

論文

인공관절 라이너용 가교된 초고분자량폴리에틸렌(UHMWPE)의 열처리 조건에 따른 기계적 특성 변화

김현묵^{*+}, 김동훈^{*}, 구자욱^{**}, 최낙삼^{***}, 김성곤^{****}

Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of Cross-Linked Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Used for Artificial Joint Liner

Hyun-Mook Kim^{*+}, Dong-Hoon Kim^{*}, Ja-Uk Gu^{**}, Nak-Sam Choi^{***}, Sung-Kon Kim^{****}

ABSTRACT

The mechanical characteristics of gamma-ray irradiated UHMWPE specimens were investigated under various heat treatment conditions. The heat treatment was performed in the range of annealing and remelting temperatures. The annealing treatment below the temperature of 130°C hardly induced changes in the tensile strength, the strain at the failure and the hardness. However the remelting treatment above 140°C deteriorated those mechanical properties. It was shown in an FTIR analysis that the annealing treatment caused some oxidation of free radicals created by the pretreatment of the irradiation. These quantitative data represented by the behavior of mechanical properties might be used as basic informations for the design and analysis of various artificial joints.

초 록

감마선 조사된 초고분자량폴리에틸렌(UHMWPE)을 다양한 온도조건으로 열처리하여 기계적 물성변화를 구하였다. 열처리 조건은 어닐링(annealing)과 재용융(remelting) 온도범위를 선정하여 열처리하였다. 130°C 이하의 어닐링 처리에 의해 강도와 파단시 연신율, 경도의 변화는 별로 없었지만, 140°C 이상의 재용융처리에서는 기계적 물성의 급격한 저하가 발생하였다. FTIR 해석 결과, 감마선 전처리에 따라 형성된 프리라디칼이 산화되었음을 알았다. 이와 같은 기계적 성질의 변화거동으로 나타나는 정량적인 데이터는 다양한 인공관절 부품의 설계와 해석에 필요한 기초적인 자료로 이용될 수 있다.

Key Words : 초고분자량폴리에틸렌(UHMWPE), 인공관절라이너(Artificial joint liner), 감마선조사(Gamma-ray irradiation), 가교(Crosslink), 열처리(Heat treatment), 기계적 성질(Mechanical properties)

1. 서 론

초고분자량폴리에틸렌(UHMWPE; ultra-high molecular weight polyethylene)은 1960년대부터 인공관절과 같은 정형외과 의료 부품의 라이너로 사용되고 있다[1]. 최근에는 방사선 처리와

열처리를 통해 가교결합을 변화시켜 UHMWPE 라이너의 기계적 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다[2]. 감마선 조사는 UHMWPE 라이너를 제조하는 공정에 포함되어 있어서 라이너에 요구되는 기계적, 물리적 특성을 만족하도록 조사항이 결정되어야 한다.

*+ (주)오티스바이오텍 인공관절연구소, 교신저자(E-mail:mookstory@otisbiotech.com)

* (주)오티스바이오텍 인공관절연구소

** 한양대학교 대학원 기계공학과

*** 한양대학교 기계공학과

**** 고려대학교 의과대학 정형외과

UHMWPE에 감마선을 조사하면 프리라디칼(free radical)의 발생과 함께 재결정이나 가교결합(crosslink)이 일어나고, 이로 인해 기계적인 특성이 변화한다[2,3]. 또한 인공관절용 UHMWPE 라이너를 방사선 조사하면 마모저항이 향상되는 것으로 보고되고 있다[3]. 감마선이 조사된 UHMWPE를 열처리하면 산화저항성이 개선된다는 연구 결과도 있다[4]. 이중대와 3인[5] 도 UHMWPE의 기계적 성질에 대한 감마선조사 효과를 검토하여 최적 감마선 조사선량의 존재를 확인하였다.

이러한 연구보고에도 불구하고 인공관절 라이너에 적용되는 점탄성-점가소성 재료인 UHMWPE의 가교결합공정과 기계적 특성과의 상관관계가 아직 정립되지 않아 인공관절 라이너의 설계에 어려움이 있어왔다.

본 연구에서는 인공관절 라이너의 제조에 사용되는 GUR 1050(영국, Orthoplastics社) 의료용 등급의 UHMWPE를 감마선 조사하고 다양한 온도조건을 설정하여 열처리한 후 기계적 특성변화를 분석하였다.

2. 관련 이론

2.1 UHMWPE의 산화

1960년대 말부터 상업적으로 사용되기 시작했던 UHMWPE의 멸균방법은 코발트(cobalt)-60 감마선이다. 그러나 감마선 멸균은 UHMWPE의 내부에 프리라디칼을 발생하는 것으로 알려졌다[6].

Fig. 1과 같이 감마선 조사에 의해 발생하는 프리라디칼(free radical, 그림내의 방점 · 표시)은 공기와 접촉하게 되면 화학적 결합을 일으켜 Carbonyl기(C=O)를 생성하여 산화를 일으킨다. 산화도는 재료 안에 확산된 산소의 양으로 나타낸다.

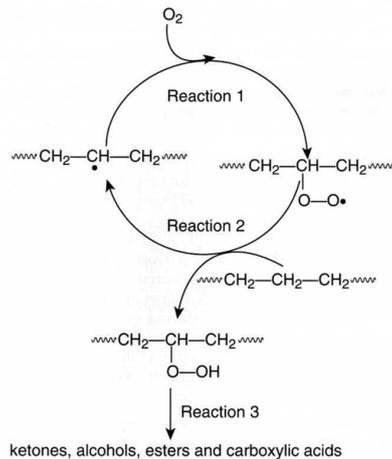


Fig. 1 Oxidation scheme of UHMWPE[7].

2.2 UHMWPE의 열처리 특성

1990년대 말부터 적용하였던 25~50 kGy의 전형적인감마선선량 범위는 UHMWPE의 내마모성을 향상시킬 수 있었다 [8]. 또한 고관절 시뮬레이터 연구에 의하면 100 kGy의 조사를 통해 마모를 90% 절감하게 되었고 100 kGy보다 더 큰 조사선량을 부여하면추가적인 마모량 감소를 나타내었다. 마모량 감소는 높은 방사선 조사량으로부터 가교가 증가되어 나타난 결과이다. 높은 내마모성은 UHMWPE이 인공관절 회전체 재료로써 사용되는 원인이 된다.

감마선 조사는 폴리에틸렌 내부에서 고리의 분할을 통해 프리라디칼(free radical)을 발생시킨다. 일반적으로 조사되지 않은 UHMWPE는 50% 영역 안에서 결정화를 가지며, 따라서 나머지 50%는 조사되는 동안 가교될 수 있는 비정질 영역이다[1]. 높은 온도에서 중합체 분자들은 운동성이 증가되고 인접한 고리들의 재반응 위에 프리라디칼 생성의 확률을 증가시킨다. UHMWPE의 재용융 온도는 140℃ 이상이며 재료의 결정화 지역을 파괴시킨다. 반면에 용융점 이하로 재료를 열처리하면 고유의 결정구조, 높은 기계적 성질을 유지할 수 있으나 프리라디칼의 일부가 잔류할 수 있다. 다시 말해서 어닐링은 변태점 135℃ 이하에서 행해지며, 비록 프리라디칼 수가 높아진 온도에 의해 지속적으로 감소하더라도 모든 프리라디칼이 제거되지 않아 산화를 일으킬 수 있다.

3. 실험방법

3.1 시료 및 시험편

실험에 사용된 UHMWPE 원재료(virgin material)는 영국의 Orthoplastics社에서 압출바(extruded rod)형태로 제조된 의료용 등급의 GUR 1050으로 기본적인 물성은 Table 1과 같다. UHMWPE 조직을 박편화하여 TEM 관찰한 결과 Fig. 2와 같이 뾰뾰하게 들어찬 결정들 사이에 다소의 비정질 영역이 자리한 미세구조를 보였다. 감마선 조사선량에 따른 기계적 물성변화를 평가하기 위해 원재료를 인장시험편과 압축시험편으로 기계가공한 후 25 kGy의 단계별로 200 kGy까지 감마선 조사하였다. (주)소야그린텍의 감마선조사센터에서 조사되었으며, 감마선의 선원은 코발트-60이다.

100 kGy의 감마선 조사선량으로 조사되어진 초고분자폴리에틸렌 환봉을 90~160℃까지 2시간 동안 열처리 하였다. UHMWPE의 용융점이 약 138℃ 정도이고 열변형온도 125~138℃를 감안하여 어닐링조건으로 90℃부터 130℃에서 열처리하였고, 재용융 조건으로 140℃부터 160℃에서 열처리하였다. 열처리 시험에 사용된 장비는 Convection Oven(DCF-150L)이다.

3.2 인장시험방법

인장시험은 ASTM D 638-02의 절차에 따라 변위속도를

Table 1 Material properties of virgin GUR 1050[9]

Property	Units	Value
Density	kg/m ³	930
Ash	mg/kg	75
Izod Impact Strength	kJ/m ²	118
Yield Strength at 23°C	MPa	22.8
Ultimate Strength at 23°C	MPa	61
Elongation at 23°C	%	401
Hardness Shore D	Units	64
Deformation Under Load	%	0.90

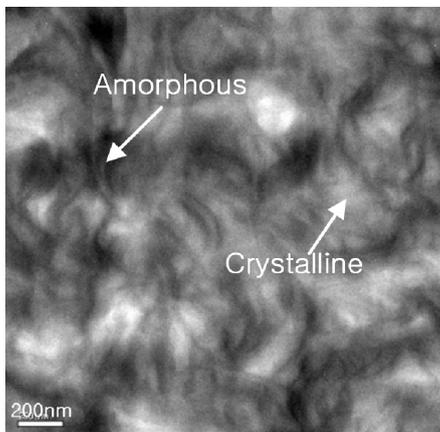


Fig. 2 Transmitted electron micrograph of micro-structures of molded UHMWPE.

30mm/min으로 하였으며, 시험온도는 22°C, 습도는 50%이다. 실험에 사용된 장비로써 Instron社의 8801을 이용하였다. 시험은 각각의 감마선 조사 조건에서 5회 수행하고 평균하여 인장강도와 연신율을 측정하였다.

3.3 경도시험방법

경도시험은 KS M 3816의 절차에 따라 실시되었으며, 플라스틱의 경도시험에 이용되는 Rockwell HRR scale이 적용되었다. 가압 볼의 직경은 1/2inch이고 초기하중이 98N, 가압하중이 588N이다. 사용된 시험기는 Mitutoyo社의 HR-521이고 시험온도는 21°C, 상대습도는 45%이며, 각각의 감마선 조사 조건에서 5회 수행하고 평균하여 경도를 측정하였다.

3.4 FTIR 분석

100 kGy의 감마선 조사된 초고분자량폴리에틸렌을 가지고 적외선 분광기(Fourier transformation infrared spectroscopy FTIR) 시험을 하였다. 시험장비로는 Magna-IR 550 Series II, Nicolet을 사용하였고, ASTM 1421의 시험규격에 의거하여 시험하였다.

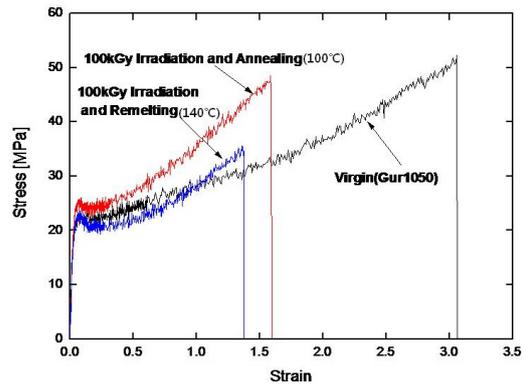


Fig. 3 Representative experimental stress-strain curves of the UHMWPE specimens with different doses of r-ray.

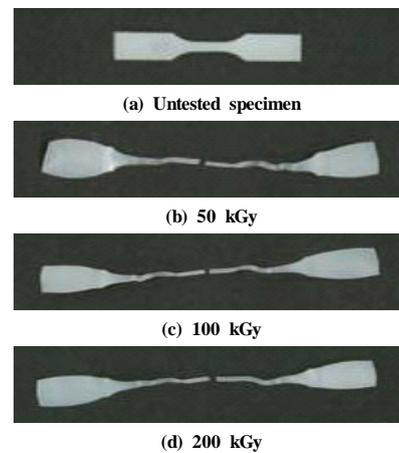


Fig. 4 Specimens photos before and after the tensile testing : (a) virgin, (b) 50 kGy, (c) 100 kGy, (d) 200 kGy.

4. 결과 및 고찰

4.1 UHMWPE의 인장특성

Fig. 3은 감마선 조사선량에 따른 UHMWPE의 응력-변형률 곡선이다. 6 종류의 조사선량 조건에 대하여 시험을 수행하였으며 Fig. 4와 같이 시험편이 파단 될 때까지의 응력과 변형률을 기록

하였다. 본 그림에서는 원재료와 조사선량 50 kGy, 100 kGy, 200 kGy의 결과를 비교하여 나타내었다. 원재료와 비교하여 50 kGy의 조사선량에서 가장 높은 인장응력과 변형률을 나타냈으며, 조사선량이 100 kGy 이상에서는 인장응력과 변형률이 감소하는 거동을 나타냈다. 그러나 파단되기 전까지의 소성영역에서는 조사선량이 높은 시료가 원재료보다 동일한 변형률에서 큰 응력을 보였다.

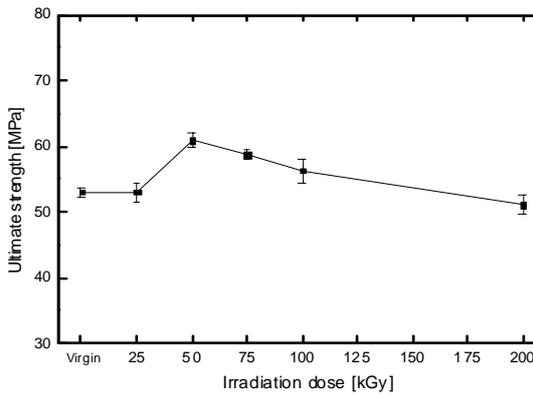


Fig. 5 Effect of gamma irradiation dose on ultimate strength.

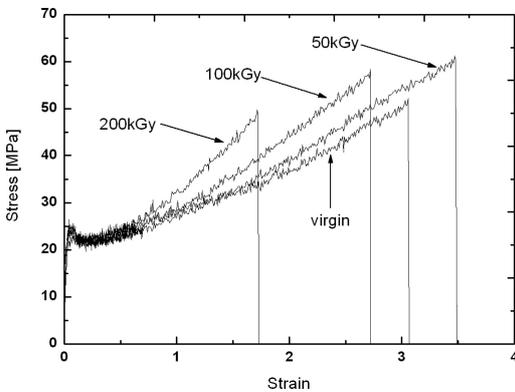


Fig. 6 Typical stress-strain curves of UHMWPE according to different heat treatment conditions.

Fig. 5는 감마선 조사선량에 따른 인장강도의 변화를 나타낸다. 50 kGy의 조사선량에서 가장 높은 인장강도를 가지며, 그 이상의 조사선량에서는 인장강도가 감소하였다. 인장강도의 변화는 UHMWPE의 결정도와 밀접한 관계가 있으며 감마선의 조사선량에 따라 결정도가 증가하여 인장강도가 증가하는 것으로 알려져 있다[8]. 하지만 50 kGy 이상에서 인장강도가 감소되는 원인을 정확하게 규명하기 위해서는 미세조직에 대한 분

석을 통해 재료학적 연구가 추가로 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 6은 UHMWPE 원재료, 100 kGy 감마선 조사 후 어닐링 처리한 시편, 100 kGy 감마선 조사 후 재용융 처리한 시편의 응력-변형률 곡선이다. 감마선 조사된 재료는 원재료보다 높은 항복강도를 나타내었고, 어닐링 처리한 시편이 재용융된 시편보다 더 큰 인장강도를 나타냈다. 100 kGy 조사 후 어닐링 처리한 재료가 항복강도와 인장강도가 가장 높게 나타났으며, 재용융 처리된 시편은 원재료와 비교하여 비슷한 항복강도를 나타냈으나 낮은 인장강도를 나타냈다.

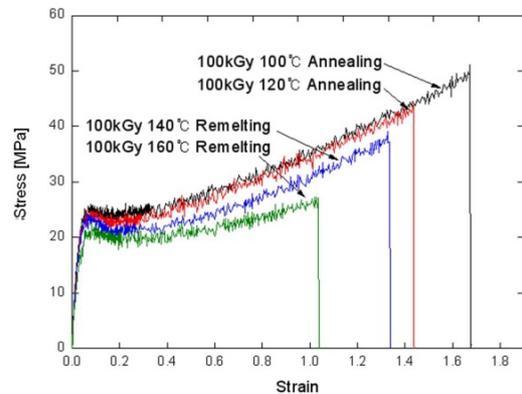


Fig. 7 Effect of heat treatment temperatures on the stress-strain curves of UHMWPE.

Fig. 7은 100 kGy로 감마선 조사한 초고분자량폴리에틸렌을 가지고 어닐링 온도조건과 재용융 온도조건에 따른 응력-변형률 곡선을 나타낸 그래프이다. 어닐링 온도 100°C에서 가장 높은 항복강도와 인장강도를 나타내었고, 재용융 온도 조건인 160°C에서 가장 낮은 항복강도와 인장강도를 나타내었다.

재용융된 UHMWPE는 어닐링 처리된 UHMWPE 보다 기계적 성질이 크게 떨어진다. 이러한 원인은 재용융으로 결정조직이 크고 조잡하게 되어 나타나는 현상이다. 90~130°C까지의 어닐링 처리된 시편은 우수한 기계적 특성을 유지하는 것으로 나타났지만 프리래디컬이 완전히 제거 되지 않기 때문에 산화를 일으키기 쉬운 단점이 있다[8]. 이에 반하여 재용융 온도조건에서 열처리하면 프리래디컬은 완전히 제거되지만 Fig. 8은 100 kGy에서 감마선 조사된 UHMWPE를 어닐링 온도를 달리했을 때의 연신율과 극한강도의 변화를 보여준다. 그림에서와 같이 140°C 보다 높은 온도조건에서 인장강도와 연신율이 급격히 떨어지는 것을 알 수 있었다.

4.2 UHMWPE의경도특성

Fig. 9는 감마선 조사선량에 따른 UHMWPE의 경도변화를 나타낸 것이다. 원재료와 비교하여 125 kGy까지는 감마선의 조사선량이 증가할수록 HRR경도가 급격히 증가하다가 125 kGy 이상에서 증가폭이 둔화되는 경향을 나타냈다.

이에 반하여, 100 kGy로 감마선 조사된 UHMWPE를 90~160℃까지 열처리한 뒤에 경도시험을 실시한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 90~140℃까지는 비슷한 경도값을 나타냈지만, 150℃이상의 온도조건에서는 급격하게 경도값이 떨어졌다. 이는 재용융에 의해 결정질의 크기가 조잡하게 커져 기계적 성질이 급격하게 떨어졌다고 판단된다. 따라서 150℃ 이상의 온도에서 열처리하는 것은 인공관절용 라이너 부품에 적합하지 않다.

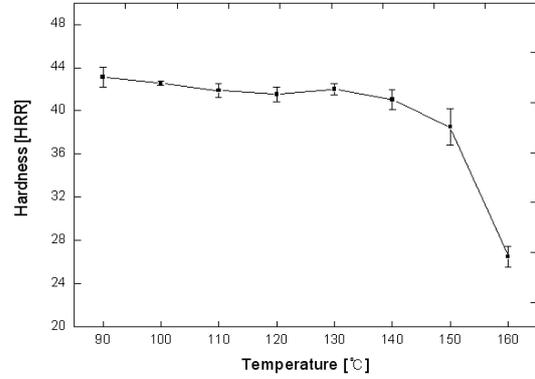


Fig. 9 Effect of gamma irradiation dose on Rockwell Hardness(HRR).

4.3 UHMWPE의 FTIR 결과

UHMWPE 재료에 감마선 조사를 하게 되면 가교(crosslinking), 산화(oxidation), 분할(scission)을 일으킨다. 이러한 물리화학적

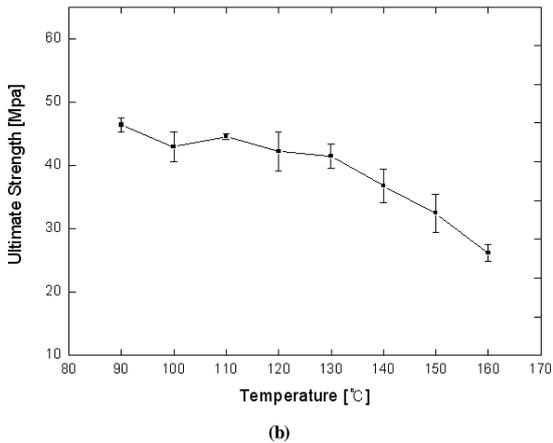
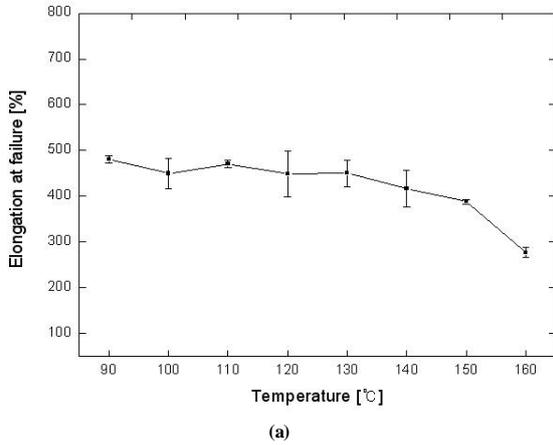


Fig. 8 Effect of annealing temperatures on elongation (a) and ultimate strength (b) of UHMWPE.

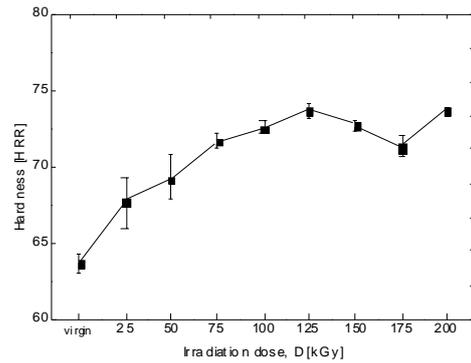


Fig. 10 Effect of annealing temperatures on hardness(HRR).

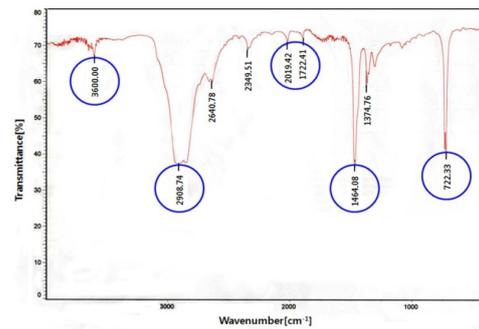


Fig. 11 FTIR traces of UHMWPE irradiated by gamma rays sterilized in air, showing key peak locations.

Table 2 FTIR peak identification[9]

Peak Location[cm ⁻¹]	Description
722.33	Terminal vinyl, Trans vinylene groups, related to scission and crosslinking
1464.08	Methylene(CH ₂) scissoring vibration
1722.41	Carbonyl groups, related to oxidation(C=O)
2908.74	C-H stretching vibration
3600.00	Alcohol(O-H) vibration

변화를 관찰하기 위해서 FTIR 분석을 수행하였고 주요 화학적 결합을 나타내는 지점을 Fig. 11에 표시하였다. 시험에 사용된 시편은 100 kGy의 조사선량을 가진 UHMWPE를 24시간 어닐링처리를 하여 관찰하였다. 어닐링 처리를 한 시편의 FTIR 분극기준(peak identification)은 Table 2 [9]에서 나타났으며, 예상대로 1772.41 cm⁻¹의 분극에서 carbonyl가 관찰되어 산화를 일으킨 화학적 결합을 확인할 수 있었다. 또한 722.33 cm⁻¹의 분극을 통해서 가교와 분할을 이루는 화학적 변화를 관찰할 수 있었다.

5. 결론

인공관절의 라이너로 사용되는 UHMWPE에 대한 열처리 및 감마선 조사 효과를 구했으며 결론은 다음과 같다.

(1) 감마선 조사선량을 증가할수록 기계적 특성이 좋아지는 것은 아니며, 50 kGy의 감마선량에서 가장 높은 인장강도와 연신율을 나타냈다.

(2) 열처리를 하면 기계적 특성이 전반적으로 떨어지는 경향이 있으며, 140℃ 이상의 재용융 온도조건에서는 크게 떨어지는 것으로 나타났다. 어닐링 온도 조건과 재용융 온도 조건을 비교하면 어닐링 처리를 한 UHMWPE가 더 높은 인장강도와 연신율을 나타냈으며, 140℃ 이상의 열처리 조건에서는 기계적 특성이 급격하게 떨어졌다.

(3) FTIR분석 결과 어닐링 처리를 하면 잔류했던 프리라디칼(free radical)이 산화(oxidation)를 일으켰음을 알 수 있었다.

후 기

본 논문은 2008년 지식경제부 국제공동기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다.(과제번호:10030173)

참고문헌

- 1) Kurtz S. M., Muratoglu O. K., Evans M., Edidin A. A., "Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthropathy," *Journal of Biomaterials*, Vol. 20, 1999, pp. 1659-1688.
- 2) Kurtz S. M., Villarraga M. L., Herr M. P., Bergstrom J. S., Rinnac C. M., Eddin A. A., "Thermomechanical behavior of virgin and highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements," *Journal of Biomaterials*, Vol. 23, 2002, pp. 3681-3697.
- 3) Muratoglu O. K., Kurtz S. M., Hip replacement: current trends and controversies, Marcel Dekker, New York, 2002.
- 4) Mckellop H., Shen F. W., Lu B., Campbell P., Salovey R., "Development of an extremely wear-resistant ultra-high molecular weight polyethylene for total hip replacements," *Journal of Orthopedics*, Vol. 17, 1999, pp. 157-167.
- 5) 이종대, 정선환, 최성대, 김현목, "감마선 조사에 의한 초고분자량 폴리에틸렌의 기계적 특성 변화," 한국공작기계학회논문집, Vol. 17, No. 3, 2008, pp. 108-114.
- 6) Nagy E. V. and Li S., "A Fourier transform infrared technique for the evaluation of polyethylene orthopaedic bearing materials," *Trans. 16th Ann. Soc. For Biomaterials Meeting*, Charleston, SC 109, 1990.
- 7) Kurtz S. M., *The UHMWPE Handbook*, Elsevier press, New York, 2004, pp. 251.
- 8) Muratoglu O. K. and Kurtz S. M., *Alternative bearing surface in hip replacement*, Marcel Dekker, New York, 2002.
- 9) Holland B. J. and Hay J. N., "The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy," *Journal of Polymer*, Vol. 43, No. 6, 2002, pp. 1835-1847.