

## 가교된 초고분자량 폴리에틸렌의 내마모성

임채익·이귀중·조재영·최재봉\*·최귀원\*

서울대학교 응용화학부, \*한국과학기술연구원 의과학연구소  
(1999년 1월 21일 접수, 1999년 3월 5일 채택)

## Wear Resistance of Crosslinked Ultra-high Molecular Weight Polyethylene

C.I. Yim, K.J. Lee, J.Y. Jho, J.B. Choi\*, K.W. Choi\*

Division of Chemical Engineering, Seoul National University  
\*Biomedical Research Center, Korea Institute of Science and Technology  
(Received January 21, 1999, Accepted March 5, 1999)

**요약** : 인공관절용 재료의 내마모성 향상을 목적으로 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)을 가교시켜 기계적 성질과 내마모성을 조사하였다. 가교제로 dicumyl peroxide(DCP)를 사용하고 가교보조제로 triallyl cyanurate(TAC)를 사용하여 용융상태에서 UHMWPE를 가교시켰다. DCP와 TAC의 함량이 증가할수록 가교된 초고분자량 폴리에틸렌(XUMPE)의 겔 함량은 증가하고 녹는점, 결정화온도, 결정화도, 인장성질은 감소하였다. Pin-on-disk 마모시험과 작은 하중을 가한 ball-on-disk 마모시험에서는 기계적 성질의 감소에도 불구하고 XUMPE의 마모부피가 UHMWPE보다 감소하였다. 이 두 시험에서의 마모는 주로 변형에 의한 것으로 판단되었으며, 마모부피는 Hertz 접촉 이론으로 계산한 최대접촉응력과 XUMPE의 항복강도의 비에 비례함을 보였다. 큰 하중을 가한 ball-on-disk 마모시험에서는 기계적 성질이 낮을수록 더 큰 마모부피를 보였으며, 마모자국의 표면거칠기와 마찰계수도 증가하였다. 이는 인장강도를 넘는 응력이 가해졌을 때 항복강도와 인장강도가 더 낮은 XUMPE의 변형과 파괴가 촉진되기 때문으로 생각되었다.

**Abstract** : Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) was crosslinked in the melt state to enhance wear resistance. Dicumyl peroxide (DCP) and triallyl cyanurate (TAC) was used as a crosslinking agent and a promoter, respectively. With increasing amount of DCP and TAC used, gel content of crosslinked UHMWPE (XUMPE) increased, while the melting temperature, crystallization temperature, crystallinity, and tensile properties decreased. The results of pin-on-disk wear test and ball-on-disk test with small applied load showed reduced wear volumes of XUMPE from that of the unmodified UHMWPE. As the wear mechanism effected in the experimental condition of this study was thought to be deformation rather than adhesion or fatigue, a new parameter, the ratio of maximum contact stress to yield stress, was proposed to correlate well with observed wear resistance. In ball-on-disk wear test with larger applied load, XUMPE showed higher wear volumes than that of the unmodified UHMWPE which were accompanied with increased friction coefficients and surface roughness of the wear tracks. When contact stress was well above yield stress, the failure of XUMPE, as well as deformation, was thought to be much accelerated.

**Key words** : UHMWPE, artificial joint, crosslinking, wear, tensile properties

## 서 론

초고분자량 폴리에틸렌(ultra-high molecular weight polyethylene: UHMWPE)은 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라 마찰계수가 작고 내마모성이 우수하여 지난 30년간 인공관절에서 연골대체 재료로 사용되어 왔으며 현재까지는 가장 우수한 재료로 평가받고 있다. 그러나 UHMWPE도 아직은 변형, 파괴, 마

### (속보논문)

통신저자 : 조재영, (151-742) 서울시 관악구 신림동 산56-1 서울대학교 응용화학부,  
Tel. (02)880-8346, Fax. (02)887-4962,  
E-mail. jyjho@snu.ac.kr

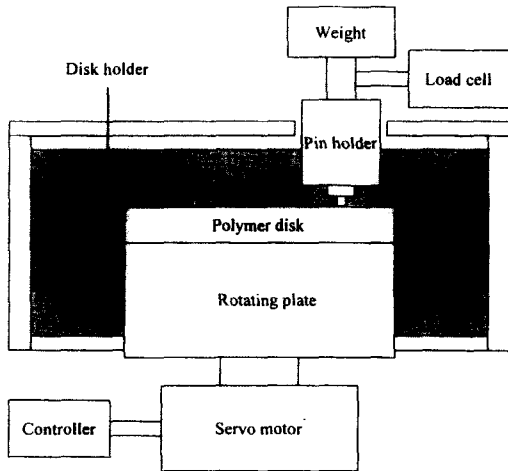


그림 1. Pin-on-disk 마모시험기의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of pin-on-disk type wear tester

모, 가공공정 등과 관련하여 개선해야 할 점들이 남아 있다. 그 중 가장 큰 문제는 내마모성에 관한 것으로, 인공관절을 인체 내에서 사용하는 도중 과도한 마모가 진행되면 관절의 헐거워짐, 염증과 통증 등의 여러 가지 문제가 야기되며 결국 상당수의 환자들이 재수술을 받아야 한다. 특히 마이크로미터 정도 크기의 UHMWPE 마모입자들은 인체의 면역작용에 의해 골흡수(bone resorption)와 골용해(osteolysis)를 유발시켜 인공관절의 수명을 단축시키는 가장 큰 요인으로 알려져 있다[1].

UHMWPE의 내마모성을 향상시키고자 많은 연구들이 다양한 방향으로 진행되었다. 결정화도를 증가시키거나[2] 탄소섬유로 강화시키는 등[3] 재료의 전체 혹은 표면의 탄성률과 경도를 높이는 시도들이 있었으나 만족할 만한 성과를 거두지 못하였다. 이는 탄성률과 경도의 증가에 의해 재료표면의 기계적 성질은 향상되나, 이와 함께 표면에서의 접촉면적을 줄이는 효과가 있어 실제의 접촉응력은 오히려 커졌기 때문으로 풀이된다[4]. 이러한 UHMWPE의 강화변성을 유도하는 연구들과는 달리 살균을 목적으로 사용되는  $\gamma$ -선의 조사의 영향에 관한 연구가 다수 수행되었다. 조사량과 질소, 진공, 공기 등의 사용 기체에 따른 영향에 대한 이견들이 있지만,  $\gamma$ -선은 산화에 의한 사슬절단과 사슬가교의 두 효과를 동시에 나타내는 것으로 알려져 있다. 산화에 의한 사슬절단은 취성을 증가시키므로 피로강도와 내마모성을 감소시키는 반면 사슬의 가교는 응력에 대한 변형 및 사슬배향의 저항성을 증가시켜 내마모성을 향상시킨다[5-7].

따라서 사슬의 절단과 접촉응력의 상승요인이 없이 사슬의 가교를 도입하는 것이 UHMWPE의 내마모성을 향상시키는 한 방법이 될 수 있을 것으로 생각하였다. 본 연구에서는 UHMWPE를 용융상태에서 peroxide를 이용하여 가교시켜 결정의 크기와 결정화도의 감소에 의한 접촉응력의 감소를 유도하여 내마모성

을 향상시키고자 하였으며, 미세구조의 변화가 기계적 성질과 내마모성에 미치는 영향을 살펴보았다. 이 과정에서 고분자 재료의 내마모성을 결정하는 물질인자를 규명하고자 하였다.

## 실 험

### 1. 재료 및 시편

UHMWPE는 Mitsui Petrochemical사의 의약급 Hizex 240M 분말을 사용하였다. 가교제 dicumyl peroxide(DCP), 가교보조제 triallyl cyanurate(TAC), 그리고 산화방지제 2,6-di-*t*-butyl-4-methyl phenol은 Aldrich사의 시약급을 별도의 정제 없이 그대로 사용하였으며, 용매인 acetone과 *p*-xylene은 동양화학의 시약급을 사용하였다. 고체상태의 DCP와 TAC를 UHMWPE 분말과 균일하게 혼합하기 위해 이들을 acetone에 용해시킨 후 UHMWPE 분말과 혼합하였다. 상온에서 대부분의 acetone이 증발될 때까지 혼합물을 교반한 후 40°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 잔류 acetone를 제거하였다. 혼합물을 170°C, 3000 psi에서 20분 동안 압축성형하며 가교 반응을 진행시켰다. 젤 함량(gel content) 측정을 위해 300 $\mu$ m 두께의 필름을, 인장 시험을 위해 1mm 두께의 판을, 마모시험 시편으로 지름 70mm 두께 10mm의 원반을 각각 압축성형하였다.

### 2. 분석 및 시험

젤 함량을 측정하기 위하여 300 $\mu$ m 두께의 필름을 산화방지제와 함께 *p*-xylene에 넣고 48시간 동안 끓여 가교되지 않은 UHMWPE를 추출하였다. 용해되지 않은 고형분을 걸러내어 acetone으로 24시간 동안 교반하면서 잔류 *p*-xylene을 세척하고, 진공오븐에서 건조한 후 무게를 측정하여 추출 전후의 무게 비로 젤 함량을 계산하였다. 열적 성질은 Perkin-Elmer사의 DSC-4를 사용하여 측정하였다. 약 5mg의 시료를 질소기류 하에서 10°C/min의 속도로 상온에서 170°C까지 승온하며 녹는점( $T_m$ )을 측정하고, 이 온도에서 5분간 유지한 후 10°C/min으로 강온하면서 결정화온도( $T_c$ )를 측정하였다. 결정화도( $X_c$ )는 개질한 시편들의 흡열피크의 면적을 용융열이 28.4J/g로 알려진 Indium의 흡열피크 면적과 비교하여 용융열을 먼저 구하고, 이를 폴리에틸렌 완전결정의 용융열인 292J/g으로 나누어 계산하였다[8]. 인장시험은 Lloyd사의 LR 10K 만능시험기를 사용하였으며, 1mm 두께의 판에서 ASTM D638 Type V 규격의 dumbbell 형 시편을 잘라내어 상온에서 gauge length 10mm, crosshead speed 100mm/min로 행하였다.

마모시험은 pin-on-disk와 ball-on-disk 두 형태로 수행하였으며 시험에 사용한 pin-on-disk 형태의 마모시험기 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. Pin-on-disk 시험에 사용한 금속 핀은 Co-Cr계 합금인 실제 인공관절의 금속 구에서 잘라내어 지름 1mm의 원기둥 형태로 가공한 것으로, 고분자와 접촉하는 면의 평균 표면거칠기(Ka)가 0.03 $\mu$ m가 되도록 연마하였으며 가공을

표 1. UHMWPE와 XUMPE의 젤 함량과 열적성질

Table 1. Gel Contents and thermal properties of UHMWPE and XUMPE

Polymer	DCP added (wt %)	TAC added (wt %)	Gel content (wt %)	$T_m$ (°C)	$T_{mc}$ (°C)	$X_c$ (%)
UHMWPE	-	-	0.00	132.0	116.0	46.9
X050	0.5	-	94.05	126.4	114.0	41.0
X100	1.0	-	98.16	122.6	111.7	37.3
X200	2.0	-	98.95	119.3	108.5	36.2
X052	0.5	2.0	97.87	118.0	106.0	35.3
X102	1.0	2.0	99.16	114.6	103.9	32.3
X202	2.0	2.0	99.21	114.2	110.3	31.4

거친 면의 곡률반지름은 10.42mm이었다. 고분자 시편은 지름과 두께가 각각 70mm와 10mm인 원반으로, 표면을  $R_a$ 가 0.05 $\mu$ m 이하가 되도록 연마하여 사용하였다. 윤활제로는 소의 혈청을 사용하였고, 수직하중은 10.18N, 원반의 회전속도는 50rpm, 회전반지름은 18mm, 회전수는 20만 회로 고정하였다. 마모시험이 끝난 뒤 시편의 표면에 형성된 마모 자국(track)을 Tenco사의 Alpha-Step 200 profilometer로 주사하여 측정된 마모자국의 단면적과 회전반지름으로부터 마모부피를 계산하였다. 주사속도와 구간은 각각 0.25mm/s와 2mm로 하였다.

Ball-on-disk 시험은 Co-Cr 핀 대신 반지름이 4mm인 stainless steel 구를 사용하여 행하였다. 회전반지름, 회전속도, 표면 거칠기는 pin-on-disk 시험과 같게 하였으며, 윤활제로 증류수를 사용하였다. 시험은 두 가지 조건에서 시행하였는데, 수직하중을 10.18N으로, 회전수를 20만 회로 한 시험(ball-on-disk(H))과 수직하중을 5.28N으로, 회전수를 1만 회로 한 시험(ball-on-disk(L))을 각각 시행하였다. 각 시험이 진행되는 동안 장착된 load cell에 가해지는 수평력을 측정하여 시험시간의 경과에 따른 마찰계수를 구하였다. 마모시험이 끝난 후 마모부피의 측정과 함께 광학현미경을 이용하여 마모자국의 표면을 관찰하여 마모양상을 분석하였다. 이상의 마모시험 조건은 ASTM의 조건(polymer pin on metal disk, 3-5 MPa load)에서 벗어나, 인공관절에서의 마모 조건에 더 가깝게 하기 위해 metal pin (혹은 ball) on polymer disk로 하며 하중을 크게 하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 가교된 UHMWPE의 구조

DCP와 TAC의 함량에 따른 가교된 초고분자량 폴리에틸렌(crosslinked UHMWPE: XUMPE)의 젤 함량,  $T_m$ ,  $T_{mc}$ ,  $X_c$ 를 Table 1에 나타내었다. 젤 함량은 DCP의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, 같은 DCP 양에서 TAC가 첨가됨에 따라 더욱 증가하였다. 적은 양(0.5wt%)의 DCP 첨가만으로도 높은 젤 함량이 얻어졌는데, 이는 UHMWPE의 분자량이 매우 크므로 적은 양의 가교에 의해서도 대부분의 사슬이 서로 연결되어

p-xylene에 녹지 않기 때문으로 생각되었다. 따라서 TAC의 첨가에 의한 젤 함량의 증가폭은 크지 않은 것으로 나타났다. 그러나 DCP와 TAC의 첨가량이 증가함에 따라 실제 가교도는 증가하였을 것으로 생각되며, 이는 DCP와 TAC의 첨가량에 따른  $T_m$ ,  $T_{mc}$ ,  $X_c$ 의 감소나 인장성질의 감소를 통해 확인할 수 있었다.

DCP는 열분해에 의해 두 개의 라디칼을 생성하고 이것이 고분자 사슬의 수소를 공격하여 사슬라디칼을 형성시킨다. 사슬라디칼이 다른 사슬 라디칼을 만나 결합반응을 하면 가교가 형성되고, 다른 사슬라디칼을 만나지 못하면 불균등화 반응 혹은 산소에 의한 산화반응에 의해 사슬절단이 발생한다. 이 과정에서 TAC가 존재하면 TAC의 ally기가 사슬라디칼과 반응하여 그래프팅(grafting)되므로 불균등화 반응과 산화반응을 억제하는 효과가 있어 사슬절단을 감소시킨다. 또한 그래프팅된 TAC의 남은 두 개의 ally기가 다른 사슬라디칼과 반응하여 가교에 참여하며, 여기서 생성된 라디칼은 다른 사슬의 수소를 다시 공격하여 라디칼을 생성할 수 있어 라디칼은 소멸되지 않고 계속 반응을 하므로 가교효율은 더 높아지게 된다[8,9].

용융상태에서 형성된 가교가 냉각과정에서 고분자 사슬들의 결정화를 방해하므로  $T_{mc}$ 가 감소하였다[8]. DCP의 함량이 증가함에 따라  $T_{mc}$ 가 이에 비례하여 감소하였으며 TAC의 첨가에 의해 동일한 DCP 함량에서 현격한  $T_{mc}$ 의 감소를 관찰하였다. 이로써 DCP의 함량이 증가함에 따라 가교도가 증가하고 TAC의 첨가에 의해 가교효율이 향상되었음을 간접적으로 확인하였다. 결정화 과정이 방해받음으로써 XUMPE는 결정의 크기와 양이 감소하게 되며, 이로 인해 결정 크기에 의해 정해지는  $T_m$ 과 결정의 양에 의해 정해지는  $X_c$ 가 DCP와 TAC의 함량이 증가할수록 더 낮은 값을 보였다.

### 2. 인장 성질

XUMPE의 인장성질들을 Table 2에 나타내었다. 폴리에틸렌을 비롯한 결정성 고분자의 탄성률( $E$ )은 결정화도에 비례하는 것으로 알려져 있으며[10], 본 연구에서도 DCP와 TAC의 함량이 증가함에 따라 가교에 의해 결정화도가 감소하고 탄성률이

표 2. UHMWPE와 XUMPE의 인장성질과 마모부피

Table 2. Tensile properties and wear behavior of UHMWPE and XUMPE

Polymer	$E$ (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_u$ (%)	Wear volume ( $\times 10^{-4}$ mm <sup>3</sup> )	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\sigma_{max}/\sigma_y$
UHMWPE	1.45(±0.20)	22.0(±0.3)	40.7(±2.8)	421.9(±19.1)	13.67(±0.57)	39.2	1.78
X050	1.05(±0.28)	20.5(±0.2)	31.4(±5.2)	412.6(±17.9)	12.17(±0.38)	31.7	1.55
X100	0.75(±0.14)	19.2(±0.5)	24.2(±2.0)	344.4(±25.0)	9.70(±0.70)	25.3	1.32
X200	0.64(±0.10)	17.5(±0.2)	22.5(±1.3)	329.5(±18.1)	8.02(±0.95)	22.8	1.30
X052	0.62(±0.13)	17.3(±0.2)	21.1(±1.1)	276.3(±12.5)	6.87(±0.98)	22.3	1.29
X102	0.56(±0.06)	17.1(±0.2)	20.8(±1.8)	284.2(±28.5)	5.03(±0.45)	20.9	1.22
X202	0.50(±0.07)	17.0(±0.2)	18.2(±1.0)	204.3(± 3.7)	4.29(±0.85)	19.4	1.14

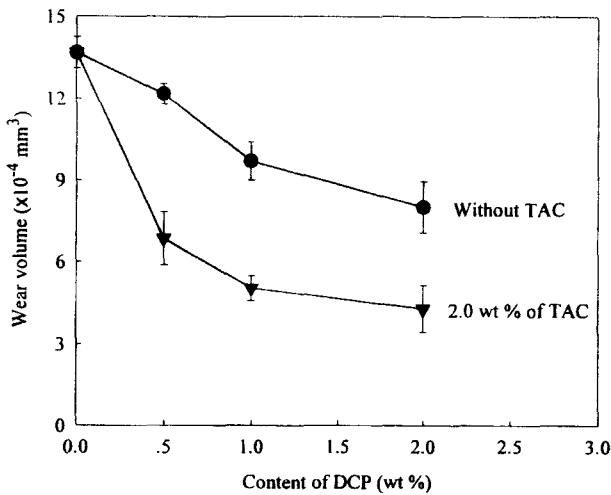


그림 2. DCP와 TAC의 함량에 따른 pin-on-disk 시험에서의 XUMPE의 마모부피

Fig. 2. Wear volumes of XUMPE as a function of the content of DCP and TAC in pin-on-disk wear test

감소함을 보였다. 항복강도( $\sigma_y$ )는 결정화도와 결정의 크기에 비례하는 것으로 알려져 있으며[10,11], DCP와 TAC의 함량이 증가함에 따라 이 두 인자는 같이 감소하므로 XUMPE의 항복강도가 감소하였다.

결정성 고분자의 큰 변형에서의 파단신장률(elongation at break:  $\epsilon_u$ )은 분자량의 지배를 받는 것으로 알려져 있으며[10], 이는 분자량이 증가할수록 사슬얽힘(entanglement)이 증가하고 이들이 변형과정에서 사슬들의 배향과 풀림을 어렵게 하기 때문으로 설명된다. 본 실험에서는 가교가 도입됨에 따라 파단신장률이 감소하였는데 이는 DCP와 TAC에 의해 생성된 가교가 사슬얽힘과 마찬가지로 변형과정에서 사슬들의 배향과 풀림을 어렵게 하기 때문으로 판단되었다. DCP와 TAC의 함량이 증가함에 따라 인장강도(tensile strength:  $\sigma_u$ ) 또한 감소하는 경향을 보였는데 이는 물리적 가교와 같은 효과를 보이는 결정이 그 양과 크기에서 감소하였음에 기인한 것으로 생각되었다[12].

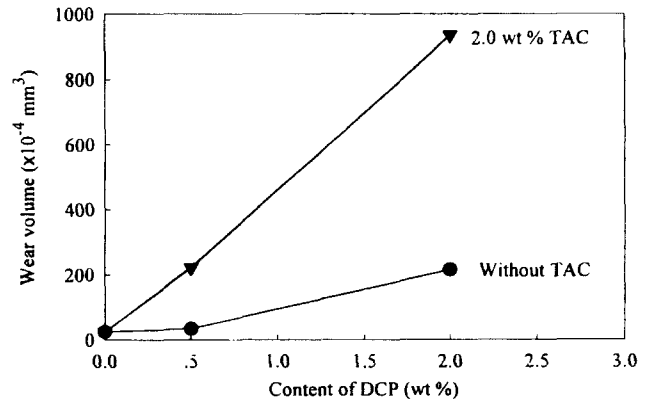


그림 3. Ball-on-disk(H) 마모시험에서의 XUMPE 마모부피  
Fig. 3. Wear volumes of XUMPE in ball-on-disk(H) wear test

3. 내마모성

XUMPE의 pin-on-disk 마모시험의 결과를 Table 2에 정리하였다. XUMPE의 마모부피가 UHMWPE에 비해 적었으며, 최대 68%까지 감소를 보였다. DCP와 TAC의 함량에 따른 마모부피의 변화를 Fig. 2에 나타내었는데, DCP의 함량이 증가함에 따라 마모부피가 감소하였고 TAC가 첨가되었을 때 더 큰 감소를 보였다. 가교에 의해 인장성질은 모두 감소하였으나 내마모성은 오히려 증가한 것으로 나타났다. 그러나 수직하중과 회전수는 같게 하고 핀 대신 반지름이 작은 구를 사용한 ball-on-disk(H) 마모시험에서는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 DCP와 TAC의 함량이 증가할수록 마모부피가 증가하여 인장성질의 감소에 따라 내마모성이 감소하는 결과를 보였다. 같은 인장성질을 가지는 한 XUMPE의 마모거동이 시험 조건에 따라 다르게 나타났는데, 이는 시험조건에 따라 접촉면에서의 응력이 달라지게 되고 이 응력에 응답하는 물질의 성질이 다를 수 있다는 점에 기인하는 것으로 생각되었다. 따라서 마모시험의 조건에 따른 실제 응력의 크기와 기계적 성질을 비교하는 것이 필요하다고 판단하였다.

재시술과정에서 수거된 인공관절들의 관찰을 통해, 인공관절의 주요한 마모 메커니즘은 응착(adhesion)마모, 연삭(abrasion)

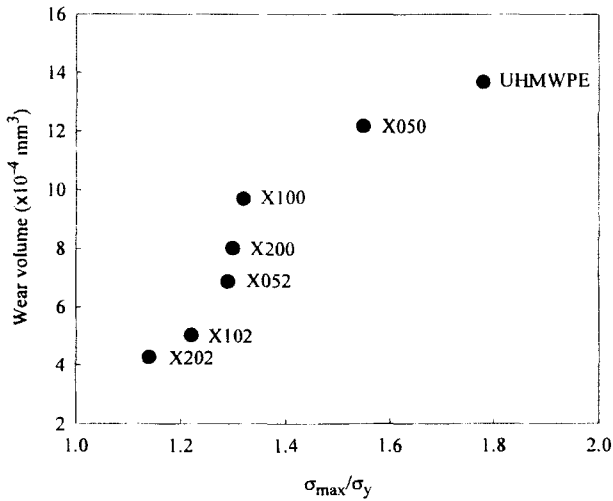


그림 4. Pin-on-disk 마모시험의 마모부피와  $\sigma_{max}/\sigma_y$ 의 상관관계  
 Fig. 4. Correlation between the wear volume in pin-on-disk wear test and  $\sigma_{max}/\sigma_y$

마모, 피로(fatigue)마모의 세 가지로 알려져 있다[13]. 모든 마모에서 이 세 메커니즘은 동시에 작용하나, UHMWPE와 금속의 접촉은 두 물질의 상호작용력이 약하고 본 실험의 조건과 같이 윤활이 잘될 때의 마모는 응착의 영향이 현저히 작아진다. 또한 본 시험의 회전수는 비교적 작으므로 피로에 의한 마모가 크게 관여하지 않을 것이며, 따라서 연삭마모가 주된 마모 메커니즘일 것으로 생각되었다. 본 실험에서 금속 부분의 표면거칠기를  $0.03\mu m$  정도로 작게 조절하였으므로 연삭 중에서도 날카로운 면에 의한 절단(cutting) 보다는 ploughing 등의 변형에 의한 마모가 주를 이룰 것으로 생각할 수 있었으며, 따라서 실제 응력에 대한 고분자의 저항이 마모거동을 결정할 것으로 판단되었다.

마모의 진행을 가해진 응력과 물질의 응답의 관점에서 보면, 우선 응력에 의해 물질이 변형되고 이러한 변형이 축적되는 단계, 축적된 변형이 임계값에 도달하여 균열이 발생하고 전파되는 단계, 그리고 균열이 표면으로 전파되어 마모입자가 발생하는 연속적인 세 단계로 나눌 수 있다. 초기단계의 마모는 소성 변형과 관련된 항복강도와 밀접한 관련이 있을 것이며 두 번째와 세 번째 단계에서의 마모는 인장강도나 파단신장률 같은 파괴성질이 보다 밀접한 관계를 가질 것으로 생각된다.

실제의 접촉응력은 가해지는 하중과 접촉면적의 크기에 따라 정해지며, 접촉면적은 접촉하는 두 물체의 기하학적인 모양과 기계적 성질에 의해 정해지게 된다. 따라서 인장시험을 통해 측정된 XUMPE의 기계적 성질과 구와 평면의 접촉에 관한 Hertz 이론을 이용하여 먼저 pin-on-disk 마모시험에서 금속 핀에 의해 고분자 원반에 가해지는 응력의 크기를 계산하였다. Hertz 이론은 접촉하는 두 물체가 탄성변형을 하는 것을 전제로 하는데, 시험에서 가한 10.18N의 하중에 대한 겉보기 접촉응력이

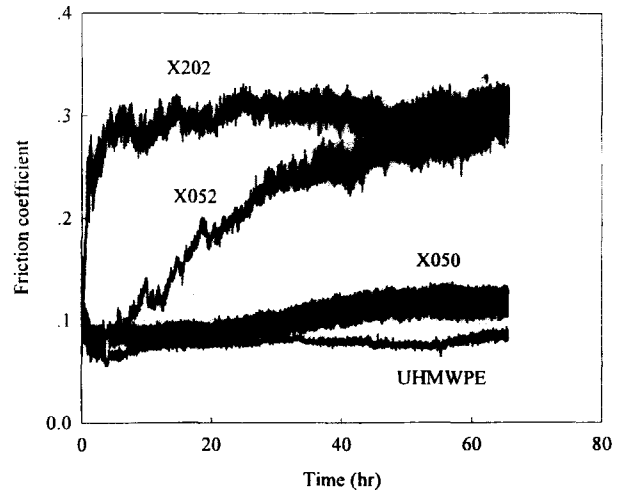


그림 5. Ball-on-disk(H) 마모시험에서 시간에 따른 XUMPE의 마찰 계수  
 Fig. 5. Friction coefficients of XUMPE as a function of time in ball-on-disk(H) wear test

12MPa로 XUMPE들의 측정된 항복강도보다 낮으므로, 이 식을 이용하는데 무리가 없는 것으로 판단하였다. 평면 위를 수직하중이 가해진 구가 누를 때 탄성 변형에 의해 원형의 접촉면이 형성되고 그 중심에서 최대 접촉응력이 가해지게 된다. 이를 계산하기 위해서 구와 평면을 구성하는 물질의 탄성률( $E$ ), Poisson's ratio( $\nu$ ), 수직 하중( $L$ ), 구의 반지름( $r$ )이 필요하다. Hertz 이론에 의한 환산곡률반지름(reduced radius:  $r_{red}$ ), 환산 탄성률(reduced modulus:  $E_{red}$ ), 접촉면의 반지름( $r_c$ ), 그리고 최대 접촉응력( $\sigma_{max}$ )의 계산에는 다음 식들을 사용하였다[14].

$$r_{red} = \left[ \frac{2}{r_p} + \frac{2}{r_d} \right]^{-1} \tag{1}$$

$$E_{red} = \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{1 - \nu_p^2}{E_p} + \frac{1 - \nu_d^2}{E_d} \right) \right]^{-1} \tag{2}$$

$$r_c = \left[ \frac{3Lr_{red}}{E_{red}} \right]^{1/3} \tag{3}$$

$$\sigma_{max} = \frac{3L}{2\pi r_c^2} \tag{4}$$

식 (1)과 (2)에서 아래첨자 p와 d는 각각 pin(금속 핀)과 disk(고분자 원반)를 의미한다. 시험조건에서  $r_p, r_d$ 는 각각 10.42 mm와  $\infty$ 였으며  $L$ 은 10.18N이었다. 계산에 사용된  $E_p, \nu_p, \nu_d$ 의 값들은 각각 210GPa, 0.3, 0.46이었으며[15,16], 고분자의 탄성률은 인장시험을 통해 측정된 값을 사용하였다.

이렇게 계산한 최대 접촉응력의 크기를 Table 2에 나타내었다. DCP와 TAC의 함량이 증가할수록 XUMPE의 탄성률이 감소하므로 접촉면적은 증가하였고, 가한 수직하중이 일정하므로

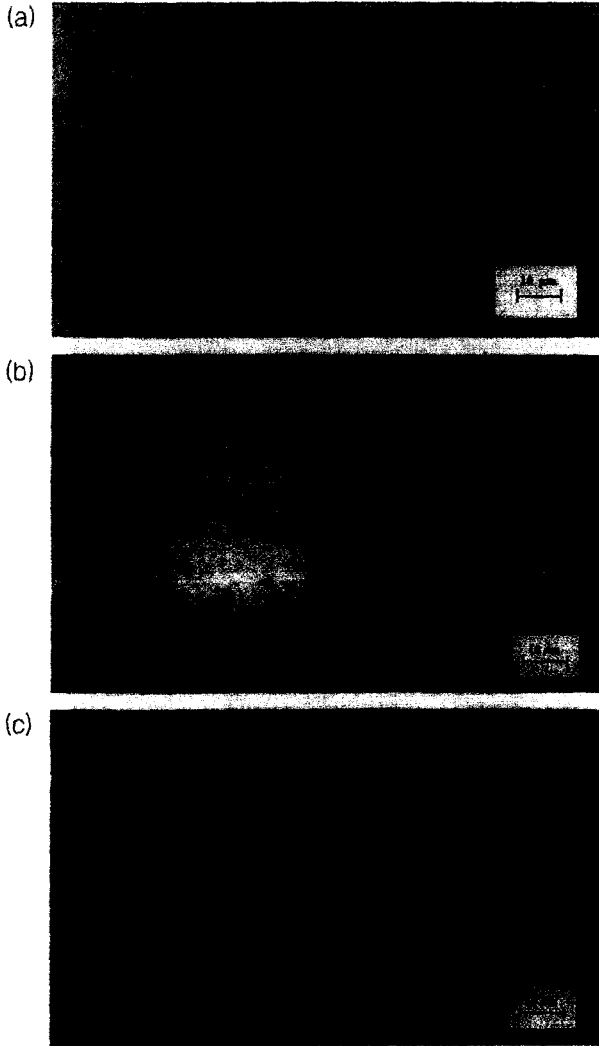


그림 6. Ball-on-disk(H) 마모시험의 마모자국 표면: (a) UHMWPE, (b) X050, (c) X202  
 Fig. 6. Optical photomicrographs of the surfaces of wear tracks in ball-on-disk(H) wear test: (a) UHMWPE, (b) X050, and (c) X202

최대 접촉응력이 감소하였다. 각 XUMPE에서  $\sigma_{max}$ 는 항복강도보다 크며 인장강도와 비슷한 값을 보였다. 여기서  $\sigma_{max}$ 는 마모가 되기 전, 즉 마모자국이 형성되기 전에 대하여 계산한 것으로 자국이 생기게 되면 접촉면의 넓이는 커지게 되고  $\sigma_{max}$ 는 작아지게 되어 실제의  $\sigma_{max}$ 는 항복강도와 비슷하거나 크나 인장강도보다는 작은 값을 가질 것으로 추정할 수 있었다. 따라서 pin-on-disk 마모시험에서의 변형은 파괴에는 이르지 않는 소성 변형일 것으로 생각되었으며, 이 때의 마모부피는 소성변형의 정도와 상관관계를 가질 것으로 판단하였다. 여기에서 마모를 유발하는 접촉응력과 이에 대한 물질의 저항을 함께 고려할 수 있는 지수로 최대접촉응력과 항복강도의 비( $\sigma_{max}/\sigma_y$ )를 제안하고자 하며, 각 XUMPE에 대해 계산한  $\sigma_{max}/\sigma_y$  값을 Table 2에

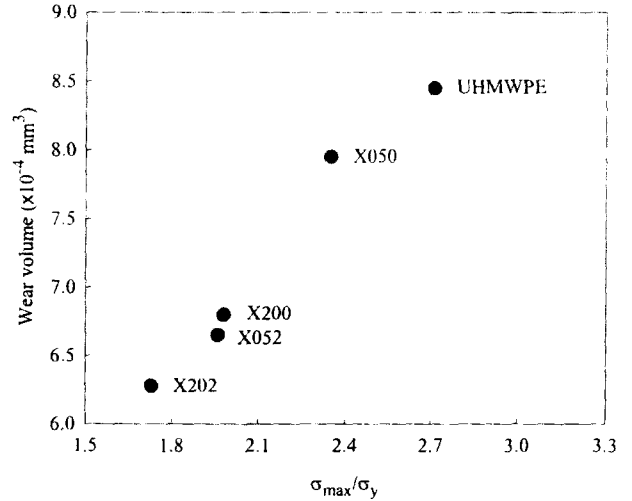


그림 7. Ball-on-disk(L) 마모시험의 마모부피와  $\sigma_{max}/\sigma_y$ 의 상관관계  
 Fig. 7. Correlation between the wear volume in ball-on-disk(L) wear test and  $\sigma_{max}/\sigma_y$

나타내었다. UHMWPE에 비해 XUMPE의  $\sigma_{max}/\sigma_y$ 가 감소하였으며 DCP와 TAC의 함량이 증가할수록 그 감소 폭이 더 커짐을 보여, 마모부피가 감소하는 경향과 잘 일치함을 알 수 있었다. 마모부피를  $\sigma_{max}/\sigma_y$ 에 대해 도시하여 Fig. 4에 나타내었는데 최소제곱선에 대한 상관계수가 0.889로 비교적 직선적인 비례관계를 보였다.

Ball-on-disk(H) 마모시험에서 가해지는 접촉응력을 위와 같은 방법으로 계산하면 시편에 따라 차이는 있지만 가장 큰 경우 항복강도의 3.38배까지에 해당하는 크기를 갖는다. 이 시험조건에서도 위에 언급한 마모자국에 의한 최대접촉응력의 완화가 있지만 이를 감안한다 하더라도 접촉응력은 pin-on-disk 시험에서와는 달리 인장강도보다 큰 값을 가질 것으로 생각되었다. 따라서 이 조건에서의 마모는 짧은 시간 내에 변형이 축적되어 파괴가 진행되는 것으로 판단되었다. Table 2의 항복강도와 인장강도를 비교해보면 UHMWPE에 비해 XUMPE, 특히 DCP와 TAC의 함량이 증가할수록 변형경화(strain hardening)가 크게 발생하지 않아 인장강도/항복강도의 비가 낮으며 인장강도 자체도 낮기 때문에 파괴에 대한 저항이 적은 것으로 생각되었다.

마모시험 중 측정된 마찰계수는 pin-on-disk 마모시험의 경우는 시험시간의 경과에 상관없이 0.1에서 0.15 사이의 낮은 수준으로 유지된 반면 ball-on-disk(H)의 경우에는 마모의 발생과 상관관계가 있는 것으로 관찰되었다. Fig. 5에 보는 바와 같이 상대적으로 적은 마모부피의 증가를 보인 X050은 마찰계수가 소량 증가하였지만 다른 시편들은 시간이 경과함에 따라 마찰계수가 급격히 증가하였다. 특히 마모부피가 가장 큰 X202는 짧은 시간 내에 마찰계수가 0.3의 높은 값에 도달한 후 이 값을 계속 유지하는 양상을 보였다. 이러한 마찰계수의 증가는 XUMPE의 표면이 마모에 의해 손상을 받아 표면이 거칠어지기

때문으로 생각되며 마찰계수가 증가하기 시작하는 시간이 마모가 크게 발생하기 시작하는 시간으로 생각되었다. 또한 마찰계수의 증가는 표면층에 가해지는 전단응력을 증가시키므로 마모를 더 가속화시킬 것으로 예상되었다. Fig. 6에 UHMWPE와 XUMPE의 마모자국의 표면사진을 나타내었는데 마모입자가 발생한 자국들이 관찰되며 기계적 성질이 낮아 마모부피가 큰 시편들의 표면거칠기가 크게 증가했음을 알 수 있다.

Pin-on-disk와 ball-on-disk 시험을 비교해 보면 변형의 정도, 즉 파괴가 일어나는가의 여부에 따라 두 시험의 마모거동이 서로 다르게 나타남을 알 수 있었다. 따라서 ball-on-disk 시험을 작은 하중과 회전수에서 시행하면 pin-on-disk 시험과 같이 파괴 이전의 마모거동을 보일 것으로 예상하여, 수직하중이 5.28 N이고 회전수가 1만 회인 ball-on-disk(L) 마모시험을 시행하였다. 시험 결과 마모부피는 DCP와 TAC의 함량이 증가함에 따라 감소하는 pin-on-disk 마모시험의 결과와 동일한 경향을 보였다. 이 시험의 마모부피를 위에서 제안한  $\sigma_{max}/\sigma_c$ 에 대하여 도시하여 Fig. 7에 나타내었는데 상관계수가 0.973으로 높은 상관관계를 보였다. 이 시험과정에서 측정된 마찰계수는 pin-on-disk 시험과 마찬가지로 0.1의 값을 유지하였다.

이전의 연구들에서도 고분자의 기계적 성질과 내마모성의 상관관계를 밝히고자 하는 노력들이 있었다. 폴리에틸렌의 내마모성은 탄성률, 항복강도, 인장강도와 비례하는 것으로 보고 한 예가 있었으나[17], 많은 경우에 적용될 수 없었으며[18] 본 연구에서도 상반된 결과를 보였다. 이는 접촉응력을 고려하지 않고는 하나의 기계적 성질이 내마모성과 상관관계를 갖는 인자가 되기 어려운데 기인하는 것으로 보인다. 고분자의 마모에 대해 가장 폭넓게 수용되는 상관관계로 마모속도는 인장강도와 파단신장률의 곱인 인장파괴에너지(tensile rupture energy)에 반비례한다는 실험적 관계를 들 수 있다[18,19]. 그러나 이 상관관계도 적용되지 않는 여러 예가 발견되고 있는데, 폴리에틸렌의 분자량이 증가함에 따라 인장파괴에너지는 감소하지만 내마모성은 향상되는 결과나[20], Aramid 섬유나 Spectra 섬유로 보강된 UHMWPE가 취성파괴를 보일 정도로 인장파괴에너지가 감소함에도 불구하고 내마모성은 향상된 예가 그것이다[21,22]. 이 상관관계는 비교적 거친 금속 면에 의해 발생하는 절단 연삭 마모와 잘 맞는 것으로 보이며, 본 연구의 pin-on-disk와 ball-on-disk(L) 시험에서는 가교에 의해 인장강도와 파단신장률이 모두 감소하여 인장파괴에너지가 감소하나 내마모성은 증가하였는데, 이것은 금속의  $R_a$ 가  $0.03\mu\text{m}$ 로 낮기 때문에 위의 관계가 성립되지 않은 것으로 생각되었다.

본 연구의 결과로부터 마모는 가한 수직하중보다는 실제 접촉응력을 고려해야 하며, 이 접촉응력의 크기에 따라 내마모성에 영향을 미치는 인자가 달라짐을 알 수 있었다. 특히 pin-on-disk나 ball-on-disk 형태의 마모시험에서 마모의 초기단계인 변형마모에 의한 마모부피는  $\sigma_{max}/\sigma_c$ 에 비례함을 알 수 있었는데 이를 초기의 내마모성을 결정하는 새로운 지수로 제안하고자 한

다. 물론 다양한 조건에서의 고분자의 마모현상을 모두 설명하는데는 아직 더 많은 연구가 필요하며, 특히 접촉응력과 접촉면에서의 변형을 보다 정량적으로 모사할 수 있는 유한요소법의 적용이 바람직한 것으로 생각된다.

## 결 론

가교제인 DCP의 함량이 증가할수록 XUMPE의 가교도가 증가하여 젤 함량은 증가하고 녹는점, 결정화온도, 결정화도, 기계적 성질이 감소하였다. 이러한 경향은 가교보조제인 TAC 첨가되어 가교효율이 보다 더 높아졌을 때 더 큰 감소를 보였다. 기계적 성질의 감소에도 불구하고 XUMPE는 접촉응력이 인장강도를 넘지 않는 조건에서의 pin-on-disk와 ball-on-disk(L) 마모시험에서 향상된 내마모성을 보였으며 마모부피는 Hertz 이론으로 계산한 최대접촉응력과 항복강도의 비( $\sigma_{max}/\sigma_c$ )에 비례하는 상관관계를 나타내었다. 접촉응력이 인장강도보다 큰 ball-on-disk(H) 마모시험에서는 개질한 시편들이 오히려 더 큰 마모부피를 나타내었다. 이는 접촉응력이 클 때에는 항복강도가 낮고 변형경화가 적어 인장강도가 낮은 개질한 시편들에서 파괴가 빠르게 진행된 때문으로 생각되었다. 따라서 금속의 표면거칠기가 작고 파괴가 발생하지 않는 초기의 마모에서는  $\sigma_{max}/\sigma_c$ 가 내마모성을 예측할 수 있는 하나의 지수가 될 수 있을 것으로 생각되었다.

## 참 고 문 헌

1. H. A. McKellop, P. Campbell, S. H. Park, T. P. Schmalzried, P. Grigoris, H. C. Amstutz, A. Sarmiento, "The Origin of Submicron Polyethylene Wear debris in Total Hip Arthroplasty", Clin Orthop Rel Res, No. 311, pp. 3-20, 1995
2. D. L. Wise, D. J. Trantolo, D. E. Altobelli, M. J. Yaszemski, J. D. Gresser, E. R. Schwartz, Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering Part B: Applications, New York, Marcel Dekker Inc., pp. 613-638, 1995
3. T. M. Wright, C. M. Rimnac, P. M. Faris, M. Bansal, "Analysis of Surface Damage in Retrieved Carbon Fiber-Reinforced and Plain Polyethylene Tibial Components from Posterior Stabilized Total Knee Replacements", J Bone Joint Surg, Vol. 70-A, No. 9, pp. 1312-1319, 1988
4. T. M. Wright, T. Fukubayashi, A. H. Burstein, "The Effect of Carbon Fiber Reinforcement on contact area, contact pressure, and time-dependent deformation in polyethylene tibial components", J Biomed Mater Res, Vol. 15, pp. 719-730, 1981

5. S. E. White, R. D. Paxson, M. G. Tanner, L. A. Whiteside, "Effects of Sterilization on Wear in Total Knee Arthroplasty", Clin Orthop Rel Res, No. 331, pp. 164-171, 1996
6. M. D. Ries, K. Weaver, R. M. Rose, J. Gunther, W. Sauer, N. Beals, "Fatigue Strength of Polyethylene After Sterilization by Gamma Irradiation or Ethylene Oxide", Clin Orthop Rel Res, No. 333, pp. 87-95, 1996
7. H. Oonishi, H. Ishimaru, A. Kato, "Effect of Cross-linkage by Gamma Radiation in Heavy Doses to Low Wear Polyethylene in Total Hip Prostheses", J Mater Sci Mater Med, Vol. 7, pp. 753-763, 1996
8. F. W. Shen, H. A. McKellop, R. Salovey, "Irradiation of Chemically Crosslinked Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene", J Polym Sci Polym Phys, Vol. 31, pp. 1063-1077, 1996
9. A. Rytel, "Copolymer of Higher Alkyl Methacrylates with Triallyl Cyanurate", J Appl Polym Sci, Vol. 57, pp. 863-870, 1995
10. M. A. Kennedy, A. J. Peacock, L. Mandelkern, "Tensile Properties of Crystalline Polymers: Linear Polyethylene", Macromolecules, Vol. 27, pp. 5297-5310, 1994
11. O. Darras, R. Seguela, "Tensile Yield of Polyethylene in Relation to Crystal Thickness", J Polym Sci Polym Phys, Vol. 31, pp. 759-766, 1993
12. J. de Boer, A. J. Pennings, "Crosslinking of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene in the Melt by means of 2, 5-dimethyl-2,5-bis(ter-butylidloxy)-3-hexyne: 2. Crystallization Behaviour and Mechanical Properties", Polymer, Vol. 23, pp. 1944-1952, 1982
13. A. Wang, C. Stark, J. H. Dumbleton, "Mechanistic and Morphological Origins of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Wear Debris in Total Joint Replacement Prostheses", Proc Instn Mech Engrs Vol. 210, pp. 141-155, 1996
14. G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor, Engineering Tribology, Amsterdam, Elsevier, pp. 349-352, 1993
15. K. Elbert, D. Bartel, T. Wright, "The Effect of Conformity on Stresses in Dome-Shaped Polyethylene Patellar Components", Clin Orthop Rel Res, No. 317, pp. 71-75, 1995
16. D. L. Wise, D. J. Trantolo, D. E. Altobelli, M. J. Yaszemski, J. D. Gresser, E. R. Schwartz, Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering Part B: Applications, New York, Marcel Dekker Inc., pp. 509-540, 1995
17. L. H. Lee, Advances in Polymer Friction and Wear, New York, Plenum, pp. 569-583, 1974
18. A. Wang, D. C. Sun, C. Stark, J. H. Dumbleton, "Wear Mechanism of UHMWPE in Total Joint Replacements", Wear, Vol. 181-183, pp. 241-249, 1995
19. J. K. Lankaster, "Abrasive Wear of Polymers", Wear, Vol. 14, pp. 223-239, 1969
20. R. M. Rose, W. R. Cimino, E. Ellis, A. N. Crugnola, "Exploratory Investigation on The Structure Dependence of The Wear Resistance of Polyethylene", Wear, Vol. 77, pp. 89-104, 1982
21. J. M. Hofst, K. J. R. Bergmans, J. de Bore, R. Wevers, A. J. Pennings, "Short Aramid-Fiber Reinforced Ultra-high Molecular Weight Polyethylene", Polym Bull, Vol. 36, pp. 213-220, 1996
22. J. M. Hofst, B. van Voorn, A. J. Pennings, "Mechanical and Tribological Properties of Short Discontinuous UHMWPE Fiber Reinforced UHMWPE", Polym Bull, Vol. 38, pp. 485-492, 1997