

인공관절에 사용되는 UHMWPE의 내마모성 향상에 관한 연구

김경태, 이창우, 최재봉, 최귀원
한국과학기술연구원 의과학연구소

An enhancement in wear property of UHMWPE used in joint prosthesis

K. T. Kim, C. W. Lee, J. B. Choi, K. Choi
Biomedical Research Center, KIST

ABSTRACT

The Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is exclusively used as the articulation component with metal or ceramic materials in artificial joint prosthesis because of its good mechanical properties. In the long term, however, wear of UHMWPE causes complex problems and hence causes loosening of the prosthesis. In this study, we tried to enhance the wear property of UHMWPE by attaching a hydrophilic graft on the UHMWPE surface and by improving surface hardness without deteriorating the mechanical properties of UHMWPE. This was achieved by ion implantation and by γ -irradiation to the surface in acrylic acid solution and by photo-polymerization in divinylbenzen (DVB), diallysophthalate (DAIP) solution. The wear test was performed by a wear testing machine of ball-on-disk type devised by the authors. The UHMWPE with hydrophilic surface and increased surface hardness developed by above treatments showed less volumetric wear.

서론

인공관절의 관절 운동 부위에서 금속 혹은 세라믹과 마찰운동을 하는 상대재로 기계적 특성이 우수하고 마찰계수가 작으며, 생체적합성이 뛰어난 UHMWPE가 현재까지는 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 인체내에 장기간 사용할 때 마모에 의해 생기는 UHMWPE의 마모입자들이 인체내의 면역작용으로 뼈의 용혈을 유발시켜 인공관절의 수명을 단축시키는 가장 큰 요인으로 작용하는 것으로 밝혀져 최근 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 인공관절의 마모에 영향을 주는 주된 변수들로는 Roughness, Surface energy, Femoral head Size, Condylar curvature, Hardness, Stiffness 등 여러 가지가 있는 것으로

밝혀졌으나, 인공관절에서의 마모현상은 아주 복잡하여 아직 정확한 현상 및 기전이 규명되어 있지 않은 실정이며, 단지 Abrasive wear, Adhesion wear, Pitting, Delamination, Fatigue wear의 복합된 현상들이 마모시 발생한다는 것만 알려져 있을 뿐이다. 일반 마모실험은 Solid body, Counter body, Lubricant, Interfacial element, Environment 로 구성되어 행하여 지고 있으나, 인체내에서 일어나는 마모 현상을 밝히기 위해서는 인체내의 환경과 비슷한 조건을 부여하여야만 한다. 본 연구에서는, 인체내 환경을 부여하는 특별히 제작된 내마모 실험기기를 이용하여, 이온주입법, γ -ray 조사법, 광경화 반응 등의 방법으로 표면이 경화 및 친수화된 UHMWPE에 대한 마모실험을 수행하고, 상기한 방법들에 대한 마모특성의 분석을 통하여, UHMWPE와 금속 사이의 주된 마모기전으로 밝혀진 응착마모와 피로 마모를 줄이는데 목적을 두고 있다.

상기한 방법들 중 Polyethylene의 표면경화에 사용되어온 이온주입법은 기본적인 물성값들을 저해하지 않고 가교(Cross-linking)를 통하여 표면경화를 유도하게 되며, γ -ray 조사법은 적절한 친수성 단량체를 함유한 수층에서 UHMWPE의 표면에 γ -ray를 조사함으로써 표면에 Monolayer 상의 친수성 고분자를 형성시켜 인체 내에서 체액을 함유하는 수층의 윤활작용을 야기시키며, 광경화 반응은 UHMWPE의 미세구조상 상대적으로 약한 비결정성 부분을 Semi-IPN구조를 도입하여 강화시켜 내마모성을 향상시키고자 한다.

실 험

1. 마모실험장치

Fig.1은 저자들에 의해 고안된 Ball-on-disk 형태의 내마모실험기에 대한 모형을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 1개의 Servo motor에 3개

의 회전축을 타이밍벨트로 연결하여 구동시킴으로써 속도비를 1:1로 하여 동시에 3개의 시편을 실험할 수 있게 하였다.

마찰력 측정을 위한 1kgf의 Load cell은 1-OBU 형의 스트레인 게이지식 굽힘보형이며, Load cell에서 나오는 0~10 V의 전압이 0~1000gf에 대응하도록 Gain을 100으로 하였고, BS-300A 형의 Indicator에 마찰력이 표시되고 A-D Converter에 의하여 수치화되어 PC에 입력된다. 또한 각각의 Ball에 걸리는 하중은 수직 하중으로 Ball에 직접 하중이 가해지도록 설계하였고, 실험하기전 Ball과 연결된 지지축이 Load free 상태가 되도록 지지대 뒷편에 추를 이용하여 지지대가 평행을 유지할 수 있도록 제작하였으며, 분당회전수와 원주의 길이, 수직하중값을 변화시킬 수 있도록 하였다. 유허재로는 Calf serum을 사용하였는데, 실험도중 인체 내에서의 온도로 유지하기 위하여 Heater와 Thermocouple를 장착하였다. 유허재는 Feed in/out pump를 부착하여 순환시키며, 유허재의 온도상승을 막기 위하여 수냉식으로 과열시 냉각되어지도록 Water pump를 부착하였다. 실험중 내부의 청정도를 유지하기 위해 내부를 밀폐시키고, 진공도를 유지하도록 일정시간 동안 Rotary pump를 가동시켜 내부의 먼지 등 오물을 제거시킨 상태에서 실험을 행할 수 있게 하였다.

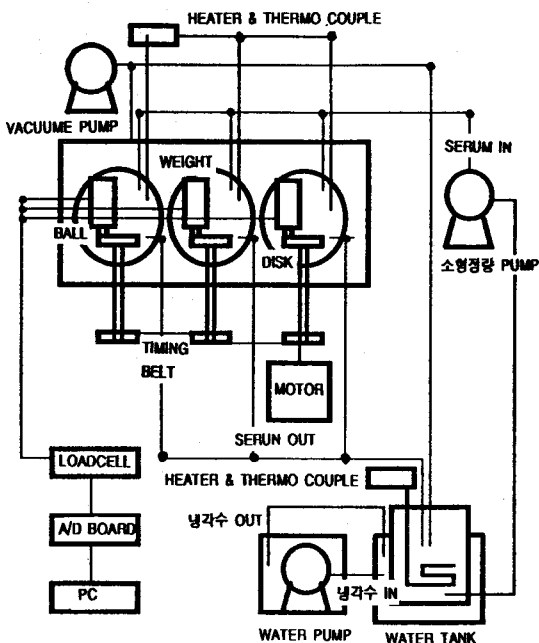


Fig. 1 Schematic diagram of wear tester

2. 실험시편

UHMWPE는 분자량이 $2\sim6\times 10^6$ g/mole로서 내마모 실험에 사용되는 마모시편은 직경이 70mm, 두께가 10mm인 Disk 형으로 가공하였고, 표면분석용 시편으로는 10mm x 10mm x 5mm의 Block 형태로 가공하였다.

연마(Polishing)는 연마기의 수평도를 먼저 확인한 후 Sand paper와 1 μ m 입자의 Cloth를 사용하여 임의의 방향으로 정밀하게 연마하였다. Ball에 해당하는 Stainless steel은 직경이 8mm인 것을 사용하였다.

3. 표면개질

아주 소수성인 UHMWPE의 표면을 아래와 같은 조건으로 개질시킨 후 친수화도와 경도 및 내마모성을 조사하였다.

3-1. 이온주입법 (Ion Implantation)

주입이온을 Ar⁺으로 하여 1 keV, 120 keV의 이온 가속에너지로 UHMWPE의 표면에 주입시켰다. 이온주입량과 이온종류는 Table. 1과 같다.

Table. 1 Condition of Ion Implantation.

	주입원소	이온주입 에너지	이온주입량 Ions/cm ²
Ion1	Ar ⁺	120keV	1×10^{15}
Ion2		120keV	1×10^{16}
Ion3		120keV	2×10^{17}
Ion4		1keV	1×10^{16}
Ion5	Ar ⁺ +O ₂	1keV	1×10^{16}
Ion6		1keV	1×10^{17}

3-2. γ ray Irradiation

UHMWPE 표면의 친수화를 위해 아래 Table. 2의 조건으로 표면개질을 시도하였다.

Table. 2 Condition of γ -ray Irradiation

종류	γ 1	γ 2	γ 3	γ 4
공통 조건	Dose rate : 3.55×10^5 rad/hr Absorbed dose : 1.24×10^6 rad			
Additive	Cuso ₄ 5H ₂ O 0.01M			
	H ₂ O	H ₂ O	MeOH	MeOH
*AAC (%)	50%+	70%+	50%+	70%+
	50%H ₂ O	30%H ₂ O	50%H ₂ O	30%H ₂ O
*Rate	0.57%	0.75%	0.32%	0.45%

*AAC : Acrylic Acid Concentration

*Rate : Graft rate

3-3. 광경화 반응에 의한 표면개질

분자구조내에 이중결합 두개를 가지는 Divinyl benzene(DVB), Diallysophthalate(DAIP)에 광중합 개시제로 2-hydroxy-2-methyl-1-one (Darocure 1173)를 5 wt% 첨가시켰다. 이 용액에 UHMWPE 시편을 담귀 DAIP는 120°C로, DVB는 110°C로 승온하여 합침시킨 후 질소분위기 하의 석영반응기에서 2kW 고압 수은램프를 이용하여 자외선을 조사·반응시켜 표면을 개질시켰다. 승온시킨 온도가 다른 이유는 DAIP는 DVB보다 합침속도가 느려 더 높은 온도에서 합침시켰다.

4. 마모실험

마모실험은 우선 수평도를 맞춘 후에 각각 수직하중 140g, Sliding 속도는 10.7cm/sec으로 하였으며, 총 72 시간의 실험으로 Sliding 거리는 27.7km였다. Stainless steel Ball은 고정시키고 UHMWPE Disk를 원운동시켰다. 윤활제는 Sterilized calf serum을 사용하였는데 박테리아 및 여러 미생물의 생성을 막기위해서 2%의 Sodium azide를 Calf serum 500ml 당 5ml를 섞어 넣었다. 내마모 시험기에서 Serum과 직접 접촉하는 Chamber와 Ball holder는 Ethanol로 소독하였고, ball과 disk는 Ultrasonic cleaner로 세척하였다.

5. 표면분석

표면분석용 시편을 이용하여 Wettability, Hardness를 측정하고, SEM으로 마모실험용 UHMWPE 시편의 표면 연마상태와 Ball의 표면상태를 관찰하였다. 또한, 마모실험 후 Ball 표면의 Polyethylene 응착을 알아 보기 위해 SIMS 분석을 하였다. Wettability 측정은 각각의 시편 표면에 증류수를 떨어뜨리고 증류수와 그 표면이 이루는 각을 Goniometer를 이용해 측정하였다. Hardness는 MJ-1000 Automatic hardness tester를 사용하여 측정하였으며, Indenter shape는 Type D (Sharp cone point, 30°)를 이용하였다. Roughness 기기를 이용하여 표면조도를 측정하였고 마모실험 전후의 시편의 무게측정은 10⁻⁴g 까지 측정가능한 디지털 전자저울을 사용하였다. 실험 후 시편의 무게는 Serum의 Diffusion effect를 줄이기 위해 시편을 진공오븐에서 건조시켜 측정하였다.

마모실험의 Friction coefficient는 컴퓨터에 자동 저장되고, 마모실험 후 SEM으로 UHMWPE wear track을 관찰하였다. Wear track을 Profilometer로 측정한 그래프를 Scanner에 의해

Image로 받아들인 후 Groove 영역과 정상영역을 영상처리하여 Wear groove의 크기를 정량화시켰으며, 그 값을 기준으로 하여 Volume Loss, Wear Rate를 계산하였다.

결 과 및 고 찰

각 표면개질에 의한 표면의 경도, 친수화도, 마찰계수 및 Wear rate에 대한 결과가 Table 3에 나타나 있다. γ 선을 조사한 UHMWPE의 표면은 경도변화에 있어 첨가제의 양에 따라 약간의 차이를 보이지만 대체로 1.1%~2.8%의 증가를 보였다. 이는 분자량이 많은 UHMWPE의 비결정성 성분이 가교가 일어나 경도가 증가한 것으로 생각된다. 이온주입법에 의해서는 표면경도가 1.7~5.2%의 증가를 보였다. 120 keV의 에너지로 주입한 것이 1 keV로 주입한 것보다 상대적으로 경도가 높았고 이온주입량이 많을수록 경도의 변화가 증가하였다. 특히 이온주입량이 2×10^{17} ions/cm² 일때 경도가 5.2% 증가하였다. DVB, DAIP 처리도 경도의 증가를 가져왔는데, 이는 UHMWPE의 비결정성 부분이 Semi-IPN 구조로 개질되어 사슬을 서로 묶어줌으로써 더 강하게 된 것으로 사료된다.

Contact angle의 감소는 UHMWPE의 친수화도를 의미하고 마모실험시 Serum이 UHMWPE 표면에 수층을 형성하여 윤활제의 역할을 촉진시켜주는 결과를 예상할 수 있다. 본 실험에서 사용된 모든 표면처리 방법은 UHMWPE의 친수화도를 증가시켜 주었고, 경도 향상을 목표로 한 DVB, DAIP 처리에 의한 친수화도의 증가는 이 방법이 가지는 부수적인 효과로 생각할 수 있다.

마찰계수는 γ -ray를 조사한 것과 DVB, DAIP로 처리한 것이 상대적으로 오히려 증가하였는데 이는 표면개질시 표면조도의 증가가 이유인 것으로 사료된다. 표면조도의 증가는 마찰계수 뿐만아니라 Wear volume에도 많은 영향을 끼치므로 표면개질 전후의 표면조도는 거의 같도록 유지시켜야 한다.

마모실험시 마찰계수는 초기 증가후 감소하면서 일정하게 유지되었는데, 이는 초기 몇분동안의 접촉시 접촉면들의 표면돌기(Asperity)가 소성변형하여 낮아짐으로서 접촉면적이 넓어짐에 따라 마찰계수가 증가하다가 Transfer film의 생성으로 표면조도의 감소로 인해 마찰계수가 감소하면서 일정하게 유지된 것으로 사료된다. SEM 및 SIMS로 Ball 표면에 UHMWPE가 관찰되는 것으로 보아 Transfer film현상으로 응착마모가 일어났음을 알 수 있었다. Transfer film은 ball의 상대마찰면에 결합되어 있다가 반복적인 마찰력과 마찰열등으로 인해 결합력이 약해지거나 균열이

생성, 성장하여 박판형 마모입자로 떨어져 나오기도 한다.

아직 충분한 실험을 행하지는 않았지만, DVB, DAIP 처리에 의한 UHMWPE의 Wear rate는 감소되었으며, 나머지 처리방법에 의한 UHMWPE에 대해서도 마모실험을 행하여 Wear rate를 측정할 예정이다. 내마모성 척도로 사용되는 Wear volume과 Wear rate는 경도와 상관 관계를 가지고 있다. 경도가 작을 때에는 응착마모가 주된 마모기전을 이루고, 경도가 증가하면서 응착마모는 감소되나 표면이 단단하고 취성화되어 표면피로가 주요한 요인이 된다. 따라서, 본 실험의 환경하에서 표면의 친수화도를 포함하는 여러 변수들 중 경도의 최적 조건을 설정하는 것도 중요하므로 차후 계속된 실험을 통하여 이를 밝히고자 한다.

Table. 3 Characteristics of control and treated UHMWPE

	Shore D Hardness	Wettability Contact- Angle	Friction Coefficient	Wear Rate $\times 10^3 \text{mm}^3/\text{mm}$	
				Ra= 0.07	3.89
Control	68.9	81.2	0.09~0.11	Ra= 0.2	5.13
Ion1	70.8	56.2	-		
Ion2	70.9	65.8	-		
Ion3	72.5	69.5	-		
Ion4	70.1	62.8	-		
Ion5	70.4	79.5	-		
Ion6	70.6	53.7	-		
γ 1	70.8	62.7	0.10~0.13		
γ 2	70.6	68.1	0.12~0.15		
γ 3	70.2	74.2	0.16~0.21		
γ 4	69.7	78.4	-		
DVB	70.5	41.3	0.11~0.16		1.7
DAIP	69.9	43.8	0.14~0.20		3.4

결 론

본 연구에서는 직접 제작한 마모실험기를 이용하여 상기한 조건으로 표면개질한 UHMWPE의 마모특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이온주입법, γ 선, 광경화 반응에 의한 표면개질은 UHMWPE의 가교를 통해 경도의 증가를 가져왔다.
2. UHMWPE의 Contact angle 측정실험결과 상기한 방법에 의해 처리된 UHMWPE의 표면이 친수화되었고, 마모실험 후 마모량의 감소가 예상된다.

3. 시편의 종류와 갯수가 적은 관계로 현재로는 어떠한 결과를 유도하기에는 어렵지만 이온주입시 이온의 종류, 양, 에너지의 내마모성 향상에 대한 최적조건과 γ 선의 최적조건만 설정된다면 인체내 적용시 실현가능성이 대단히 높은 것으로 사료된다.

4. 차후 계속되는 실험결과를 토대로 인체 시뮬레이터 기기로 마모실험 평가와 동물실험을 할 계획이다.

참고문헌

1. R. M. Rose, H. J. Nusbaum, Schneider, M. Ries, I. Paul, A. Crugnola, S. R. Simon, J. Bone and Joint Surg, Vol. 62-A, No.4 (1980) 537-549
2. S. Li and A. H. Burstein, J. Bone and Joint Surg., 70-A, 1080-1090(1994)
3. K. Marcus and C. Allen, Wear, 178, 17-28(1994)
4. D. E. Kim and N. P. Suh, Wear, 162-164(1993) 873-879
5. Donald G. Bellow and Narrendra S. Viswanath, Wear, 162-164(1993) 1048-1053
6. J. Otfinowski, A. Pawelec, J. Bone and Joint Surg., Vol. 77-B, No.5 (1995) 802-805