

تأثیر نمک‌های پلی فسفات و ناکانول بر اندازه ذره‌های تری کلسیم فسفات در فرایند رسوب‌گیری آن

کبری رهبر شمس‌کار*⁺، طیبه بیابانی، محبوبه سعیدی، ابراهیم علایی

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، صندوق پستی ۱۳۷ - ۱۴۶۶۵

چکیده: در فرایند پلیمریزاسیون استایرن، تری کلسیم فسفات، TCP، به عنوان پایدار کننده سوسپانسیون پلیمر مصرف می‌شود. اندازه ذره‌های TCP در قدرت پایدارکنندگی آن و همچنین توزیع اندازه ذره‌ها و شکل هندسی فرآورده‌ی پلی استایرن نقش بسیار مهمی را بازی می‌نماید. هرچه اندازه ذره‌های TCP کوچکتر باشد، قدرت پوشش آن بر روی قطرات منومر استایرن افزایش یافته و میزان ادغام قطره‌های منومر، به هنگام برخورد با یکدیگر کاهش می‌یابد. در نتیجه درصد فرآورده کروی شکل با اندازه کوچک و توزیع یکنواخت و باریک افزایش خواهد یافت. در این پژوهش، تأثیر استفاده از ترکیب‌های پلی فسفات معدنی و ناکانول بر اندازه ذره‌های TCP که طی واکنش رسوبی کلسیم هیدروکسید و اسید فسفریک تهیه شده، مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند که حضور سدیم هگزا متافسفات در طی واکنش رسوب‌گیری کلسیم فسفات، سرعت رشد کریستال‌های TCP را کاهش داده و از تجمع آن‌ها جلوگیری نموده و در نتیجه متوسط اندازه ذره‌های فرآورده از ۵ μm (بدون استفاده از هگزا متافسفات) به ۱٫۵ μm (با استفاده از هگزا متافسفات) کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: پایدار کننده سوسپانسیون پلیمر، تری کلسیم فسفات، هیدروکسی آپاتیت، پلی استایرن، اندازه دانه‌ها.

KEY WORDS: Suspension polymerization stabilizer, Tri calcium phosphate, Hydroxyapatite, Polystyrene, Beads particle size.

مقدمه

لجنی که به آب می‌دهد باعث افزایش گرانیروی آب شده و سرعت حرکت قطره‌های منومر را کاهش داده و در نتیجه قطره‌های منومر با نیروی کمتری با یکدیگر برخورد می‌نمایند [۲]. با توجه به موارد ذکر شده دیده می‌شود که اندازه ذره‌های TCP در قدرت پایدارکنندگی آن و همچنین توزیع اندازه ذره‌ها و شکل هندسی فرآورده‌ی پلی استایرن نقش بسیار مهمی را بازی می‌کند. هر چه اندازه ذره‌های TCP مورد استفاده در پلیمریزاسیون سوسپانسیون کوچکتر و توزیع ذرات آن باریک‌تر باشد، درصد فرآورده‌ی کروی شکل با اندازه کوچک و توزیع یکنواخت و باریک

تری کلسیم فسفات به شکل بلوری هیدروکسی آپاتیت، $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ ، به همراه ناکانول (دو دسیل بنزن سدیم سولفونات) به عنوان پایدارکننده سوسپانسیون در پلیمریزاسیون پلی استایرن مصرف می‌شود [۱]. با پراکنده شدن منومر استایرن در آب، ذره‌های TCP، سطح قطرات منومر استایرن را پوشانده و در نتیجه مانع از ادغام آن‌ها در هنگام برخورد با یکدیگر می‌شوند. در هنگام برخورد، هر چه تعداد ذره‌هایی که سطح هر قطره را احاطه نموده بیشتر باشد، قطره‌های منومر تمایل کمتری به تشکیل قطره‌های بزرگتر را خواهند داشت. همچنین TCP در محیط آبی، به علت خاصیت

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: rahbark@ripi.ir

به ویژه نقاط فعال رشد جذب شده و در نتیجه مانع از رشد بیشتر بلور می‌شوند. این مواد افزودنی معمولاً شامل مشتقات آلی فسفریک اسید، تری پلی فسفات و سدیم هگزامتافسفات است که حتی در مقادیر کمی نیز می‌توانند از تشکیل رسوبات سولفات فلزهای قلیایی خاکی جلوگیری نمایند.

به‌طور کلی تأثیر افزودنی‌ها بر روی فرایند رسوبگیری قابل پیش‌بینی نیست. برای مثال در حالی که مواد فعال سطحی که در رسوب‌گیری NaBO_2 بسیار مؤثر هستند ولی هیچ گونه تأثیری بر تبلور SrSO_4 ندارند. از سوی دیگر یک افزودنی می‌تواند بر ترکیب‌های خیلی مشابه تأثیر کاملاً متفاوتی بگذارد. برای نمونه حضور EDTA منجر به تشکیل بلورهای سوزنی شکل BaSO_4 شده در صورتی که حضور همین ماده باعث تشکیل ذره‌های کروی شکل SrSO_4 شده است [۱۴].

افزودنی‌های گوناگونی در فرایند رسوب‌گیری تری کلسیم فسفات مورد بررسی قرار گرفته‌اند. Li در ارتباط با تأثیر افزایش سدیم سیترات و سیتریک اسید به مخلوط واکنش آهک و فسفریک اسید پژوهش نمود [۱۵]. او عنوان نمود که با افزایش غلظت سدیم سیترات و کاهش غلظت سیتریک اسید در مخلوط واکنش، سرعت هسته‌زایی کاهش یافته و در نتیجه فرآورده‌ای با اندازه ذره بزرگتر تشکیل شد. *Sarda* و همکاران تأثیر انواع مواد فعال سطحی بر تشکیل نانوذرات هیدروکسی آپاتیت را بررسی نمودند [۱۶]. آنها مدعی شدند در حضور Brij30، فعال سطحی غیر یونی، ابتدا تری کلسیم فسفات به صورت آمورف تشکیل شده ولی به تدریج به شکل بلوری آپاتیت تبدیل می‌شود. در طی فرایند تبلور کلاسترهای کروی تری کلسیم فسفات به یکدیگر متصل شده و تجمع می‌یابد. *Lim* و همکاران عنوان نمودند که استفاده از مواد فعال سطحی در واکنش‌های متداول تهیه تری کلسیم فسفات منجر به تشکیل فرآورده‌ی کلوئیدی و آمورف می‌شود ولی فرآورده‌ی بلوری به روش امولسیون آب - روغن و با حضور مواد فعال سطحی امکان‌پذیر می‌شود [۱۷].

در این پژوهش، به منظور حذف مرحله آسیاب در فرایند تهیه تری کلسیم فسفات و دستیابی به محصولی با اندازه ذره مناسب، تأثیر مواد افزودنی نمک‌های پلی فسفات و سدیم دودسیل بنزن سولفونات بر محصول واکنش TCP و به ویژه بر اندازه ذره‌های آن مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است در منابع علمی گزارش شده است که نمک‌های پلی فسفات خاصیت پراکنده‌کنندگی داشته و به همین علت در موارد گوناگون

که از ویژگی‌های مهم پلی استایرن قابل انبساط است، بیشتر خواهد شد [۳].

فرایندهای تولید تری کلسیم فسفات به خوبی شناخته شده‌اند. روش کلی برای تهیه تری کلسیم فسفات وجود دارد:

(۱) واکنش آهک (Ca(OH)_2) با ارتو فسفریک اسید، $(\text{H}_2\text{PO}_4) [10 - 4]$.

(۲) واکنش نمک ارتوفسفات مثل سدیم فسفات (Na_2PO_4) با نمک کلسیم مثل کلسیم کلرید $(\text{CaCl}_2) [13 - 11, 3]$.

با توجه به تولید آهک و اسید فسفریک با درجه خلوص مناسب در داخل کشور، روش اول برای تولید TCP در نظر گرفته شد. در واکنش رسوبی فسفریک اسید و آهک، عامل‌های گوناگونی شامل pH و دمای مخلوط واکنش، نسبت Ca/P در طی واکنش و سرعت افزایش واکنش دهنده‌ها، بر نوع فسفات تشکیل شده و اندازه ذره‌های آن مؤثر می‌باشد [۱۳]. با وجودی که با کنترل این پارامترها در شرایط بهینه، تهیه فرآورده‌ای با فرمول مولکولی مشخص و اندازه ذره‌های ریز، امکان‌پذیر است ولی در طی مراحل صاف کردن و خشک نمودن محصول، ذره‌های ریز TCP با یکدیگر تجمع نموده و ذره‌های بزرگتری را ایجاد می‌نمایند و در صورت تهیه سوسپانسیون از آن، ذره‌های تجمع یافته از یکدیگر جدا نشده و باعث عملکرد نامناسب TCP در پایدار نمودن سوسپانسیون پلیمر می‌شوند. بنابراین آسیاب نمودن محصول TCP پس از خشک نمودن آن به منظور تهیه فرآورده‌ای مناسب، لازم است ولی در فرایندهای صنعتی، آسیاب نمودن یک فرایند مشکل و پرهزینه می‌باشد.

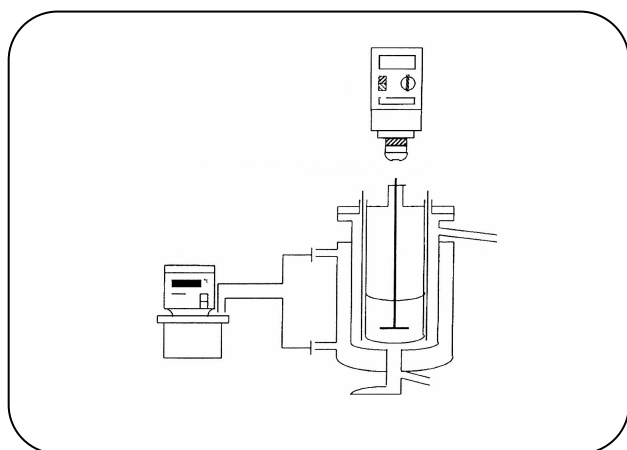
فرایند رسوب‌گیری همانند تبلور مواد محلول، به مقدار زیادی تحت تأثیر حضور مواد افزودنی است. مواد افزودنی علاوه بر سینتیک هسته‌زایی و رشد، شکل، اندازه و میزان تجمع‌پذیری ذره‌ها، ترکیب شیمیایی رسوبات را نیز تحت تأثیر خود قرار می‌دهد. مواد افزودنی بر اساس مکانیسم تأثیر آن‌ها به دو گروه تقسیم می‌شوند.

(۱) گروه اول شامل موادی هستند که در طی مرحله رسوب‌گیری در ساختمان شبکه بلوری وارد می‌شوند و منشاء بد شکلی هستند و بدین ترتیب باعث کاهش سرعت تبلور می‌شوند. برای مثال یون‌های Cu^{+2} و MoO_4^{+2} سرعت تبلور $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را در محیط آمونیاک کاهش می‌دهند و حضور یون Mg^{+2} شکل و مورفولوژی CaCO_3 را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

(۲) گروه دوم مواد افزودنی هستند که روی سطح بلورها

جدول ۱- مشخصات شیمیایی و فیزیکی ۱- TCP در مقایسه با نمونه تجاری شرکت Budenheim

مقدار		واحد	خاصیت
TCP-Budenheim	TCP-۱		
۵۲/۵-۵۴/۵	۵۰/۲	%	CaO
۴۰/۰-۴۲/۵	۴۰/۰	%	P _۲ O _۵
۷/۰-۷/۵	۷/۰	-	pH (دوغاب ۱۰٪)
۰-۲	۳-۸	μm	قطر ذرات



شکل ۱- سامانه واکنش رسوب‌گیری TCP.

که در این مقاله با نام TCP-Budenheim به آن اشاره خواهد شد، مقایسه شد (جدول ۱).

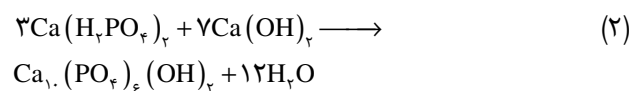
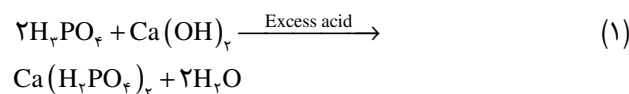
همانطور که ملاحظه می‌شود تفاوت نمونه‌های TCP با یکدیگر در اندازه ذرات آنها می‌باشد و سایر ویژگی‌های آنها شامل نسبت Ca/P و pH سوسپانسیون دوغاب ۱۰٪ که از ویژگی‌های بسیار مهم و مؤثر بر عملکرد مناسب TCP به عنوان پایدار کننده سوسپانسیون پلیمر می‌باشند، تفاوتی با یکدیگر ندارند. همچنین موقعیت پیک‌ها در طیف XRD نمونه ۱-TCP با نمونه تجاری TCP-Budenheim (شکل ۲) و طیف گزارش شده در مراجع [۲۳ - ۲۱] مطابقت دارد.

چگونگی توزیع اندازه ذرات ۱-TCP در شکل ۳ نشان داده شده است. با وجود کنترل پارامترهای مؤثر بر واکنش در شرایط بهینه، ذره‌های ریز هیدروکسی آپاتیت تحت تأثیر نیروهای بین ذره‌ها مانند نیروهای واندروالسی و بار یونی، تمایل به تجمع پذیری داشته و در نهایت فراورده‌ای با اندازه ذره‌هایی در بازه ۳-۸ μm به دست آمد.

از آن‌ها استفاده شده است [۱۹، ۱۸]. از طرف دیگر در فرایند پلیمریزاسیون استایرن، نمک سدیم دودسیل بنزوات به عنوان پراکنده ساز TCP به کار می‌رود [۱].

بخش تجربی

تری کلسیم فسفات مطابق معادله‌های (۱) و (۲) از واکنش کلسیم هیدروکسید Ca(OH)_۲ (تولیدی شرکت آذر آهک تبریز) و ارتو فسفریک اسید (تولیدی شرکت پارچین) طی واکنش دو مرحله‌ای در سیستم طراحی شده (شکل ۱) تهیه شد.



محصول TCP با دستگاه خشک‌کن پاششی خشک شد. تأثیر افزایش نمک‌های پلی فسفات شامل سدیم هگزامتافسفات (SHMP) و سدیم تری پلی فسفات (STPP) و همچنین سدیم دودسیل بنزوات (Nacconol) در طی فرایند رسوب‌گیری بر اندازه ذره‌های رسوب بررسی شد.

میزان کلسیم موجود در نمونه‌های سنتزی به روش اسپکترومتری با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مدل HITACHI 170-30P و فسفات موجود در آنها به روش رسوب‌گیری به صورت کینولین مولیبدوفسفات [۲۰] اندازه‌گیری شد. شکل بلوری نمونه‌های سنتزی نیز به روش کریستالوگرافی پودری مشخص شد. از دستگاه XRD مدل PHILIPS PW1840 که در آن اشعه X با استفاده از لامپ (۴۰ kV، ۳۰ mA) Cu-Kα تولید می‌شود، استفاده شد. طیف XRD در محدوده ۲θ - ۱۰ و با سرعت 2θ ۱ بر دقیقه رسم شد. اندازه ذرات TCP توسط دستگاه اندازه‌گیری اندازه ذره‌ها مدل SHIMADZU SA-CP3 تعیین شد.

نتیجه‌ها و بحث

تری کلسیم فسفات طی واکنش دو مرحله‌ای از اختلاط ارتو فسفریک اسید با آهک تهیه شد. محصول TCP با خشک کردن دوغاب به دست آمده توسط خشک‌کن پاششی به دست آمد (TCP-1). ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی محصول با نمونه تجاری تولیدی شرکت Budenheim مورد مصرف در پتروشیمی تبریز،

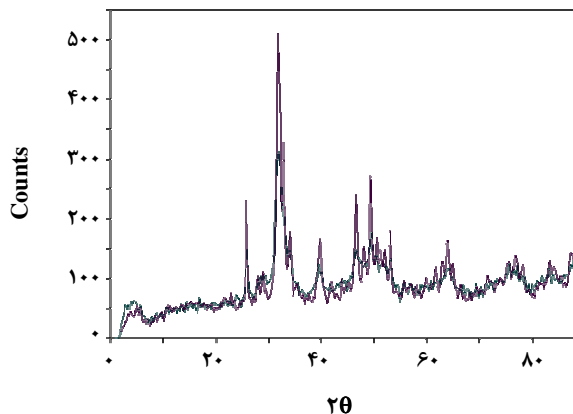
در آزمایش‌های ۱۰-۶ TCP از سدیم هگزا متا فسفات به عنوان پراکنده ساز استفاده شد. نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری اندازه ذره‌های فراورده‌های این آزمایش‌ها نشان می‌دهند که افزایش هگزا متا فسفات به مخلوط واکنش، باعث کاهش اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت شده و این کاهش قابل کنترل بوده و به تشکیل مخلوط کلوتیدی منجر نمی‌شود. با بررسی فراورده‌های به دست آمده از افزایش SHMP به مرحله‌های گوناگون واکنش اسید فسفریک و آهک، ۸-۶ TCP، نشان می‌دهد که افزایش این افزودنی به دغاب آهک در مرحله دوم واکنش بیشترین تأثیر را در کاهش اندازه ذره‌های آن ایجاد می‌نماید. با انجام آزمایش‌های ۱۰-۹، ۷-۱۰ TCP، مقدار بهینه SHMP در حدود ۶ گرم (معادل ۵٪ محصول) تعیین شد. شکل ۳ (TCP-۱۰) توزیع اندازه ذره‌های هیدروکسی آپاتیت را در مقدار بهینه سدیم هگزا متا فسفات نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود حدود ۸۷ درصد از فراورده هیدروکسی آپاتیت دارای اندازه کوچکتر از ۲ μm هستند.

بررسی طیف XRD ۱۰-TCP (شکل ۵) نشان می‌دهد که افزودنی SHMP بر مرفولوژی و ساختمان بلوری TCP تأثیری نداشته و تنها از رشد بلورها جلوگیری نموده است. از طرف دیگر مقایسه نتیجه‌های آنالیز شیمیایی ۱۰-TCP با نمونه تجاری TCP-Budenheim (جدول ۳) تشکیل تری کلسیم فسفات را تأیید نموده و مشخصات فراورده با نمونه تجاری مطابقت دارد.

نتیجه‌گیری

نمک‌های پلی فسفات به عنوان دیسپرسانت ترکیبات معدنی در محیط آبی شناخته شده‌اند. از طرف دیگر در فرایند پلیمریزاسیون استایرن، ناکانول به عنوان پراکنده ساز TCP به کار می‌رود. بنابراین در این پژوهش، به منظور حذف مرحله آسیاب، در فرایند رسوب‌گیری تری کلسیم فسفات، چگونگی تأثیر افزایش نمک‌های مذکور به مخلوط واکنش ارتو فسفریک اسید و آهک، به ویژه بر اندازه ذره‌های فراورده TCP بررسی شد.

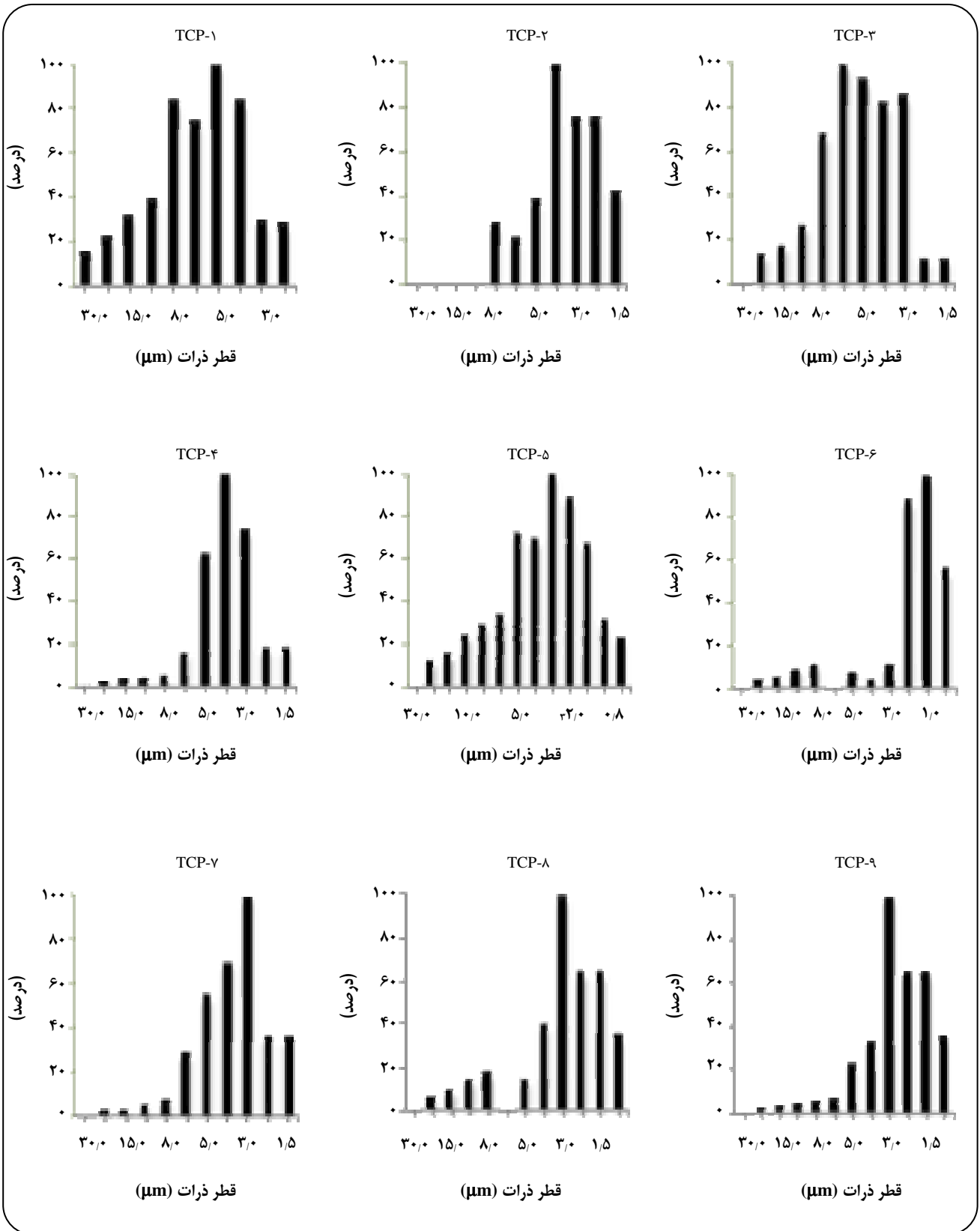
نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند که افزایش Nacconol و STPP به مخلوط واکنش آهک و اسید فسفریک منجر به کاهش اندازه ذره‌های TCP شده ولی این امر قابل کنترل نبوده و منجر به تشکیل کلوتید می‌شوند. در نتیجه استفاده از این ترکیبات برای تهیه رسوبات هیدروکسی آپاتیت با اندازه مناسب امکان پذیر به نظر نمی‌رسد. با افزایش سدیم هگزا متا فسفات به مخلوط واکنش ارتو فسفریک اسید با آهک، در حضور این پلی فسفات



شکل ۲- طیف XRD نمونه ۱- TCP (—) در مقایسه با نمونه تجاری TCP-Budenheim (---).

بنابراین برای تهیه ذره‌های هیدروکسی آپاتیت با اندازه مناسب، آسیاب نمودن محصول لازم است. در این پژوهش، به منظور حذف مرحله آسیاب، در فرایند رسوب‌گیری هیدروکسی آپاتیت، مواد پراکنده ساز شامل نمک‌های سدیم هگزا متا فسفات، سدیم تری پلی فسفات و سدیم دودسیل بنزن سولفونات به مخلوط واکنش ارتو فسفریک اسید و آهک افزوده شد و چگونگی تأثیر آنها بر اندازه ذره‌های فراورده TCP، بررسی شد (جدول ۲).

ماده پخش کننده مورد استفاده در تهیه نمونه ۲-TCP، سدیم دودسیل بنزن سولفونات (Nacconol) بوده که به دغاب آهک در مرحله اول اضافه شد. مقدار Nacconol اضافه شده معادل مقدار مصرفی در فرایند پلیمریزاسیون پلی استایرن (۲۰ ppm) بود. محصول به دست آمده کلوتیدی بوده به طوری که خشک نمودن فراورده با دستگاه خشک کن پاششی امکان پذیر نشد. کلوتیدی شدن محصول نتیجه ریز بودن بیش از اندازه فراورده (۱۰۰-۱۰ nm) است. وجود ناکانول در مخلوط واکنش باعث افزایش سرعت تشکیل هسته شده و رشد کریستال‌ها را به تأخیر انداخته و در نتیجه محصولی با اندازه بسیار ریز به دست آمده که منجر به تشکیل کلوتید شده است. با استفاده از سدیم تری پلی فسفات در مقادیر گوناگون نیز نتیجه‌های مشابهی به دست آمد (۵-۳ TCP). این آزمایش‌ها نشان می‌دهند که افزایش Nacconol و STPP به مخلوط واکنش آهک و اسید فسفریک منجر به کاهش اندازه ذره‌های TCP شده است ولی این امر قابل کنترل نبوده و منجر به تشکیل کلوتید می‌شوند. در نتیجه استفاده از این ترکیب‌ها برای تهیه رسوبات هیدروکسی آپاتیت با اندازه مورد نظر مناسب به نظر نمی‌رسد.



شکل ۳- توزیع اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده.

جدول ۲- پارامترهای بررسی شده در تهیه هیدروکسی آپاتیت.

نام محصول	نام دیسپرسانت	مقدار دیسپرسانت (g)	افزایش دیسپرسانت به	متوسط اندازه ذرات (μm)
TCP-۱	-	-	-	۴/۸۹
TCP-۲	Nacconol		دو غاب آهک (مرحله اول)	محصول کلونیدی
TCP-۳	STPP	۲/۴	دو غاب آهک (مرحله اول)	محصول کلونیدی
TCP-۴	STPP	۳/۴	دو غاب آهک (مرحله اول)	محصول کلونیدی
TCP-۵	STPP	۱/۲	دو غاب آهک (مرحله اول)	محصول کلونیدی
TCP-۶	SHMP	۲/۴	دو غاب آهک (مرحله اول)	۳/۳۷
TCP-۷	SHMP	۲/۴	دو غاب آهک (مرحله دوم)	۲/۸۹
TCP-۸	SHMP	۲/۴	اسید فسفریک	۳/۵۷
TCP-۹	SHMP	۴	دو غاب آهک (مرحله دوم)	۲/۶۵
TCP-۱۰	SHMP	۶	دو غاب آهک (مرحله دوم)	۱/۵۹

می‌باشد. بررسی طیف XRD، تصاویر SEM و آنالیز شیمیایی فراورده‌ی به‌دست آمده در شرایط بهینه نشان می‌دهد که وجود SHMP در مخلوط واکنش بر مرفولوژی و شکل کریستال‌های TCP تأثیر نداشته است. تأثیر SHMP در کاهش اندازه ذره‌های TCP را به دو عامل می‌توان نسبت داد.

۱- خاصیت پراکنده سازی SHMP مانع از به هم پیوستن ذره‌های TCP در فرایند خشک نمودن فراورده می‌شود.

۲- تشکیل رسوب شامل دو فرایند هسته زایی و رشد ذره می‌باشد و اندازه ذرات رسوب تازه تشکیل شده به وسعت غلبه یکی از دو فرایند بر دیگری بستگی دارد. نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز اندازه ذرات نشان می‌دهند که با افزایش SHMP در حقیقت درجه فوق اشباع محلول واکنش و در نتیجه سرعت هسته‌زایی افزایش یافته است که در نهایت باعث کاهش اندازه ذره‌های محصول شده اند.

فهرست نمادها

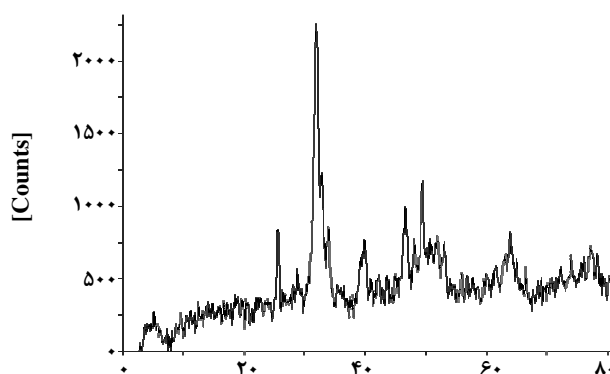
TCP: Tri Calcium Phosphate

STPP: Sodium Tri Poly Phosphate

SHMP: Sodium Hexa Meta Phosphate

جدول ۳- نتیجه آنالیز شیمیایی نمونه TCP-۱۰.

خاصیت	واحد	TCP-۱۰
CaO	%	۵۰/۷
P _۲ O _۵	%	۴۰/۸
PH (10% suspension)	-	۷/۲
Modal diameters	μm	۰-۱/۵۹



شکل ۵ - طیف XRD نمونه TCP-۱۰.

متوسط اندازه ذرات محصول از حدود $5 \mu\text{m}$ به $1.5 \mu\text{m}$ کاهش یافت که قابل مقایسه با اندازه متوسط ذرات نمونه تجاری TCP-Budenheim مورد استفاده در واحد پلی استایرن پتروشیمی تبریز

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶، ۲، ۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹، ۸، ۳

مراجع

- [1] Shaghghi S., Mahdavian A. R., The Effect of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate on Particle Size in Suspension Polymerization of Styrene: A New Investigation, *J. Polym. Plast. Technol. Eng.*, **45**, p.109 (2009).
- [2] Zerfa M., Brooks B.W., Vinyl Chloride Dispersion with Relation to Suspension Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, p. 3591 (1996).
- [3] Bilgic T., Karali M., Savasci O. T., Effect of the Particle Size of the Solid Protective Agent Tricalcium Phosphate and Its in-Situ Formation on the Particle Size of Suspension Polystyrene, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **213**, p. 33 (1993).
- [4] Moss H.V., "Granular Product Conditioner and Products Made Therewith", US Pat. 2030461 (1933).
- [5] Hohenstein W.P., Gardens K., Haward R.N., Elly J., "Suspension Polymerization of Unsaturated Organic Compounds", US Pat. 2652392 (1953).
- [6] Vanstrom E.R., Ferry D., Mc-Collough F., "Polymer Suspension Stabilizer", US Pat. 3387925 (1968).
- [7] Conn J.F., Jessen L.A., "Process for Producing Hydroxyapatite", US Pat. 4324772 (1982).
- [8] Palmer J. W., Rosenstiel T.L., "Process of Preparing Hydroxylapatite", US Pat. 4849193 (1989).
- [9] Ackilli J. A., Saleeb F. Z., "Preparation of Tricalcium Phosphate", US Pat. 4891198 (1990).
- [10] Maurer A., Raab Gud., Raab Gue., Schmitt R., Schober D., Taenzler R., "Process for the Preparation of Hydroxyapatite", US Pat. 5405436 (1995).
- [11] Rodriguez -Lorenzo L. M., Vallet-Regi M., Controlled Crystallization of Calcium Phosphate Apatites, *Chem. Mater.*, **12**, p. 2460 (2000).
- [12] Keppler H.G., "Preparation of Styrene Suspension Polymer", US Pat. 4433108 (1984).
- [13] Murray J.G., "Suspension Stabilizer for P-Methylstyrene Suspension Polymerization", US Pat. 4237255 (1980).
- [14] Sohnel O., Garside J., "Precipitation", 1st Ed., Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, p. 75 (1992).
- [15] Li C., Crystalline Behaviors of Hydroxyapatite in the Neutralized Reaction with Different Citrate Addition, *Powder Technol.*, **192**, p.1 (2009).
- [16] Sarda S., Heughebaert M., Lebugle A., Influence of the Type of Surfactant on the Formation of Calcium Phosphate in Organized Molecular Systems, *Chem. Mater.*, **11**, p. 2722 (1999).
- [17] Lim G. K., Wang J., Ng S. C., Gan L. M., Formation of Nanocrystalline Hydroxyapatite in Nonionic Surfactant Emulsions, *Langmuir*, **15**, p. 7472 (1999).
- [18] Murata M., Takahashi T., Kato Y., "Suspension Polymerization Process Using Suspending Agent-Containing", US Pat. 6155505 (2000).
- [19] Itoi M., Kuwayama M., Tabei S., "Method for Manufacturing Hydroxyapatite Slurry", US Pat. 6159437 (2000).

- [20] Jeffery, G. H., Basset, J., MendTCPm, J., Denny, R. C., "VOGEL's Text Book of Quantitative Chemical Analysis"; 5th Ed., John Wiley New York, p. 304 (1989).
- [21] Wang Y., Zhang S., Wei K., Zhao N., Chen J., Wang X., Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Nanopowders Using Cationic Surfactant as a Template, *Mater. Lett.*, **60**, p. 1484 (2006).
- [22] Xiao F., Ye J., Wang Y., Rao P., Deagglomeration of HA During the Precipitation Synthesis, *J. Mater. Sci.*, **40**, p. 5439 (2005).
- [23] Cengiz B., Gokce Y., Yildiz N., Aktas Z., Calimli A., Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanoparticles, *Colloids Surface, A* **322**, p. 29 (2008).