی 300 mL آب یون زدوده اضافه و به مدت 15 min هم زده شد. 200 mL مونومر استیرن به همراه 0.7418 g بنزویل پروکسید به

۱- واکنش آهک، $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، با ارتو فسفیریک اسید $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ ۲- واکنش نمک ارتو فسفات مثل سدیم فسفات، Na_3PO_4 ، با نمک کلسیم مثل کلسیم کلرید، CaCl_2 [۱۶-۱۴].

عوامل مختلف شامل pH و دمای محلوت واکنش، نسبت Ca/P در واکنش و سرعت افزایش واکنشگرها، بر نوع فسفات تشکیل شده و اندازه ذرات آن مؤثرند [۱۶]. با وجودی که با کنترل عوامل مزبور در شرایط بهینه، تهیه محصولی با فرمول مولکولی مشخص و اندازه ذرات ریز امکان پذیر است، ولی طی مراحل صاف کردن و خشک کردن محصول، تجمع ذرات ریز TCP با یک دیگر موجب تشکیل ذرات بزرگ تر می شود که در صورت تهیه تعلیق از آنها، از یک دیگر جدا نشده و باعث کارانی نامناسب TCP در پایدار کردن تعلیق پلیمر می شود. بنابراین، آسیاب کردن محصول TCP پس از خشک کردن آن به منظور تهیه محصولی با اندازه مناسب ضروری است. در فرایندهای صنعتی، آسیاب کردن فرایندی مشکل و پرهزینه است.

در منابع علمی گزارش شده است که نمک های پلی فسفات خاصیت پراکنده سازی دارند و به همین علت در موارد مختلف از آنها استفاده می شود [۱۷، ۱۸]. بنابراین در کار پژوهشی حاضر، به منظور حذف مرحله آسیاب کردن در فرایند رسوب گیری تری کلسیم فسفات، اثر افزایش SHMP به محلوت واکنش ارتو فسفیریک اسید و آهک بر اندازه ذرات محصول بررسی شد. هم چنین، اثر SHMP موجود در TCP بر کارایی آن به عنوان پایدار کننده تعلیق پلیمر، مورد ارزیابی قرار گرفت. پلیمر شدن استیرن در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از TCP حاوی SHMP و TCP معمولی (بدون SHMP) انجام شد.

تجربی

مواد و دستگاه ها

تری کلسیم فسفات با شکل بلوری هیدروکسی آپاتیت مطابق

جدول ۳ - پارامترهای بررسی شده در تهیه TCP.

متوسط اندازه ذرات (μm)	مقدار پراکنده ساز (g)	پراکنده ساز	نام محصول
۴/۸۹	-	-	TCP-1
۲/۶۵	۴	SHMP	TCP-2
۱/۵۹	۶	SHMP	TCP-3
۱/۷۵	۶	SHMP	TCP-4 (تکرار پذیری)

اسید با آهک تهیه شد. محصول TCP با خشک کردن دوغاب حاصل به وسیله دستگاه خشک کن افشاره ای به دست آمد (TCP-1). چگونگی توزیع اندازه ذرات این نمونه در شکل ۴ نشان داده شده است. با وجود کنترل عوامل مؤثر بر واکنش در شرایط بهینه، ذرات ریز TCP در اثر نیروهای بین ذرات مثل نیروهای واندروالسی و باریونی، تمایل به تجمع داشته و در نهایت محصولی با اندازه ذرات در محدوده $3\text{-}8 \mu\text{m}$ به دست آمد. با توجه به خاصیت پراکنده سازی نمک های پلی فسفات، در آزمایش ها، افزایش SHMP به مخلوط واکنش و چگونگی اثر آن بر اندازه ذرات TCP بررسی شد (جدول ۳).

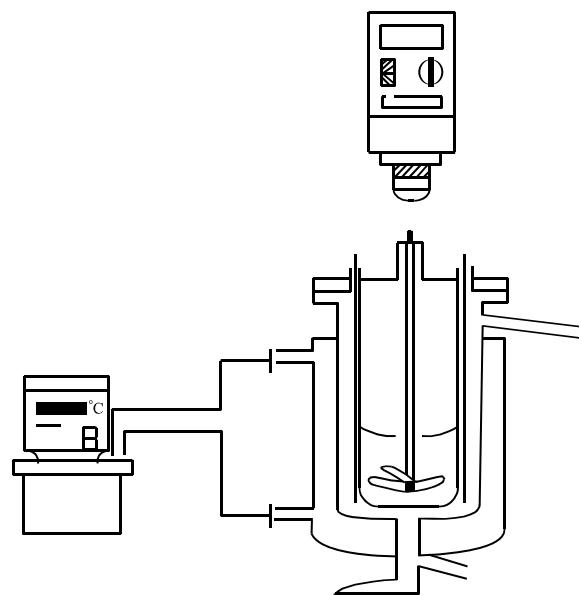
اندازه گیری اندازه ذرات نشان می دهد که افزایش SHMP به مخلوط واکنش، باعث کاهش اندازه ذرات TCP شده است، به طوری که درصد از محصول به دست آمده در مقدار بهینه (TCP-3) SHMP (TCP-3) اندازه کوچک تر از $2 \mu\text{m}$ دارند (شکل ۴).

مشخصات شیمیایی و فیزیکی -1 TCP و -3 TCP با نمونه تجاری تولیدی شرکت Budenheim مورد مصرف در پتروشیمی تبریز، که در مقاله با نام TCP-Budenheim به آن اشاره شده است، مقایسه شد (جدول ۴).

همان طور که ملاحظه می شود، تفاوت نمونه های TCP در اندازه ذرات آنهاست و سایر ویژگی های آنها شامل نسبت Ca/P و pH تعلیق دوغاب ۱۰ درصد که از ویژگی های بسیار مهم و مؤثر بر کارایی مناسب

جدول ۴ - مشخصات شیمیایی و فیزیکی TCP-3 در مقایسه با نمونه تجاری شرکت Budenheim.

TCP-1	TCP-3	TCP-Budenheim	مشخصه
۵۰/۲	۵۰	۵۲/۵-۵۴/۵	CaO (%)
۴۰/۰	۴۰/۰	۴۰/۰-۴۲/۵	P ₂ O ₅ (%)
۷/۰	۷/۱	۷/۰-۷/۵	pH (تعیق 10%)
۳-۸	۰-۱/۵۹	۰-۲	قطر (μm)



شکل ۳ - راکتور مورد استفاده برای پلیمر شدن مونومر استیرن.

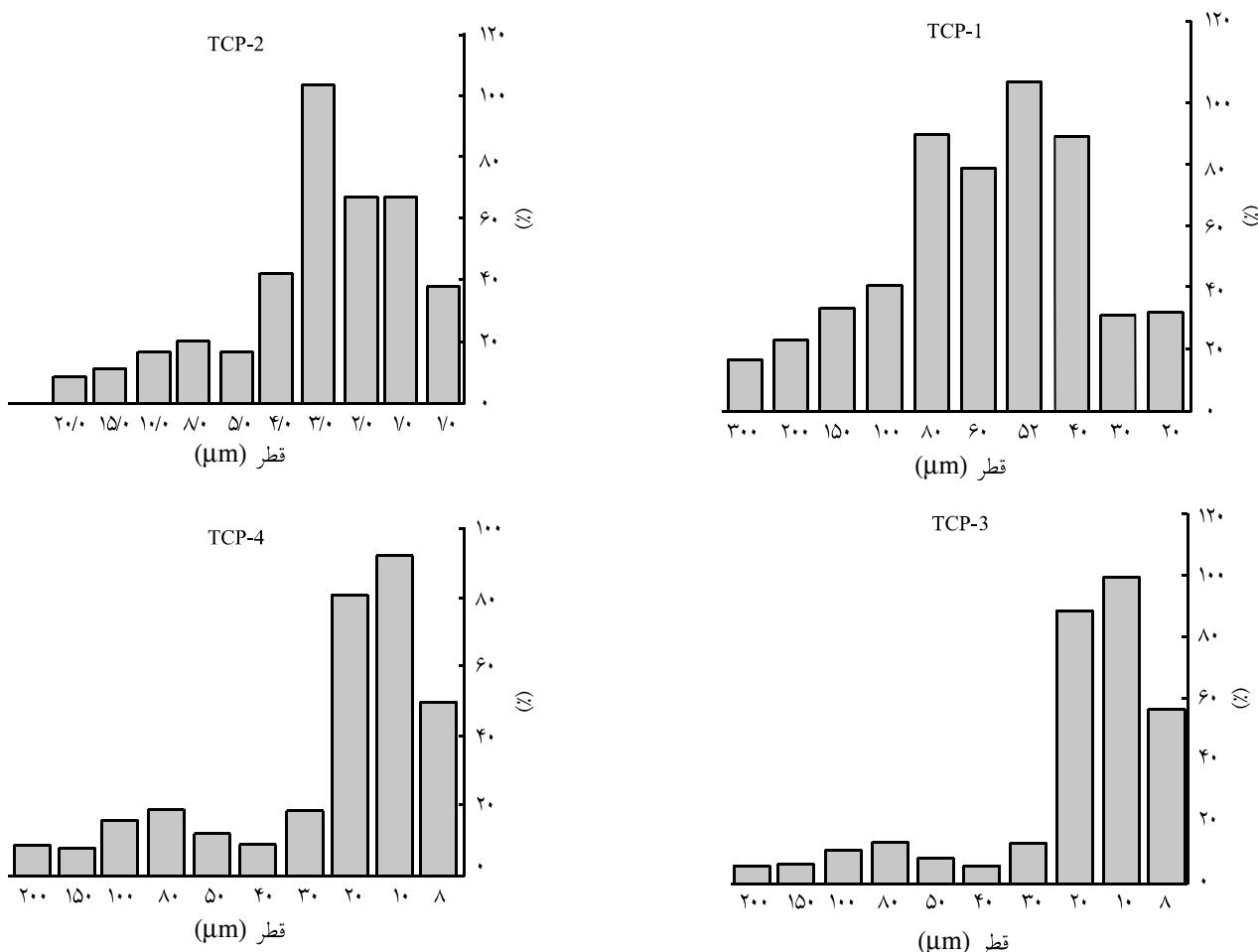
راکتور افزوده شد و دمای مخلوط واکنش به 89°C افزایش یافت. سرعت هم زن مکانیکی در طول واکنش پلیمر شدن ثابت نگه داشته شد. 90 min پس از شروع واکنش $0/190.9 \text{ g}$ کمک پراکنده ساز آلی با نام تجاری CK12 به مخلوط واکنش اضافه شد. در پایان واکنش که حدود $8-9 \text{ h}$ پس از شروع پلیمر شدن است، دانه های پلی استیرن صاف، خشک و دانه بندی شدند. شرکت های تولید کننده مواد شیمیایی مورد مصرف در آزمون کاربردی نمونه های سنتزی TCP در جدول ۲ ذکر شده است.

نتایج و بحث

تری کلسیم فسفات طی واکنش دو مرحله ای از واکنش ارتوفسفریک

جدول ۲ - شرکت های تولید کننده مواد شیمیایی مورد مصرف برای آزمون کاربردی نمونه های سنتزی TCP.

نام ماده شیمیایی	شرکت تولید کننده
نمونه تجاری تحت لیسانس شرکت	CK12
SUNPOUR	ناکانول 90G
STEPAN	استیرن
شرکت پتروشیمی تبریز	پلی استیرن ذرات ریز
شرکت پتروشیمی تبریز	



شکل ۴ - توزیع اندازه ذرات TCP‌های سنتز شده.

از عواملی که باعث ناپایداری سامانه تعلیق پلیمر می‌شود، وجود ناخالصی در مواد اولیه مورد استفاده در فرایند پلیمرشدن است. اثر ناخالصی‌ها بر سامانه تعلیق می‌تواند به شکل یکی از عوامل زیر باشد:

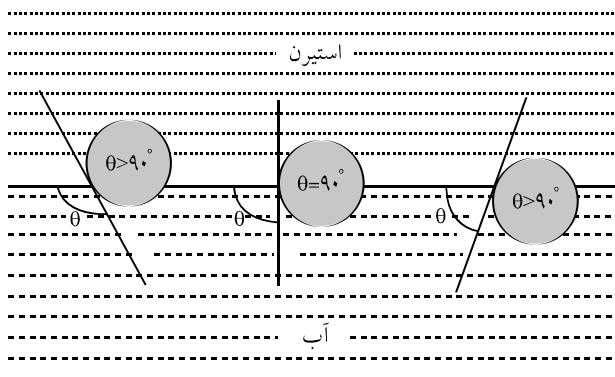
جدول ۵ - نتایج دانه‌بندی دانه‌های پلی‌استیرن به دست آمده از آزمون کاربردی نمونه‌های TCP.

درصد دانه‌های پلی‌استیرن رد شده از الک‌ها با اندازه منافذ مختلف (mm)	TCP به کار رفته در تهیه پلی‌استیرن					
	۰/۵۹۵	۰/۸۴۱	۲/۰۰	۲/۸۳	۴/۰۰	۴/۷۶
۲/۵	۴	۷۱/۶	۹۳/۴	۹۹/۷	۹۹/۹	TCP-Budenheim
۰/۲	۰/۷	۵۰/۳	۸۵/۷	۹۹/۸	۱۰۰	TCP-3
۰/۲	۰/۳	۲۴/۸	۵۹/۹	۹۳/۹	۹۸/۲	TCP-1

TCP به عنوان پایدارکننده در پلیمرشدن تعلیقی است، تفاوتی با یکدیگر ندارند. موقعیت پیک‌ها در طیف XRD نمونه ۳ با نمونه تجاری TCP-Budenheim (شکل ۵) و طیف گزارش شده در مراجع [۲۰، ۲۱] مطابقت دارد.

به منظور بررسی اثر وجود SHMP در محصول TCP بر کارایی آن در پایداری تعلیق پلیمر، با استفاده از نمونه‌های TCP-3، TCP-1، TCP-3 و نمونه تجاری TCP-Budenheim واکنش پلیمرشدن مونومر استیرن انجام شد. محصولات پلی‌استیرن به دست آمده از آزمون‌های کاربردی، دانه‌بندی شد (جدول ۵).

همان طور که در جدول ۵ ملاحظه می‌شود، وجود SHMP در TCP (TCP-3) باعث افزایش اندازه دانه‌های پلی‌استیرن شده است. در حقیقت، وجود SHMP در محصول TCP باعث کاهش پایداری تعلیق پلیمر شده و نشان می‌دهد که دانه‌های پلی‌استیرن هنگام برخورد تشکیل انبوهای می‌دهند و بنابراین توزیع اندازه آنها گستردگر شده

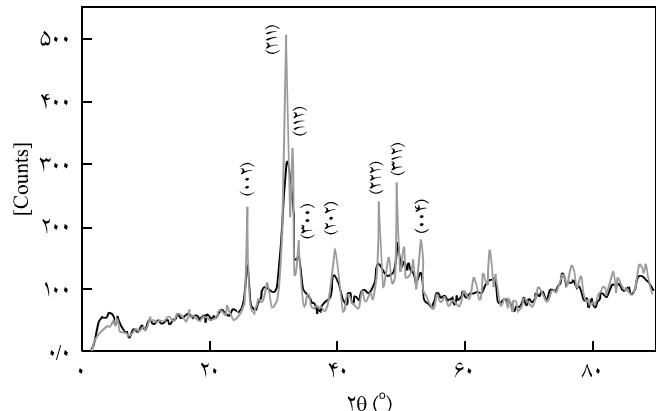


شکل ۶- ذرات TCP با زاویه تماس ۹۰ درجه و ایجاد بیشترین پایداری.

SHMP، با وجود اندازه ذرات مناسب (مشابه نمونه تجاری TCP-Budenheim)، پایداری سامانه تعیق کاهش یافته و در نتیجه احتمال تشکیل انبووه قطره‌ها به هنگام برخورد با یکدیگر افزایش می‌یابد که منجر به رشد بیشتر دانه‌ها شده و دانه‌های محصول پلی استیرن بزرگ‌تر می‌شود.

نتیجه‌گیری

سدیم هگزا متافسفات به عنوان پراکنده‌ساز ترکیبات معدنی در محیط آبی شناخته شده است. به همین دلیل در بسیاری از روش‌های اندازه‌گیری اندازه ذرات جامد، این ماده به عنوان پراکنده‌ساز بسیاری از مواد معدنی معروف شده است. همان‌طور که نتایج توزیع ذرات (شکل ۴) نشان می‌دهد، افزایش SHMP به مخلوط واکنش فسفریک اسید و دوغاب آهک باعث کاهش متوسط اندازه ذرات TCP تا حدود $75 \mu\text{m}$ شده است. این نتایج نشان می‌دهد که خاصیت پراکنده‌سازی SHMP در زمان رسوب‌گیری TCP و خشک کردن محصول با استفاده از خشک کن افشاره‌ای، مانع از به هم پیوستن ذرات رسوب شده است. از طرف دیگر با جود این که ذرات TCP-3 که حاوی SHMP است، نسبت به ذرات TCP-1 (بدون SHMP) اندازه کوچک‌تر و توزیع یکنواخت‌تر دارند، ولی اندازه دانه‌های پلی استیرن تهیه شده با آن نسبت به پلی استیرن تهیه شده با TCP-1 TCP بزرگ‌تر است که نشان دهنده کارایی نامناسب تر TCP-3 در پایداری تعیق پلیمر است.



شکل ۵- طیف RD: (—) نمونه TCP-3 در مقایسه با (—) نمونه TCP- Budenheim تجاری

- ناخالصی‌هایی که کشش سطحی آب یا مونومر استیرن را تغییر دهند.
- ناخالصی‌هایی که منجر به تجمع پذیری یا تجزیه عامل تعیق کننده پلیمر شوند.
- ناخالصی‌هایی که تعادل الکترولیتیکی سامانه تعیق را به هر طریقی از بین می‌برند.

چنین به نظر می‌رسد که سدیم هگزا متافسفات از یک طرف انحلال پذیری تری کلسیم فسفات را افزایش داده و باعث افزایش رسانندگی الکتریکی محیط آبی می‌شود. در نتیجه، کارایی نامناسب عوامل مؤثر بر پایداری تعیق پلیمر طی فرایند پلیمرشدن استیرن شامل پراکنده‌ساز آلی CK12 و ماده فعال سطحی آئیونی (سدیم دودسیل بنزن سولفونات) می‌شود که در نهایت موجب کاهش پایداری سامانه تعیق افزایش قطره‌های مونومر استیرن می‌شود. از طرف دیگر، سدیم هگزا متافسفات ترکیبی معدنی با ماهیت آب دوست است که بر خلاف سدیم دودسیل بنزن سولفونات تمایلی به جذب روی قطره‌های مونومر استیرن (با ماهیت آب گریز) را ندارد. بنابراین، فیلم ایجاد شده به وسیله ماده فعال سطحی و TCP در حضور سدیم هگزا متافسفات تضعیف شده و زاویه تماس ذرات TCP تغییر می‌کند.

شکل ۶ اثر زاویه تماس ذرات TCP بر پایداری آنها را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود زاویه تماس ۹۰ درجه بیشترین پایداری را ایجاد می‌کند. بنابراین، با تغییر زاویه تماس ذرات TCP-3 با استفاده از

مراجع

1. Bilgic T., Karah M. and Savaci Ö., Effect of Particle Size of the Solid Protective Agent Tricalcium Phosphate and Its In-Situ Formation on the Particle Size of Suspension Polystyrene, *Die Ang. Makromol. Chem.*, **213**, 33-42, 1993.
2. Hashim S. and Brooks B.W., Mixing of Established Drop in Suspension Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 2321-2331, 2004.
3. Mighri F., Carreau P.J., and Aji A., Influence of Elastic Properties on Drop Deformation and Breakup in Shear Flow, *J. Rheol.*, **42**, 1477-1490, 1998.
4. Zerfa M. and Brooks B.W., Vinyl Chloride Dispersion with Relation to Suspension Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 3591-361, 1996.
5. Shaghaghi S. and Mahdavian A.R., The Effect of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate on Particle Size in Suspension Polymerization of Styrene: A New Investigation, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **45**, 109-115, 2006.
6. Svec P., Rosik L., Horak Z., and Vecrka F., Styrene-Based Plastics and their Modification, Ellis Horwood, New York, 198, 1990.
7. Moss H.V., Granular Product Conditioner and Products Made Therewith, *US Pat.*, 2,030,461, 1933.
8. Hohenstein W.P., Gardens K., Haward R. N., and Elly J., Suspension Polymerization of Unsaturated Organic Compounds, *US Pat.*, 2,652,392, 1953.
9. Vanstrom E.R., Ferry D., and Mc-Collough F., Polymer Suspension Stabilizer, *US Pat.*, 3,387,925, 1968.
10. Conn J.F. and Jessen L.A., Process for Producing Hydroxyapatite, *US Pat.*, 4,324,772, 1982.
11. Palmer J.W. and Rosenstiel T.L., Process of Preparing Hydroxapatite, *US Pat.*, 4,849,193, 1989.
12. Ackilli J.A. and Saleeb F.Z., Preparation of Tricalcium Phosphate, *US Pat.*, 4,891,198, 1990.
13. Maurer A., Raab Gud., Raab Gue, Schmitt R., Schober D., and Taenzler R., Process for the Preparation of Hydroxyapatite, *US Pat.*, 5,405,436, 1995.
14. Rodriguez-Lorenzo L.M. and Vallet-Regi M., Controlled Crystallization of Calcium Phosphate Apatites, *Chem. Mater.*, **12**, 2460-2465, 2000.
15. Keppler H.G., Preparation of Styrene Suspension Polymer, *US Pat.*, 4,433,108, 1984.
16. Murray, J.G., Suspension Stabilizer for *P*-methylstyrene Suspension Polymerization, *US Pat.*, 4,237,255, 1980.
17. Murata M., Takahashi T., and Kato Y., Suspension Polymerization Process Using Suspending Agent-Containing, *US Pat.*, 6,155,505, 2000.
18. Itoi M., Kuwayama M., and Tabei S., Method for Manufacturing Hydroxyapatite Slurry, *US Pat.*, 6,159,437, 2000
19. Jeffery G.H., Basset J., Mendham J., and Denny R.C., *VOGEL's Text Book of Quantitative Chemical Analysis*, Longman Scientific and Technical, New York, 485-6, 1989
20. Wang Y., Zhang S., Wei K., Zhao N., Chen J., and Wang X., Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Nanopowders Using Cationic Surfactant as a Template, *Mater. Lett.*, **60**, 1484-1487, 2006.
21. Xiao F., Ye J., Wang Y., and Rao P., Deagglomeration of HA during the Precipitation Synthesis, *J. Mater. Sci.*, **40**, 5439-544, 2005.

