

Hydroxyapatite/Polyacrylic Acid 균질복합체의 소결 특성 및 기계적 강도

이석기* · 구광모* · 이미혜** · 이형동 · 이병교[†]

경북대학교 무기재료공학과

*경일대학교 공업화학과

**신라대학교 나노소재 · 응용화학공학부

(2003년 4월 18일 접수; 2003년 5월 20일 승인)

Sintering Behavior and Mechanical Strength of Hydroxyapatite/Polyacrylic Acid Homogeneous Composite

Suk-Kee Lee,* Kwang-Mo Koo,* Mi-Hye Lee,** Hyung-Dong Lee, and Byung-Kyo Lee[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

**Division of Nano and Biochemical Engineering, Silla University, Pusan 617-736, Korea

(Received April 18, 2003; Accepted May 20, 2003)

초 록

합성 수산화아파타이트(HAp)와 바인더로서 폴리아크릴산(PAA)을 사용하여 공침법으로 조성비가 서로 다른 HAp/PAA 균질복합체 4종을 제조하였고, 이 균질복합체를 냉간정수압법으로 성형 및 공기중에서 여러조건으로 소결하였다. HAp/PAA composite의 소결체는 XRD 및 FT-IR로 결정성 및 구조를 조사하였고, 또한 소결시편은 만능재료시험기(UTM)로 압축강도를 측정하였으며, 파단된 소결시편의 표면은 SEM으로 관측하였다. HAp/PAA composite는 1200°C 및 3시간의 소결 조건에서 부분적인 α , β -tricalcium phosphate로 상전이가 일어났다. 소결체의 기공크기와 기공률은 각각 0.2~3.0 μm 와 0.49~13.43% 범위였고, 소결시편의 압축강도는 36.6~58.2 MPa 범위로 나타났다. 이상의 결과로 부터 HAp/PAA composite의 소결체는 균일한 기공형태로 인해 우수한 압축강도를 가지는 미세다공성 HAp라고 설명할 수 있다.

ABSTRACT

Hydroxyapatite(HAp)/Polyacrylic Acid(PAA) homogeneous composites of four different composition ratio were preparation by coprecipitation process with synthetic HAp and PAA as a binder. HAp/PAA composites were molding by cold isostatic pressing and were sintering by various condition in air. Crystallinity and structure of sintered HAp/PAA composites were investigated by XRD and FT-IR. Also, the compressive strength and the fracture surface of sintered specimens were measured by UTM and SEM. HAp/PAA composites were showed phase transformation of partially α , β -tricalcium phosphate at sintering condition of 1200°C and 3 h. The pore size and porosity of sintered body were showed the range of 0.2~3.0 μm and 0.49~13.43%, respectively. The compressive strength of sintered specimens were appeared the range of 36.6~58.2 MPa. From these results, the sintered HAp/PAA composites can be accounted for the microporous HAp having a good compressive strength due to homogeneous pore morphology.

Key words : Hydroxyapatite, Polyacrylic acid, Homogeneous composite, Sintering, Compressive strength, Pore morphology

1. 서 론

생체조직을 대신할 수 있는 이상적인 재료는 인체 내에서 재료가 부식되거나 독성을 발하여 인체에 해로움을 주는 일이 없어야 한다. 특히 생물학적, 화학적으로 안정하여야 하며, 수술로 이식한 재료위에 인체의 조직이 침착되어 성장할 수 있는 생체친화성(biocompatibility)이 우

수해야 하고, 더불어 충분한 기계적 강도도 가져야 한다.¹⁾

수산화아파타이트[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HAp]는 인체 경조직의 주성분으로써 합성된 HAp를 인체에 이식하였을 때 우수한 생체활성을 나타낼 뿐만 아니라 기존의 조직과도 계면에서 매우 빠른 생화학적인 반응이 일어나 단단한 계면 결합을 쉽게 형성하는 등 골전도성이 우수하여 bioceramics 용 소재로서 여러 연구자들에 의해 많은 연구가 되어져 왔다.^{2,3)} 그러나 HAp 합성분말을 이용하여 소결체를 제조할 경우 뼈나 치아에 적합한 생체친화성 및 기계적 강도가 나타나지 않는 치명적인 문제가 야기됨으로서 최근에는 HAp와 유기물을 나노복합화(nanocomposite)하여 그

[†]Corresponding author : Byung-Kyo Lee

E-mail : leebk@knu.ac.kr

Tel : +82-53-950-5633 Fax : +82-53-950-5645

단점을 보완하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.^{4,9)} 또한 다공성의 HAp를 제조함으로써 비표면적을 크게 증가시켜 생체친화성을 높이고자 하는 연구도 활발히 이루어지고 있다.^{10,11)}

본 연구자들은 미세한 기공을 가지면서 기계적 물성이 우수한 HAp 소결체를 제조하고자 전보¹²⁾에서 공기중 습식침전법(wet-precipitation process)으로 합성한 HAp와 카르복실 관능기를 함유하는 폴리아크릴산(PAA)을 바인더로 사용하여 새로운 균질복합체 제조법인 공침법⁵⁾(co-precipitation process)으로 HAp/PAA 균질복합체를 제조하였고, 그 특성을 보고한 바 있다. 본 연구에서는 이전연구에서 제조한 HAp/PAA 균질복합체를 냉간정수압법(Cold Isostatic Pressing, CIP)으로 성형 및 소결하여 미세다공성(microporous) HAp 소결체를 제조하였고, 그 소결체의 소결특성, 기공률(porosity) 및 기공형태(pore morphology)에 따른 기계적 성질에 대해서 각각 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. HAp/PAA 균질복합체의 성형 및 소결

본 연구에서는 HAp/PAA 균질복합체를 제조하기 위해 이전연구¹²⁾에서 사용한 calcium nitrate($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)와 ammonium phosphate dibasic($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)를 원료로 하여 공기중에서 80°C, 1시간 동안 습식침전법으로 합성한 칼슘결손 HAp의 Ca/P 비는 1.43, 밀도는 2.73 g/cm³, 비표면적은 65.5 m²/g, 평균입경은 0.5 μm로 각각 나타났다. 또한 합성한 HAp와 바인더로서 PAA의 조성비를 달리하여 새로운 공침법⁵⁾으로 4종의 HAp/PAA 균질복합체를 제조하였다. 제조된 HAp/PAA composite 분말 0.2 g을 bar mold에 넣고 약간의 힘으로 가성형한 후, 100 MPa의 압력으로 5분 동안 냉간정수압법(CIP)을 행하여, 직경 및 길이가 6.40 mm×7.60 mm인 bar형태의 HAp/PAA 성형체를 제조하였다. 성형된 시편의 소결은 공기 중에서 5°C/min의 속도로 600°C까지 1차 승온하여 1시간 유지시켜 수분 및 바인더의 휘발을 일어나게 하고, 같은 속도로 1200°C까지 2차 승온하여 3시간 유지한 후 로냉 하여 소결체를 제조하였다. HAp/PAA composite 및 미세다공성의 HAp 소결체(SHP)를 제조하는 실험과정을 Fig. 1에 나타내었고, Table 1은 HAp와 PAA 혼합조성비에 따른 소결체인 SHP-0~SHP-4의 밀도와 겉보기 기공률을 나타내었다.

2.2. HAp/PAA 소결체의 특성평가

HAp 및 HAp/PAA 균질복합체를 소결한 후, 소결체의 결정성을 보기 위해 X-선 회절분석(XRD, MAC Science 사, M03-XHF)을 행하였고, 이때 소결시편의 경우 유발로 분쇄하여 분말로 만든 후 XRD로써 측정하였고, 측정조

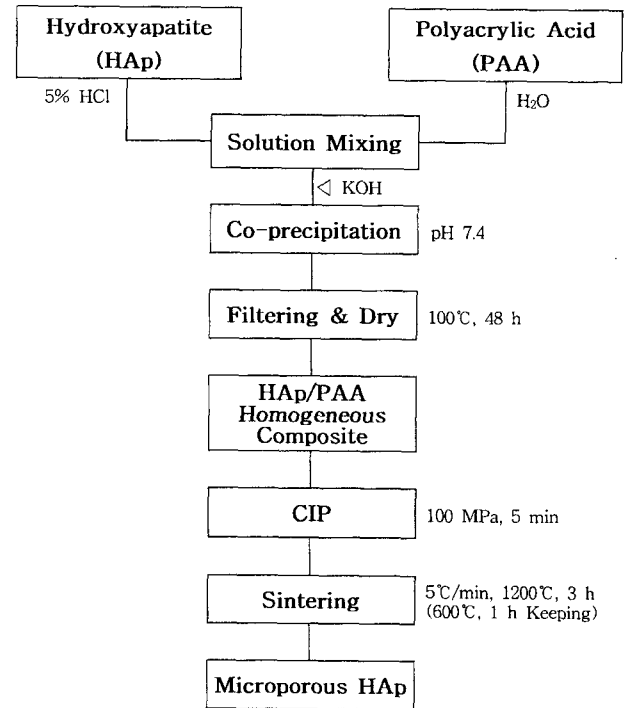


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure for microporous HAp preparation.

Table 1. Composition and Physical Properties of Sintered HAp/PAA Homogeneous Composites at 1200°C and 3 h

Sample	Composition (wt%)		Density (g/cm ³)	Apparent porosity (%)
	HAp	PAA		
SHP-0	10.0	0.0	3.00	0.49
SHP-1	9.8	0.2	2.55	3.11
SHP-2	9.5	0.5	2.49	6.40
SHP-3	9.0	1.0	2.47	8.97
SHP-4	8.5	1.5	2.38	13.43

건은 target 전력 30 kV, 30 mA, Cu target, CS Method, sampling width 0.01°, scanning speed 4.0°/min, 2θ는 20~55° 범위로 측정하였다. 또한 HAp, HAp/PAA 균질복합체 및 소결체의 관능기를 살펴보기 위해 적외선 분광분석(FT-IR, Mattson Instruments사, Galaxy 7020A)을 각각 행하였다.

소결시편의 기공형태 및 기공크기(pore size)를 관찰하고자 주사전자현미경(SEM, JEOL사, JSM-6400)을 사용하였고, 이때 사용한 시료는 압축강도 측정시 파괴된 시편을 이용하여 파단면을 gold 코팅하고 관찰하였다. HAp 및 복합체를 소결한 뒤, 바인더가 휘발되고 수축된 bar형 시험편(test pieces)의 압축강도는 만능재료시험기(UTM, Instron사, M4465)를 사용하여 0.5 mm/min의 속도로 부하를 가하여 시험편이 압축파괴 될 때까지의 최대하중을 측정하였다.

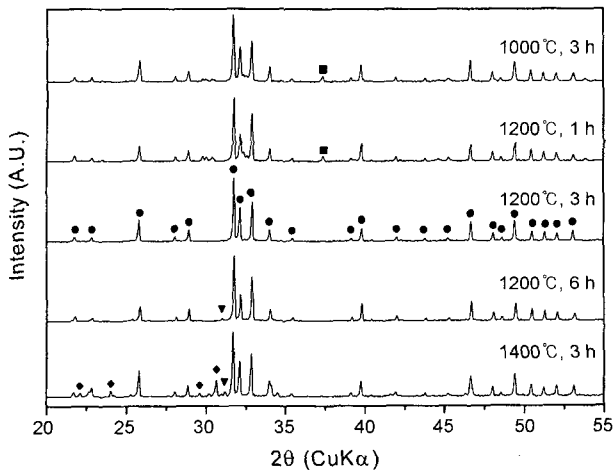


Fig. 2. XRD patterns of sintered HAp powder at various temperature and time.
 ● : HAp, ■ : CaO, ◆ : α-TCP, ▼ : β-TCP.

3. 결과 및 고찰

3.1. HAp/PAA Composite 소결체의 상변화

공침법으로 제조한 HAp/PAA 균질복합체로부터 미세한 기공들을 가지는 미세다공성(microporous) HAp를 제조하기 위해 composite를 다양한 조건으로 소결하였다. Fig. 2는 pH 11, 80°C의 조건에서 합성한 HAp를 각 조건에서 소결한 후, 각 시료의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 1000°C 및 3시간과 1200°C 및 1시간의 비교적 mild한 조건으로 소결한 HAp에서는 HAp 고유 peak 외에 CaO에 의한 peak가 나타났고, 이 결과는 공기중에서 합성된 HAp 분말내의 CO₃²⁻ 이온이 CaCO₃로 잔류하여 열분해 과정에서 CaO 형태로 존재하는 것으로 해석하였다. 한편 1200°C 및 6시간과 1400°C 및 3시간의 tough한 조건으로 소결한 HAp는 HAp 특성 peak와 함께 α, β-tricalcium phosphate(TCP, Ca₃(PO₄)₂)의 상(phase)들이 나타났다. 일반적으로 칼슘결손의 HAp를 열처리하면 일부가 상분리되어 저온형인 β-TCP를 거쳐 고온형인 α-TCP로 전이한다. α↔β 상전이(phase transformation) 온도는 680~1100°C 범위로 보고되고 있으나,^{13,14)} 본 연구에서 합성한 칼슘결손 HAp의 소결체는 Fig. 2에서 보듯이 1200°C 및 3시간의 소결조건에서도 α, β-TCP의 특성 peak가 나타나지 않았다. 따라서 1200°C 및 3시간의 조건에서 소결한 HAp의 경우, 다른 상이 존재하지 않는 순수한 HAp peak만을 나타내었기 때문에 가장 적합한 HAp의 소결조건으로 생각되며, HAp/PAA composite의 경우도 같은 조건에서 소결하였다.

Fig. 3은 1200°C 및 3시간의 조건에서 소결한 조성비가 서로 다른 HAp/PAA 균질복합체 SHP-1~SHP-4의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 HAp/

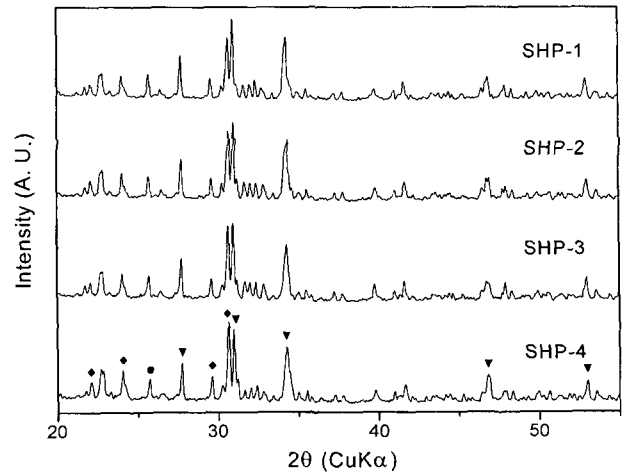


Fig. 3. XRD patterns of sintered HAp/PAA composites at 1200°C for 3 h. ● : HAp, ◆ : α-TCP, ▼ : β-TCP.

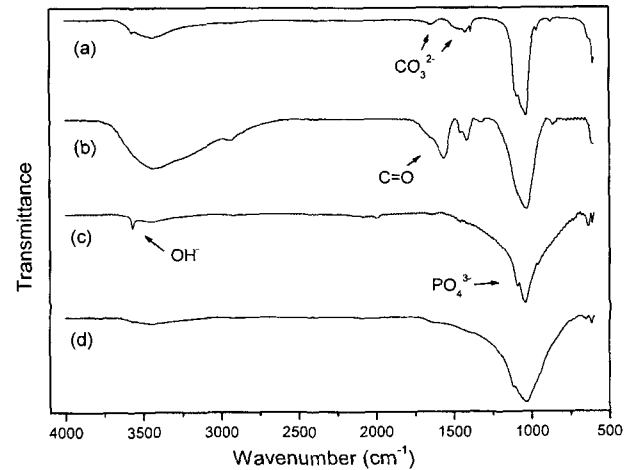


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) synthetic HAp, (b) HAp/PAA composite, (c) sintered HAp(SHP-0), and (d) sintered HAp/PAA composite(SHP-4).

PAA composite의 경우, Fig. 2의 HAp를 소결한 것과는 달리 PAA의 조성비에 관계없이 HAp peak 이외에 α, β-TCP상에 의한 특성 peak를 나타내었다. 이 결과는 600°C에서 1시간동안 하소(calcination)시 composite에 포함된 PAA의 휘발과 함께 부분적인 β-TCP상으로 열분해가 일어나기 시작하였고, 1200°C 및 3시간의 소결조건에서는 칼슘결손이 없는 순수 HAp상으로의 결정화와 α-TCP상으로의 상전이가 동시에 일어난 것으로 생각된다.

Fig. 4는 HAp 합성분말 및 HAp/PAA composite와 HAp 및 composite의 소결체에 대한 관능기 분석을 위해 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. HAp 합성분말의 소결체인 SHP-0(c)의 경우, 공기중에서 합성한 칼슘결손 HAp 분말(a)의 특성 피크인 1653, 1400 cm⁻¹의 CO₃²⁻ 이온과 880 cm⁻¹의 HPO₄²⁻ 이온에 의한 peak가 사라졌고, 또한 HAp/PAA composite의 소결체인 SHP-4(d)의 경우도 HAp/PAA 균질

복합체(b)에서 바인더인 PAA에 의한 1650 cm^{-1} 의 C=O 결합 특성 peak가 사라진 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 HAp/PAA 복합체를 1200°C , 3시간의 조건으로 소결할 경우, 바인더로 사용한 PAA가 완전히 휘발됨을 알 수 있었고, 또한 Fig. 2에서 보았듯이 HAp 합성분말을 상기 조건으로 소결하면 탄산기가 없는 순수한 HAp를 형성함을 알 수 있다. 한편 SHP-4(d)의 경우, 3500 cm^{-1} 부근의 OH⁻ peak가 약하게 나타나는 것으로 보아 순수한 HAp 결정과 수산기를 가지지 않는 상전이된 α , β -TCP상이 공존하고 있음을 알 수 있으며, 이 사실은 Fig. 3의 XRD의 결과와도 일치한다.

3.2. HAp/PAA Composite 소결체의 특성

순수 HAp 소결체(SHP-0) 및 HAp/PAA composite 소결체(SHP-1~SHP-4)의 밀도 및 겉보기 기공률을 Table 1에 나타내었다. SHP-0 및 SHP-1~SHP-4의 밀도와 겉보기 기공률은 액중칭량법(water-immersion method or archimedes method)으로 측정하여 계산한 것으로서 밀도(ρ)는 다음의 식(1), 겉보기 기공률은 식(2)의 계산식으로 각각 구하였다.

$$\rho = \frac{W_1 \rho_w}{W_2 - W_3} \quad (1)$$

$$\text{겉보기 기공률} = \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_3} \times 100 \quad (2)$$

$$\begin{cases} W_1 : \text{시편의 건조무게} \\ W_2 : \text{시편의 포수무게} \\ W_3 : \text{시편의 현수무게} \\ \rho_w : \text{Water Density} \end{cases}$$

Table 1에 보는 바와 같이 밀도는 PAA를 함유하지 않은 시료(SHP-0)와 함유한 시료(SHP-1~SHP-4) 사이에 0.45~0.62 정도의 차이가 났으며, 또한 바인더 PAA가 함유된 시료들 사이에는 밀도의 차이가 크게 나타나지는 않았으나, PAA의 함량이 증가하면서 밀도가 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 SHP-0에 비해 composite의 소결체는 PAA의 조성비가 증가할수록, 즉 SHP-1에서 SHP-4로 갈수록 기공률이 6.3~27.4배 증가함을 볼 수 있고, 이러한 현상은 HAp/PAA composite에 포함된 바인더 PAA의 함량이 증가할수록 미세한 기공(pore)의 수가 증가하여 나타난 결과일 것이다.

본 연구에서는 HAp/PAA composite를 소결하여 미세다공성 및 기계적 강도가 우수한 HAp를 제조하고자 하였으며, 소결체의 기공률(porosity)에 따른 압축강도(compressive strength)를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 압축강도(σ_c)는 만능재료시험기(UTM)를 이용하여 측정된 것으로서 0.5 mm/min의 속도로 부하를 가하여 시험편이 파괴 될 때의 최대하중(N)을 측정하였고, 다음의 식(3)을 이용해

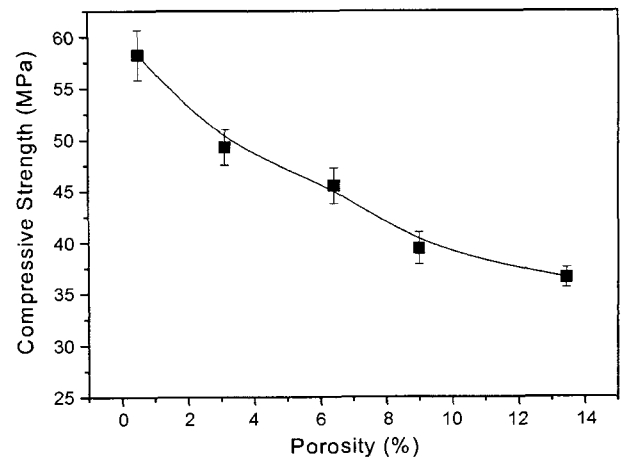


Fig. 5. Compressive strength of sintered HAp/PAA composites with porosity.

압축강도를 구하였다.

$$\sigma_c = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (3)$$

$$\begin{cases} \sigma_c : \text{압축강도(Pa)} \\ P : \text{최대하중(N)} \\ d : \text{시편의 지름(m)} \end{cases}$$

본 연구에서 제조한 HAp 복합체의 압축강도는 Fig. 5에서 보는 것과 같이 3.11~13.43%의 기공률을 가지면서도 36.6~50.0 MPa 범위의 값을 나타냄으로써 기존에 보고된 HAp 복합체^{4,11)}의 압축강도인 4~20 MPa 보다 수배의 강도 향상을 나타내었다. 이 결과는 이전 연구¹²⁾에서도 보고한 바와 같이 HAp/PAA 복합체에 포함된 HAp의 Ca²⁺ 이온과 PAA의 COO⁻ 이온들 사이에 강한 이온결합에 의한 complex를 형성하며, 결국 안정한 composite가 생성됨으로써 소결시에도 골고루 분포된 PAA의 휘발에 의해 균일하고 미세한 기공형태(pore morphology)를 형성한다고 생각된다.

또한 HAp/PAA composite 소결체의 기공도가 커질수록 압축강도는 점점 작은 값을 나타내었는데, 이 결과는 압축강도 측정시 파괴된 시편의 파단면을 관찰한 Fig. 6의 SEM 사진에서도 확인된다. Fig. 6에서 HAp 및 composite 소결체 파단면의 기공크기(pore size)는 (a) SHP-0의 경우 약 0.2 μm 정도로 나타났고, (b) SHP-1에서 (e) SHP-4의 경우는 0.5~3.0 μm 범위의 기공크기를 나타내었다. 여기서 바인더인 PAA의 함량이 낮을 때는 균일한 기공형태를 나타내다가 (e) SHP-4에서 보는 바와 같이 PAA의 함량이 높을 때는 균일하지 않은 형태의 기공을 나타내고 있다. 따라서 composite의 PAA 함량이 증가할수록 기공률이 커지고 또한 균일하지 못한 기공형태에 의해 소결체의 압축강도가 낮아지는 것으로 판단된다. 그러나 (e)

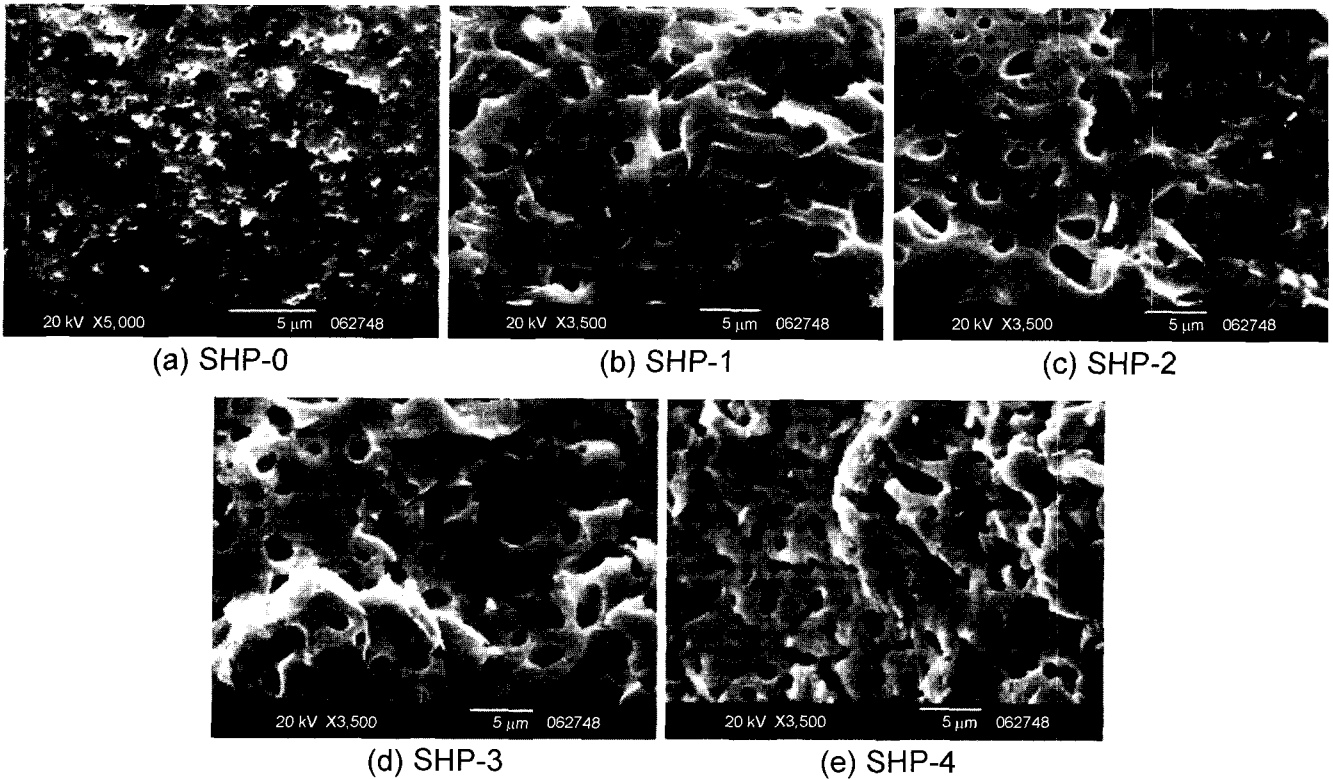


Fig. 6. SEM photographs of fractured surface in sintered HAp and HAp/PAA composites.

Table 2. Mechanical Strength of HAp Composites System

Composite system	Strength (MPa)		Sintering condition (°C×h)	Porosity (%)
	Bending	Compressive		
HAp	30.0 ¹⁶⁾	58.2*	1200×3	0~0.5
HAp/PAA*	-	36.6~50.0	1200×3	3.1~13.4
HAp/Polyurethane ¹¹⁾	-	2.5~15.0	1200×5	35~58
HAp/Napthalene ¹⁵⁾	5.5~41.0	-	1200×3	2~55
HAp/Succinic acid ⁴⁾	-	4.5~8.5	-	-
HAp/Chitosan ⁸⁾	5.0~9.0	-	120×0.3**	-

*This study, **Steam treatment in autoclave.

SHP-4의 경우, 13.43%의 기공률에서도 36.6 MPa의 비교적 높은 압축강도를 나타냄으로써 다른 연구^{11,15)}에 비하여 높은 강도를 나타내었고, 이 현상은 전술한 바와 같이 HAp/PAA composite에서 안정된 이온결합에 의해 소결시 균일한 기공의 분포에 따른 영향이라고 사료된다.

지금까지 연구되어온 HAp 및 HAp composite의 소결조건에 따른 다양한 기계적 강도를 비교하기 위해 Table 2에 종합하여 나타내었다. 흡착된 succinic acid에 의해 결정화가 일어난 HAp의 압축강도는 4.5~8.5 MPa의 범위로서 보고되었고,⁴⁾ HAp/chitosan nanocomposite의 경우는 5~9 MPa 범위의 꺾임강도(bending strength)로써 기계적으로 유연한 복합재료를 보고하고 있다.⁸⁾ 본 연구와 연관된

다공성 HAp 소결체에 관한 연구로서 naphthalene 및 praffine 분말을 바인더로 사용하여 제조한 HAp composite의 소결체는 기공률이 2~55%의 범위에서 꺾임강도가 5.5~41.0 MPa의 값으로 보고하고 있고,¹⁵⁾ polyurethane을 바인더로 이용하여 다공성 HAp를 제조한 연구에서는 35~58%의 비교적 높은 기공률에서 2.5~15.0 MPa 범위의 압축강도를 보고하였다.¹¹⁾ 한편 Table 2에서 보는 것처럼 습식법으로 합성된 HAp의 소결체는 꺾임강도가 30 MPa 정도를 나타내고 있으나,¹⁶⁾ 본 연구의 습식침전법으로 합성된 HAp의 소결체(SHP-0)는 58.2 MPa로써 약 2배의 높은 압축강도를 나타내었고, 또한 HAp/PAA composite 소결체(SHP-1~SHP-4)의 기계적 강도는 정확한 비교는 어렵지만 다른 HAp composite의 다공성 소결체보다 상대적으로 높게 나타났다. 따라서 본 연구에서 제조한 HAp/PAA composite 소결체는 균일하고 미세한 기공크기 및 기공분포로 인해 다공성임에도 불구하고 높은 압축강도를 나타낸다고 해석하였다.

4. 결 론

습식침전법으로 합성한 수산화아파타이트(HAp)와 바인더로서 폴리아크릴산(PAA)를 사용하여 공침법으로 HAp/PAA 균질복합체 4종을 제조하였고, 이 균질복합체를 냉간정수압법으로 성형하였으며, 여러조건으로 소결하여 미

제한 다공성을 가지는 HAp를 제조하였다. 제조한 HAp/PAA composite 소결체의 특성 및 압축강도를 살펴본 결과는 다음과 같았다.

합성 HAp를 소결하였을 경우는 1200°C 및 3시간의 조건에서 다른 상이 존재하지 않는 순수한 HAp를 얻을 수 있었으나, HAp/PAA 균질복합체를 상기의 조건에서 성형 소결하였을 경우에는 부분적인 α , β -TCP로 상전이가 일어났다. PAA의 함량에 따라 소결체의 기공크기는 0.2~3.0 μm 범위로 나타났고, 기공률은 0.49~13.43% 범위를 나타내었으며, 또한 소결체의 압축강도는 36.6~58.2 MPa의 범위로 나타나 다른 연구의 결과보다 수배의 높은 값을 나타내었다. 이상의 결과를 종합해 볼 때, 본 연구의 HAp/PAA composite의 소결체는 미세다공성(microporous)으로서 균일한 기공크기 및 기공분포, 즉 일정한 기공형태(pore morphology)로 인해 압축강도가 우수해짐을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. J. T. Triffit, in M. R. Urist (ed.), "Fundamental and Clinical Bone Physiology," Lippincott, Philadelphia, Chapter 3, 1980.
2. L. L. Hench, "Bioceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [7] 1705-27 (1998).
3. W. Weng and J. L. Baptista, "A New Synthesis of Hydroxyapatite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 1151-56 (1997).
4. T. Yasue, K. Masuda, Y. Kojima, and Y. Arai, "Effect of Adsorption of Succinic Acid on the Formation of Amorphous Calcium Phosphate(in Jpn.)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** [12] 1122-27 (1994).
5. R. Z. Wang, F. Z. Cui, H. B. Lu, H. B. Wen, C. L. Ma, and H. D. Li, "Synthesis of Nanophase Hydroxyapatite/Composite," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** 490-92 (1995).
6. K. Kato, Y. Eika, and Y. Ikada, "In Situ Hydroxyapatite Crystallization for the Formation of Hydroxyapatite/Polymer Composites," *J. Mater. Sci.*, **32** 5533-43 (1997).
7. N. Spanos and P. G. Koutsoukos, "Hydroxyapatite Precipitation on a Carboxylated Vinyl Chloride-Vinyl Acetate Copolymer," *J. Mater. Sci.*, **36** 573-78 (2001).
8. I. Yamaguchi, K. Tokuchi, H. Fukuaki, Y. Koyama, K. Tokakuda, H. Monma, and J. Tanaka, "Preparation and Microstructure Analysis of Chitosan/Hydroxyapatite Nanocomposites," *J. Biomed. Mater. Res.*, **55** 20-7 (2001).
9. M. C. Chang, "Heterogeneous Nucleation of Hydroxyapatite-collagen Nanocomposite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 1030-36 (2001).
10. S. Niwa, "Hydroxyapatite in Orthopedic Surgery," *Gypsum & Lime*, **211** 27 (1987).
11. J. Tian, "Preparation of Porous Hydroxyapatite," *J. Mater. Sci.*, **36** 3061-66 (2001).
12. S. K. Lee, H. D. Lee, H. S. Shin, and B. K. Lee, "Preparation and Characterization of Synthetic Hydroxyapatite/Polyacrylic Acid Homogeneous Composite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [11] 1097-102 (2002).
13. H. Monma and M. Goto, "Behavior of the $\alpha \leftrightarrow \beta$, Phase Transformation in Tricalcium Phosphate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91** [10] 473-75 (1983).
14. S. R. Kim, B. M. Lee, and Y. K. Park, "Effect of pH on the Synthesis of Hydroxyapatite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [11] 885-91 (1991).
15. J. T. Song, D. W. Ryou, and S. H. Choi, "Precipitation of Porous Hydroxyapatite Ceramics," *J. Kor. Asso. Crystal Growth*, **4** [3] 284-93 (1994).
16. J. W. Choi, S. W. Cho, and S. H. Choi, "Sintering Behavior of Ultra-fine Hydroxyapatite Powders Synthesized by Hydrothermal Reaction," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [11] 1265-70 (1994).