

# 인공관절용 초고분자량폴리에틸렌의 가교결합 공정변수와 기계적 특성과의 상관관계

김현목<sup>†</sup>·김성곤<sup>\*</sup>·이종대<sup>\*\*</sup>·윤인식<sup>\*\*\*</sup>

## Relationship between Crosslinking Processes and Mechanical Properties of UHMWPE for Artificial Joint

H. M. Kim, S. K. Kim, J. D. Lee, I. S. Yun

**Key Words:** UHMWPE(초고분자량폴리에틸렌), Artificial Joint(인공관절), Liner(라이너), Gamma-ray(감마선), Crosslink(가교결합)

### Abstract

Various mechanical test were conducted on conventional and crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene(UHMWPE) all prepared from the same lot of medical grade GUR 1050 for artificial joint. The conventional materials were not irradiated and treated by heating. The cosslinked materials were irradiated with 25kGy~200kGy by gamma-ray andthen annealed or remelted. Gamma-ray irradiation and heat treatment process were found to significantly impact the crystallinity, and hence the mechanical behavior, of the highly crosslinked UHMWPE. The radiation dose and heating conditions were key predictors of the uniaxial yielding, plastic flow, and failure properties of conventional and highly crosslinked UHMWPE. The correlation model from experiments would be the basic information to enhance the were resistance of artificial joint liner.

### 1. 서 론

초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE; ultra-high molecular weight polyethylene)은 1960년대부터 인공관절과 같은 정형외과 의료기기의 라이너로 사용되고 있으며 [1], 최근에는 방사선과 열처리를 통해 가교결합을 달리하여 UHMWPE 라이너의 기계적 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다[2].

UHMWPE에 감마선을 조사하면 기계적 특성이 달리 나타나게 된다[3]. 이러한 원인은 UHMWPE의 미세조직에서 결정도를 향상시키는 crystalline lamella와 tie molecular가 증가되기 때문이다[4]. 그러나 이러한 미세조직의 변화는 Fig. 1과 같이

탄소의 가교결합과 함께 분자단위의 수소가 프리라디칼(free radical)로 발생된다. UHMWPE 조직 내부에 존재하는 프리라디칼은 주위 산소와의 반응을 촉진시켜 UHMWPE가 산화되는 원인이 된다. 따라서 장시간 산화반응이 지속되면 재료가 부서러지는 현상이 나타나게 된다. 이러한 산화반응은 UHMWPE의 마모저항성을 크게 떨어뜨릴 뿐만 아니라 기계적 성질을 감소시키게 된다.

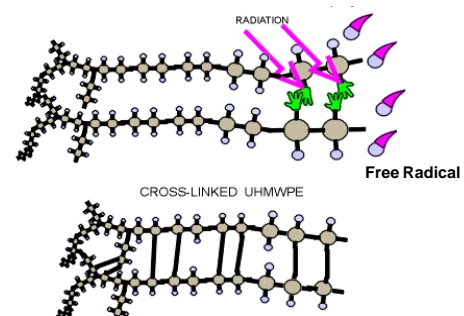


Fig. 1 Mechanism of cross-linked UHMWPE and occurring free radicals

<sup>†</sup> 회원, (주)오티스바이오텍 인공관절연구소

E-mail : mookstory@otisbiotech.com

TEL : (031)319-0406 FAX : (031)411-1076

\* 고려대학교 의과대학 정형외과

\*\* 경기공업대학 정밀기계과

\*\*\* 경기공업대학 메카트로닉스과

따라서 프리라디칼을 감소 또는 제거하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 대표적인 방법으로 어닐링이나 리멜팅과 같은 열처리가 적용된다. 따라서 본 연구에서는 100kGy로 감마선 조사된 UHMWPE를 열처리 조건을 달리하고 기계적 특성변화를 정량적으로 평가하고자 한다.

## 2. UHMWPE의 어닐링과 리멜팅

Fig. 2는 인공관절을 생산하고 있는 해외업체의 열처리 방법을 대략적으로 나타내고 있다. 그림에서와 같이 감마선이나 전자빔을 조사한 후에 프리라디칼을 감소 또는 제거시킬 목적으로 어닐링(annealing)이나 리멜팅(remelting)과정과 같은 열처리를 수행하게 된다. 일반적으로 감마선 조사된 UHMWPE를 어닐링하면 약간의 기계적 성질이 감소하게 되고 프리라디칼(free radical)의 양은 급격히 감소하는 반면, 리멜팅은 프리라디칼을 완전히 제거할 수는 있으나 기계적 성질이 상당히 떨어지게 된다[4].

일반적으로 UHMWPE의 용융점은 135℃이며, 용융점 아래에서 수행되는 열처리를 어닐링이라 하고 용융점 이상에서 수행되는 열처리는 리멜팅이라 한다. Table 1은 실험에 적용된 열처리 조건을 나타낸다.

100kGy에서 감마선 조사된 UHMWPE Rod를 90~160℃까지 2시간 동안 열처리하였다. UHMWPE의 용융점이 약 135℃ 정도이므로 90℃부터 130℃의 범위는 어닐링 조건에 해당되고, 140~160℃범위는 리멜팅 조건이 된다.



Fig. 2 Comparison of starting stock materials and processing conditions used to produce contemporary thermally treated and highly crosslinked UHMWPE materials for TKA and THA[1]

Table 1 Heat treatment conditions of UHMWPE

Irradiation dose	Time Duration	Temperature [°C]	Heat Treatment Type
100kGy	2hours	90	Annealing
		100	
		110	
		120	
		130	
		140	Remelting
		150	
		160	

열처리를 위해 Convection Oven(DCF-150L)이 이용되었으며, 열처리된 후 기계가공으로 각각의 인장시험편과 경도시험편을 제작하였다.

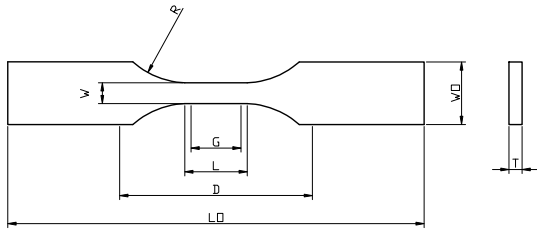
## 3. UHMWPE의 기계적특성 시험

### 3.1 시료 및 시험편

사용된 UHMWPE는 영국의 Orthoplastics社에서 Extruded Rod형태로 제조된 의료용 등급의 GUR1050으로 기본적인 물성은 Table 2와 같다. (주)소야그린텍의 감마선 조사센터에서 Co-60의 선원으로 100kGy로 조사된 후 열처리 공정 변화에 따른 기계적 특성변화를 평가하기 위해 Virgin 재료를 열처리 후에 Fig. 3과 같이 인장시험편과 압축시험편으로 기계 가공하였다. UHMWPE에 조사되는 방사선은 전자파 에너지로서 태양광선, 마이크로웨이브, X선과 같은 종류의 방사선으로 강력한 투과력을 이용하여 제품 내부의 유해한 미생물이나 해충을 멸균하는데 이용되고 있다.

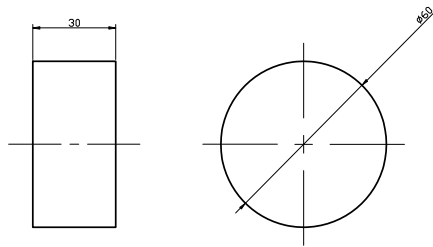
Table 2 Material properties of GUR1050

Property	Units	Value
Density	kg/m <sup>3</sup>	930
Ash	mg/kg	75
Particle Count<300µm	Number	0
Light Patch<300µm	Number	0
Izod Impact Strength	kJ/m <sup>2</sup>	118
Tensile Stress at Yield 23°C	MPa	22.8
Ultimate Tensile Strength 23°C	MPa	61
Elongation at Break 23°C	%	401
Hardness Shore D	Units	64
Deformation Under Load	%	0.90



Base on ASTM D 638-03  
 W, width of narrow section =  $3.18 \pm 0.03$ mm  
 L, length of narrow section =  $9.53 \pm 0.08$ mm  
 W0, width of overall =  $9.53 \pm 3.18$ mm  
 L0, length of overall = 63.5mm (no max.)  
 G, gage length =  $7.62 \pm 0.02$ mm  
 D, distance between grips =  $25.4 \pm 5$ mm  
 R, radius of fillet =  $12.7 \pm 0.08$ mm  
 T, thickness of the specimen = 2mm

(a) uniaxial tensile test



(b) Rockwell Hardness test

Fig. 3 Dimension and shape of specimens

### 3.2 인장시험방법

인장시험은 ASTM D 638-02의 절차에 따라 변위속도를 30mm/min으로 하였으며, 시험온도는 22℃, 습도는 50%이다. 실험에 사용된 장비는 Instron社의 8801이 이용되었다. 시험은 각각의 감마선 조사 조건에서 5회 수행하고 평균하여 인장강도와 연신율을 측정하였다.

### 3.3 경도시험

경도시험은 KS M 3816의 절차에 따라 플라스틱의 경도시험에 이용되는 Rockwell HRR scale이 적용되었다. 가압 볼의 직경은 1/2inch이고 초기하중이 10kgf, 가압하중이 60kgf이다. 사용된 시험기는 Mitutoyo社의 HR-521이고 시험온도는 21℃, 상대습도는 45%이며, 각각의 감마선 조사 조건에서 5회 수행하고 평균하여 경도를 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 인장특성

Fig. 4는 어닐링 조건과 리멜팅 조건의 열처리 온도에 대하여 x축을 변형률로 환산하고, y축을 응력으로 환산한 응력-변형률 곡선이며, 100℃, 120℃, 140℃, 160℃에서의 응력-변형률 곡선을 비교하여 보여주고 있다. 그림에서와 같이 100℃에서 가장 높은 항복강도와 인장강도를 나타내었고, 160℃에서 가장 낮은 항복강도와 인장강도를 나타냈다.

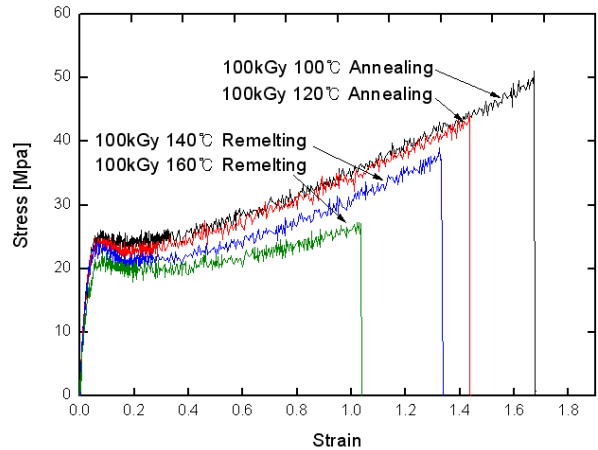


Fig. 4 Comparison on stress-strain curves of UHMWPE along to heat treatment conditions

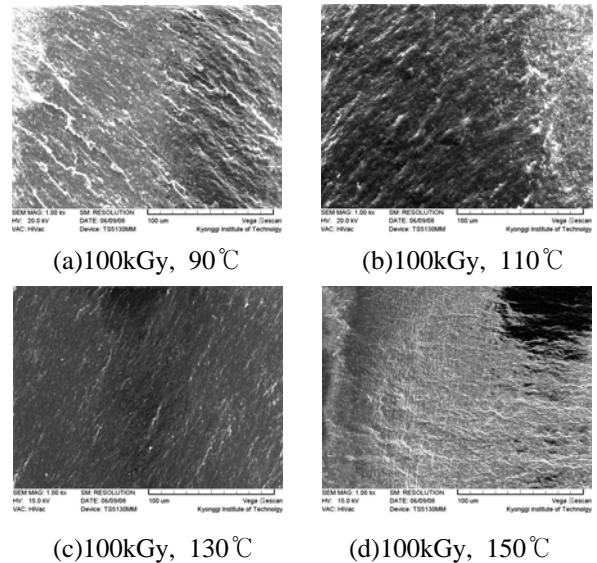


Fig. 5 SEM micrograph of fracture section after tensile testing(1000X)

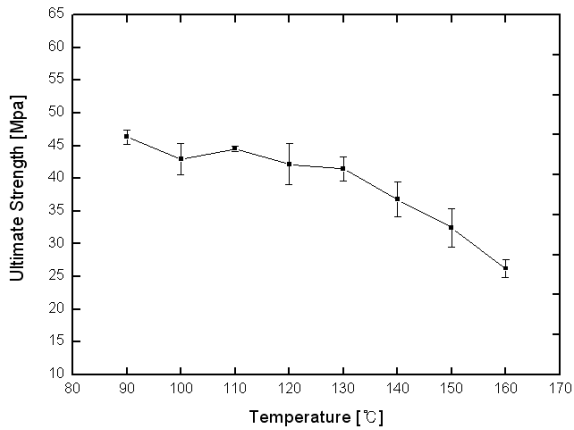


Fig. 6 Effect of temperatures on ultimate strength

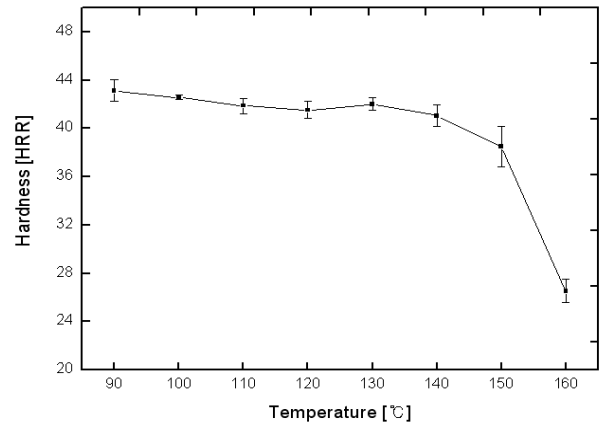


Fig. 8 Effect of temperatures on hardness[HRR]

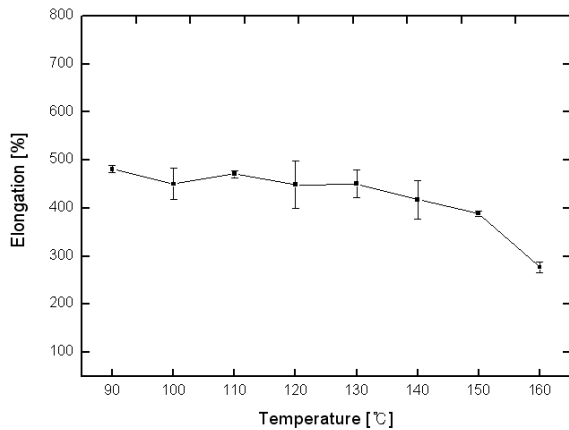


Fig. 7 Effect of temperatures on elongation

#### 4.2 경도특성

감마선 조사된 UHMWPE를 90°C에서 160°C까지 열처리한 뒤에 경도 시험하였다. Fig. 8은 열처리 온도변화에 따른 경도 값을 보여준다. 그림에서와 같이 90°C~140°C까지는 유사한 경도 값을 나타냈지만, 150°C이상의 온도조건에서는 급격하게 경도 값이 떨어졌다. 이는 UHMWPE의 용융점이 125°C~138°C인 것을 감안하면 재용융에 의해 결정질의 크기가 작아지게 되어 기계적 성질이 급격하게 떨어지는 원인이라 판단된다.

### 5. 결 론

인공관절 라이너로 사용되는 UHMWPE의 열처리 조건에 따른 기계적 특성의 변화를 고찰하기 위해 100kGy로 감마선 조사된 UHMWPE를 열처리조건을 달리한 후 인장시험과 경도시험을 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 감마선 조사된 UHMWPE에 열처리를 하면 가교결합의 재반응으로 재료의 물성이 변화됨을 실험적으로 알 수 있었다.

(2) 열처리 후 기계적 특성은 떨어지게 되며, 140°C 이상의 온도조건에서는 부스러지기 쉬운 강한 취성을 보인다. 어닐링 온도 조건과 리멜팅 온도 조건을 비교하면 어닐링 처리한 UHMWPE가 비교적 높은 인장강도와 연신율을 나타냈으며, 140°C 이상의 온도 조건에서는 기계적 특성이 급격하게 떨어지는 것을 실험적으로 알 수 있었다.

또한 Fig. 5와 같이 인장시험 후 파단면을 SEM을 이용하여 분석한 결과 열처리 온도가 높을수록 파단면이 매끄러워 인성이 감소됨을 알 수 있다. 리멜팅된 UHMWPE의 기계적 성질은 어닐링된 UHMWPE 보다 낮게 나타났으며, 이러한 원인은 UHMWPE가 재용융 되면서 재결정 현상이 일어나게 되어 결정도가 떨어지기 때문이다. 90~130°C 까지 어닐링된 시료의 인장특성은 변화가 크지 않았으나, 낮은 온도에서의 어닐링은 감마선 조사로 인해 발생된 프리라디칼이 다량 존재하게 되어 산화를 일으키기 쉬운 단점이 있다. 이에 반해 용융점 이상의 온도조건에서 리멜팅하면 프리라디칼을 완벽하게 제거하는 것이 가능하지만 Fig. 6과 Fig. 7과 같이 용융점이상의 140°C 이상에서 인장강도와 연신율이 급격히 감소되는 것을 알 수 있다.

(3) UHMWPE의 용융점이 약 135℃인 점을 감안하여 열처리 공정은 140℃ 지점에서 열처리 하였을 때, 기계적 특성의 감소를 최소화하면서 산화를 억제할 수 있는 온도 조건이라 판단된다.

## 후 기

본 논문은 2007년 산업자원부 국제공동기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다.(과제번호:10030173)

## 참고문헌

- [1] Kurtz S. M., Muratoglu O. K., Evans M., Edidin A. A., 1999, "Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthropathy", *Biomaterials*, Vol. 20, pp. 1659~1688.
- [2] S. M. Kurtz, M. L. Villarraga, M. P. Herr, J. S. Bergstrom, C. M. Rimnac, A. A. Edidin, 2002, "Thermomechanical behavior of virgin and highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements", *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 3681~3697.
- [3] 이종대, 정선환, 최성대, 김현목, 2008, "감마선 조사에 의한 초고분자량폴리에틸렌의 기계적 특성 변화", 한국공작기계학회지, 제17권, 제3호, pp. 108~114.
- [4] S. M. Kurtz, 2004, *The UHMWPE handbook*, Elsevier academic press, New York.
- [5] O. K. Muratoglu, S. M. Kurtz, 2002, *Hip replacement: current trends and controversies*, Marcel Dekker, New York.
- [6] H. Mckellop, F. W. Shen, B. Lu, P. Campbell, R. Salovey, 1999, "Development of an extremely wear-resistant ultra-high molecular weight polyethylene for total hip replacements", *J. Orthop. Res.*, Vol. 17, pp. 157~167.
- [7] D. Clegg, A. Collyer, 1991, *Irradiation affects on polymers*, Elsevier Applied Science, New York.