

감마선 조사에 의한 초고분자량 폴리에틸렌의 기계적 특성 변화

이종대*, 정선환[†], 최성대[†], 김현묵⁺⁺

(논문접수일 2008. 3. 13, 심사완료일 2008. 4. 1)

Effect of γ -ray Irradiation on Mechanical Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene

Jong-Dae Lee*, Seon-Hwan Cheong[†], Seong-Dae Choi[†], Hyun-Mook Kim⁺⁺

Abstract

Uniaxial tension and compression test were conducted on conventional and crosslinked ultra-high molecular polyethylene (UHMWPE) all prepared from the same lot of medical grade GUR 1050. The conventional materials were unirradiated and gamma irradiated with 25kGy~200kGy. Gamma irradiated processing was found to significantly impact the crystallinity, and hence the mechanical behavior, of the highly crosslinked UHMWPE. The crystallinity and radiation dose were key predictors of the uniaxial yielding, hardness, plastic flow, and failure properties of conventional and highly crosslinked UHMWPE. The correlation model from experiments would be the basic information to design the liner of artificial joint.

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

1. 서 론

초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE;ultra-high molecular weight polyethylene)은 1960년대부터 인공관절과 같은 정형외과 의료용구의 라이너로 사용되고 있으며⁽¹⁾, 최근에는 방사선과 열처리를 통해 가교결합(crosslink)을 달리하여 UHMWPE 라이너의 기계적 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다⁽²⁾. 감마선 조사는 UHMWPE 라이너를 제조하

는 핵심적인 예비공정으로 라이너에 요구되는 기계적, 물리적 특성이 만족할 수 있도록 조사량이 결정되어야 한다. UHMWPE는 감마선이 조사되는 동안 일어나는 재결정이나 가교결합에 의해 기계적인 특성이 변화되며, 이와 관련된 많은 연구문헌들이 발표되고 있다^(2,3). 기존의 연구자료에 의하면 인공고관절용 UHMWPE 라이너를 방사선 조사하면 마모저항이 향상되는 것으로 보고되고 있다⁽³⁾. 또한, 감마선 조사된 UHMWPE를 열처리하면 산화저항성을 개선되는 연구

* 경기공업대학 정밀기계과 (jongdae@kinst.ac.kr)
주소: 429-792 경기도 시흥시 정왕동 2121-3

+ 금오공과대학 기계공학부

++ (주)오티스바이오텍 인공관절연구소

결과도 보고되었다⁽⁴⁾.

그러나 인공관절에 사용되는 라이너에 적용되는 점탄성-점가소성 재료인 UHMWPE의 가교결합공정과 열처리공정에 대한 표준화된 상관관계 모델이 미흡하여 현장에서 적용하는데 어려움이 있어왔다. 가교결합과 기계적 특성과의 상관관계 모델이 규명되면 인장 또는 압축과 같은 기본적인 기계적 특성들뿐만 아니라 복잡한 하중 조건에 따른 물리적인 연관성과 기계적 특성을 예측하는 것이 가능할 것이다. 즉, 인공관절의 특성에 따른 라이너를 제조하는데 있어 상관관계 모델을 활용하여 설계하고자 하는 기계적 특성을 갖는 UHMWPE 라이너를 개발하는 것이 가능하게 된다. 더 나아가 유용한 상관관계 모델을 활용하여 UHMWPE의 피로나 마모특성 등을 파악하는 기본 자료를 제공할 수 있게 된다.

따라서 본 연구에서는 일반적으로 인공관절 라이너의 제조에 사용되는 GUR1050 의료용 등급의 UHMWPE를 가교결합을 달리하기 위해 다양한 선량으로 갑마선을 조사하고, 각 조건에서의 기계적 특성을 관찰하기 위해 인장시험과 압축시험을 수행하였다. 이로부터 얻은 상관관계 모델은 다양한 하중조건에서 요구되는 인공관절 UHMWPE 라이너의 재료 모델링에 활용될 수 있는 기초자료가 될 것이다.

2. 관련이론

2.1 UHMWPE의 특성

폴리에틸렌(polyethylene)은 현재 일상생활에서 가장 많이 사용되고 있는 고분자 재료로써 1930년대 영국에서 최초로 개발된 이래 다양한 폴리머 제조법이 개발되면서 개별적인 특성을 갖는 폴리에틸렌들이 생산되어 공급되고 있다. 그 중에서도 UHMWPE는 분자량이 $5 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 이상인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE;high density polyethylene)보다 10~20 배인 긴 고분자 사슬로 구성되어 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 이상의 분자량을 갖는 폴리머로써 ASTM D 4020에서는 ‘데카하이드로나프탈렌용액 100ml에 0.05%의 농도로 함유되어 135°C 아래에서 상대점도가 2.3내지 그 이상의 값을 갖는 선형 폴리에틸렌’이라 정의하고 있다.

UHMWPE는 세계적으로 미국의 Himont社와 Hoechst Cealnese社, 일본의 Ashai社 및 독일의 Hoechst社에서 생산 공급되고 있으며 국내에서도 석유화학업체에서 공급 및 수요량이 증가하고 있는 추세이다. UHMWPE는 에틸렌 단량체의 순도가 parts/billon 정도의 매우 높은 것을 사용하여 Zigger-Nattar 촉매에서 저압법으로 HDPE와 유사한 선형직쇄의 분자구조를 가지며 식용염과 같은 입자 크기의 흰

색 분말형상으로 생산된다. 이 때 폴리머반응용기는 묶음(batch)형이나 연속형 모두 가능하고 폴리머시스템은 대부분 슬러리(slurry)상 폴리머이나 용액상 및 벌크(bulk) 폴리머도 선택 될 수 있다. 이렇게 생산된 UHMWPE는 다음과 같은 요구물성을 갖는 완제품 제조에 사용된다⁽⁵⁾.

- 낮은 마찰효율
- 우수한 생체 적합성
- 높은 마모 저항성
- 우수한 화학적 저항성
- 주변환경에 따른 응력 집중에 대한 저항성
- 넓은 온도범위를 가지는 치수적인 안정성
- 틈새에 대한 충격강도가 높음
- 높은 응력비율에서의 에너지 흡수성이 높음
- 저온 및 고온에서의 높은 내충격성
- 전자선에 대한 강한 저항성
- 좋은 자기윤활성

이러한 특성을 갖는 UHMWPE는 앞서 언급한 바와 같이 많은 응용 분야를 갖는다. 이중 UHMWPE는 인공관절의 라이너로서 가장 많이 활용되고 있는 합성고분자 재료로서 Fig. 1과 같이 인공고관절, 무릎관절 외에도 발목, 어깨, 손목 등 하중지지표면용으로 상당한 양이 사용되고 있다. 의료용 용도로써 고분자재료의 활용은 1962년 저마찰 arthropathy의 개념이 소개되면서부터 이루어져 왔고, UHMWPE는 지난 40여 년간 인공관절이식에 적용되면서 상당한 성과를 거두어 왔으며 현재도 이러한 용도로는 가장 흔히 활용되고 있는 고분자 소재인데 이는 UHMWPE가 지니고 있는 연탄성, 내부식성, 생체적합성 그리고 금속표면과 articulation 할 경우 화학적, 물리적 성질들이 인공관절로서의 요구특성을 자지하고 있기 때문인 것으로 알려져 있다. 인공관절 소재로써 UHMWPE의 가치는 높게 평가되고 있지만 가장 중요한 단점으로서 마모에 의해 생성되는 마이크로 크기 이하의

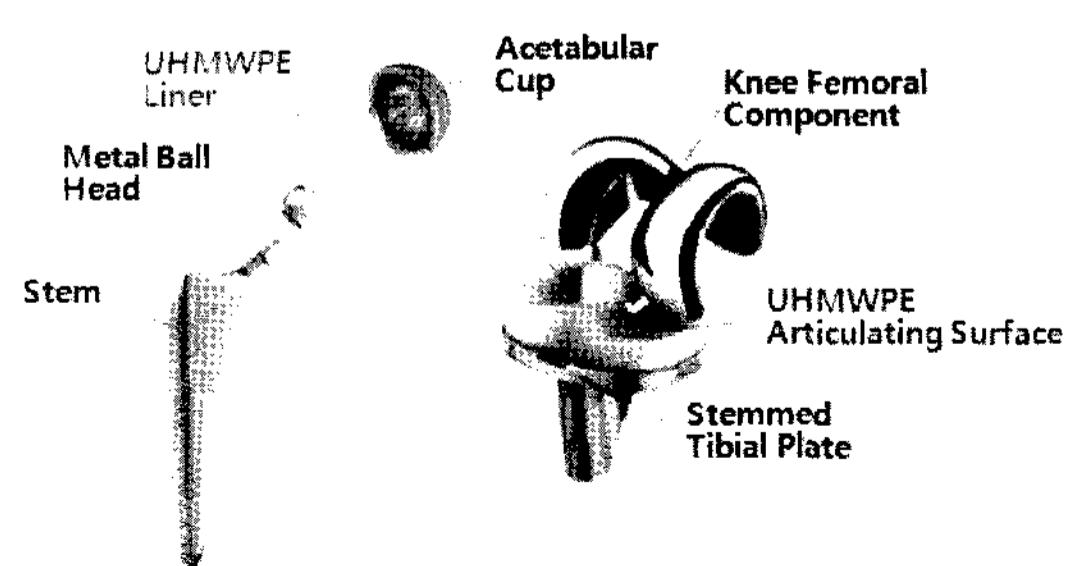


Fig. 1 UHMWPE liner in the artificial hip and knee joint

UHMWPE들의 입자들에 의해 나타나는 인공관절 주위의 조직과 foreign body reaction의 문제점을 들 수 있다. 이로 인해 발생되는 인공관절 이식후의 기능저하 그리고 합병증은 잘 알려져 있으며, 또한 장시간 사용에 따른 크리프 거동으로 인해 인공관절의 기하학적 형태변화 그리고 이에 따라 인공관절에 걸리는 하중의 이동은 정적 및 동적 피로균열을 유도하는데 역할을 하는 것으로 제시되었다. 이러한 문제점들을 극복하고 UHMWPE의 수명과 기능을 향상시키는데 일반적으로 제시되었던 방법은 다음과 같다. 가공시 UHMWPE 입자간의 용접향상 및 산화방지를 위한 가공온도, 압력상승, 사슬경화를 통한 물성향상(마모입자의 형성과 밀접한 관계를 이루고 있는 것으로 알려져 있는 소성변형감소 및 경도, 탄성률, 인장, 크리프, 피로특성 향상), 최적 설계를 통한 인공관절의 기하학적 형태설계 등이다. 특히, 이중 방사선을 이용한 사슬경화 방법과 충전 또는 강화제를 이용한 UHMWPE 인공관절의 경우 인장강도, 탄성률, 내크리프성 등 소성변형을 자연시킬 수 있는 물성은 크게 향상되었지만, 탄성률 향상에 따른 접촉응력 증가 그리고 불규칙한 articulation 표면의 형성은 오히려 마모거동을 증가시키는 효과를 나타낸 것으로 보고되고 있다⁽⁵⁾.

2.2 UHMWPE 가교결합의 원리

인공관절에 사용되고 있는 UHMWPE 일정한 방사선에 노출될 경우 화학적, 물리적 특성에 큰 변화를 나타낸다. 과거와 비교하여 폴리에틸렌 원자재 자체의 개선, 최종 폴리에틸렌 라이너 형상의 새로운 제조 기술의 개발, 멸균처리 방법에 따른 기계적 물성변화 분석 등을 통하여 많은 발전이 이루어져왔다. 그러나 과거 감마선 멸균처리 된 폴리에틸렌은 지속적으로 산화되어 마멸에 큰 영향을 준다. 감마선 조사에 의한 멸균방법은 짧은 시간에 다량으로 멸균할 수 있다는 이점이 있으나, 폴리에틸렌의 분자간 결합을 끊고 free radical을 생성시키며 free radical들이 주위의 산소와 결합하여 산화(oxidation)를 일으킨다. 산화작용은 감마선 조사 이후 시간이 지남에 따라 점점 더 진행된다. 또한 감마선 조사는 molecular chain의 가교(crosslinking) 정도를 증가시킨다. 그러나 산화정도가 심화되어 폴리에틸렌의 가교정도가 감소하며 미세구조 변화에 의하여 기계적 물성지도 변화된다. 특히 연신율(elongation)이 떨어지고 부스러지기 쉬운 성질을 가지게 되어 마멸 저항성이 저하된다는 보고가 있고, 한편 이와는 반대로 감마선 조사가 폴리에틸렌의 마멸 저항성을 향상시킨다는 보고도 있다⁽¹⁰⁾. 따라서 이들 서로 상반되는 결과를 올바로 해결하기 위해서는 감마선 조사에 의한

폴리에틸렌 미세구조 변화와 기계적 특성과의 관계에 대한 연구가 필요하다.

폴리머의 가교는 화학적인 공유결합에 2개의 연결 또는 더 많은 분자의 고리들로써 정의된다. 분자 부피는 무한대까지 이론적으로 증가되며 오랜 시간 동안의 가교는 무한한 분자의 부피를 가지고 갈라지게 된다. 가교는 화학적 또는 방사화학에 의해 도달할 수 있다⁽⁶⁾. 화학적 가교는 폴리머공정으로 이루어지거나 또는 인접한 폴리머의 고리를 사이에 화학적 결합의 형성으로 이루어진다.

폴리에틸렌은 하이드로카본에틸렌(C_2H_4)의 결합체이다. 분자들은 수소원자들에 의해 둘러싸여져 카본의 긴 연결로 구성되고, 일반적으로 1,750,000g/mol을 넘는 분자량을 가지는 폴리에틸렌 폴리머로 구분되고 있다. 인공관절의 라이너를 위한 재료로는 일반적으로 3~6,000,000의 분자량이 요구된다. 분자량이 증가함에 따라 낮은 마찰효율과 우수한 마모 저항성을 포함하는 기계적인 특성들이 향상되었다.

감마선이 조사되어진 폴리에틸렌은 Fig. 2와 같이 분자간의 고리를 끊거나 free radical을 형성하는 2가지 재반응이 일어난다. 분자연결고리의 끊어짐은 기계적 성질을 저하시키고, 마모율을 증가시키게 된다. 가교결합은 교질화 상태에서 모든 원자들이 연결되어졌을 때 분자량을 증가시킨다. 이와 같은 재료의 안정성은 마모율을 줄이지만, 너무 많은 가교들은 재료를 더욱 취화되게 한다.

감마선 조사는 화학적 결합들을 끊을 수 있는 충분한 에너지를 가지고 있다. 초고분자폴리에틸렌의 조사는 Fig. 3과 같이 C-C와 C-H 결합을 절단시킨다. 마이크로래디컬은 매우 낮은 움직임을 갖고 마이크로래디컬은 C-C결합을 반환시켜 서로간에 재결합을 종종 일으킨다. 반면에 H는 매우 작고 폴리머의 질량안에서 이동할 수 있다^(8,9).

비닐과 비닐의 이중결합은 위에서 보여주는 것과 같이 조사하는 동안 형성되어진 마이크로래디컬을 가지고 재반응할 수 있다. 분자량 안에서 증가되어 Y-crosslink와 가지 뻗기

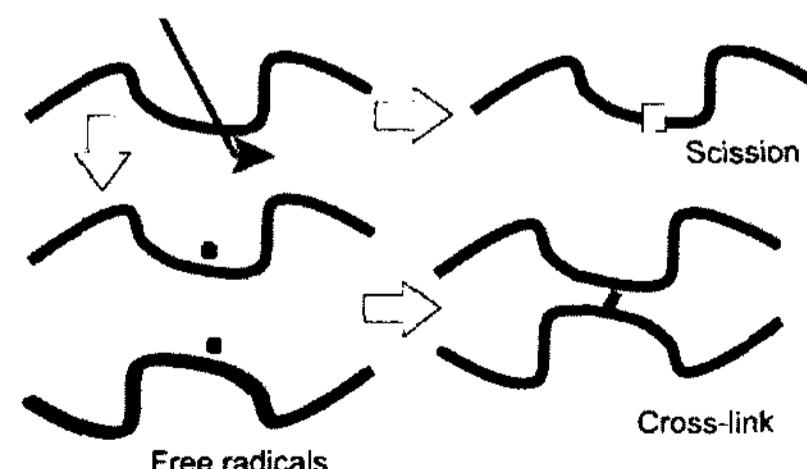


Fig. 2 Morphological changes of UHMWPE by gamma irradiation⁽⁶⁾

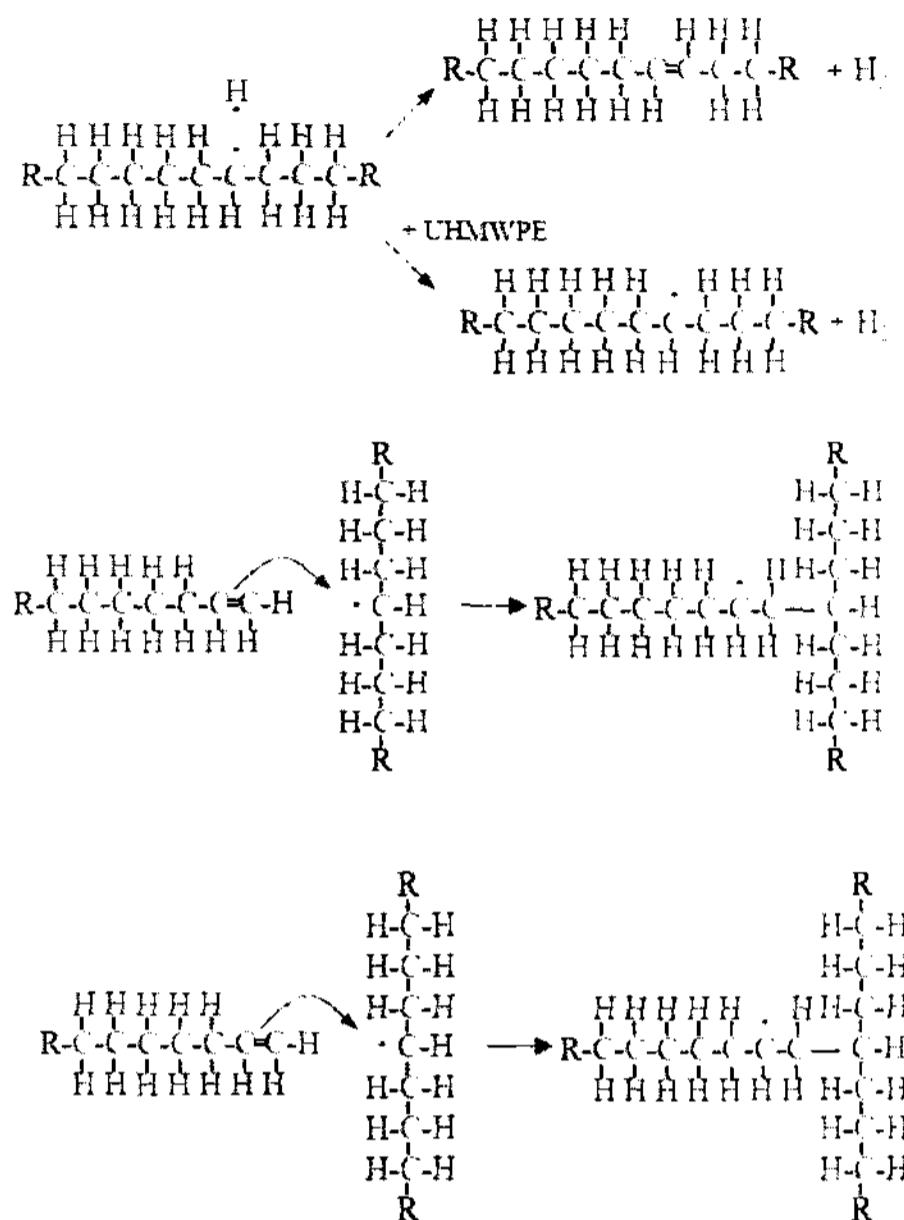


Fig. 3 Chemical mechanism of radical formation during irradiation⁽⁷⁾

의 형성으로 나타난다. Y-crosslink 입체구조의 방해는 초고분자폴리에틸렌에서 끝단의 비닐을 위해 오로지 관찰되어진다. 이것은 초고분자폴리에틸렌이 고체 상태였을 때, 전자빔 조사 또는 감마선 조사 뿐만 아니라 감마선 조사에서 가교결합 재반응이 지배적으로 일어난다는 것이다⁽⁹⁾.

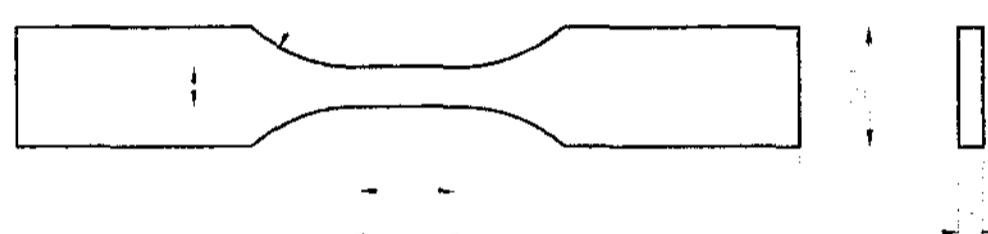
3. 실험방법 및 조건

3.1 시료 및 시험편

실험에 사용된 UHMWPE는 영국의 Orthoplastics社에서 Extruded Rod형태로 제조된 의료용 등급의 GUR1050으로 기본적인 물성은 Table 1과 같다. 감마선의 조사선량에 따른 기계적 물성변화를 평가하기 위해 Virgin재료를 Fig. 4와 같이 인장시험편과 압축시험편으로 기계가공한 후 200kGy까지 25kGy의 단계로 감마선 조사하였다. 사용된 감마선의 선원은 Co-60으로 (주)소야그린텍의 감마선조사센터에서 조사되었다(Fig. 5 참조). Co-60에서 조사되는 방사선은 전자파 에너지로서 태양광선, 마이크로 웨이브, X선과 같은 종류의 방사선으로 강력한 투과력을 이용하여 제품내부의 유해한 미생물이나 해충을 멸균하는데 이용되고 있다.

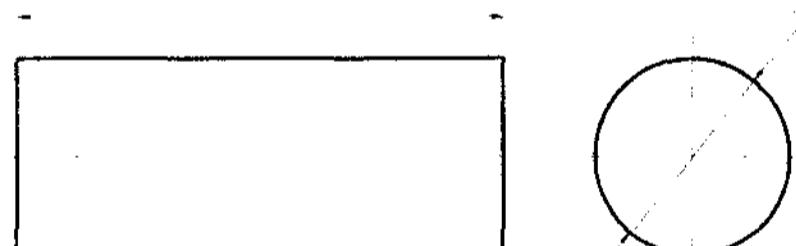
Table 1 Material properties of GUR1050

Property	Units	Value
Density	kg/m ³	930
Ash	mg/kg	75
Particle Count<300μm	Number	0
Light Patch<300μm	Number	0
Izod Impact Strength	kJ/m ²	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±0.03mm
 L. length of narrow section = 9.53±0.08mm
 W0. width of overall = 9.53±3.18mm
 L0. length of overall = 63.5mm(no max.)
 G. gage length = 7.62±0.02mm
 D. distance between grips = 25.4±5mm
 R. radius of fillet = 12.7±0.08mm
 T. thickness of the specimen = 2mm

(a) uniaxial tensile test



(b) uniaxial compression test

Fig. 4 Dimension and shape of specimens



Fig. 5 Co-60 irradiation tote facility(Soyagreentech Co., Ltd)

3.2 인장시험방법

인장시험은 ASTM D 638-02의 절차에 따라 변위속도를 30mm/min으로 하였으며, 시험온도는 22°C, 습도는 50%이다. 실험에 사용된 장비는 Fig. 6과 같이 Instron社의 8801이 이용되었다. 시험은 각각의 감마선 조사 조건에서 5회 수행하고 평균하여 인장강도와 연신율을 측정하였다.

3.3 압축시험방법

압축시험은 KS M ISO 3816의 절차에 따라 수행되었다. 시험장비는 인장시험과 동일한 장비를 사용하였으며 압축시험을 위한 모듈이 Fig. 7과 같이 장착되었다. 변위속도는 9mm/min이고 최대하중은 7.5kN이다. 시험온도는 22°C,

습도는 50%이며 각각의 감마선 조사선량 조건에서 5회 수행되었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 UHMWPE의 인장특성

Fig. 8은 감마선 조사선량 변화에 따른 UHMWPE의 응력-변형률 곡선이다. 총 9개의 조사량 조건에 대하여 시험을 수행하였으며 Fig. 9는 시험용 인장시험편과 인장시험 후의 시험편 형상이다. 도식적으로 선도안에 모두 표현하는데 한 계가 있어 virgin과 50kGy, 100kGy, 150kGy, 200kGy를 비교하여 나타내었다. virgin과 비교하여 50kGy의 조사선량에서 가장 높은 인장응력과 변형률을 나타냈으며, 조사 선량이 100kGy 이상에서는 인장응력과 변형률이 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 파단되기 전까지의 소성영역에서는 조

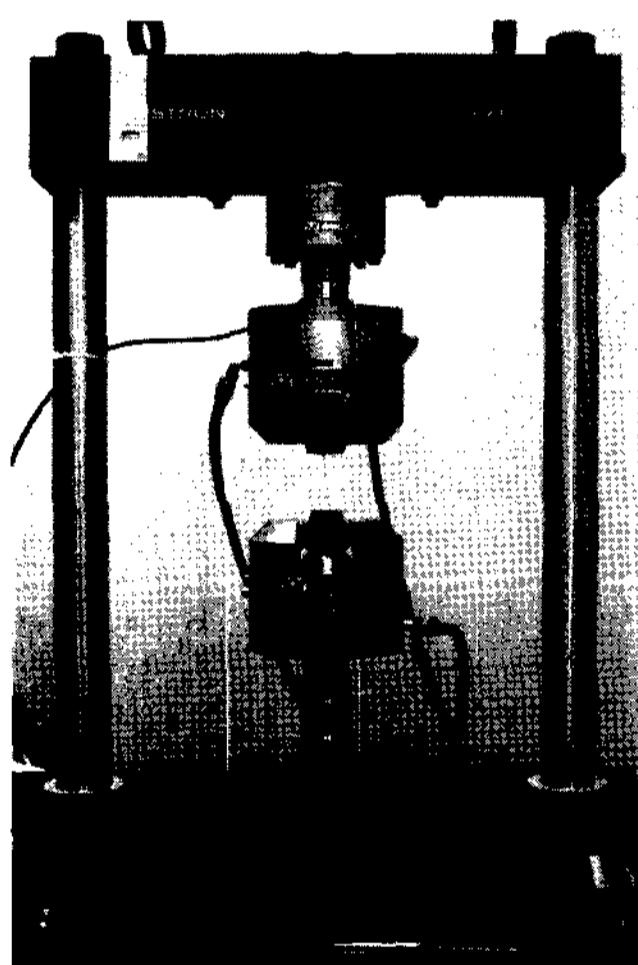


Fig. 6 Uniaxial tensile testing machine and set-up

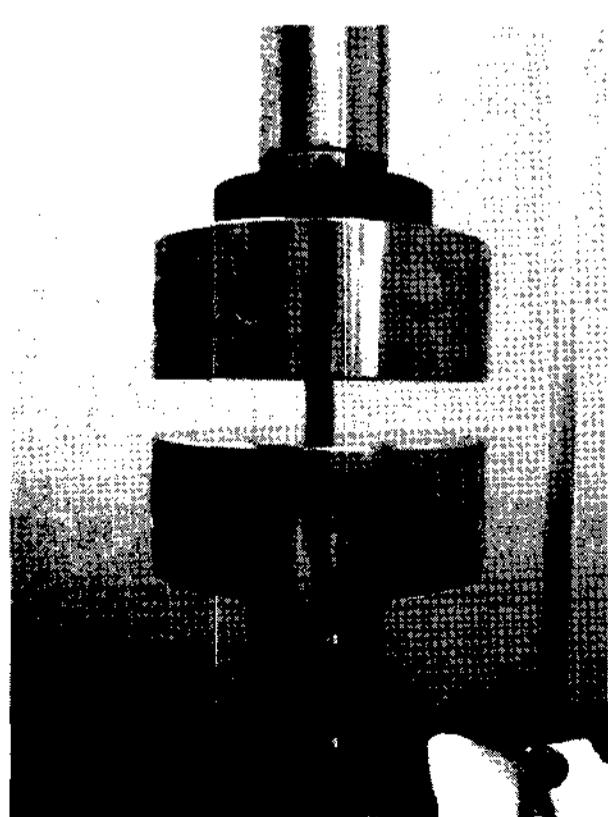


Fig. 7 Uniaxial compression testing set-up

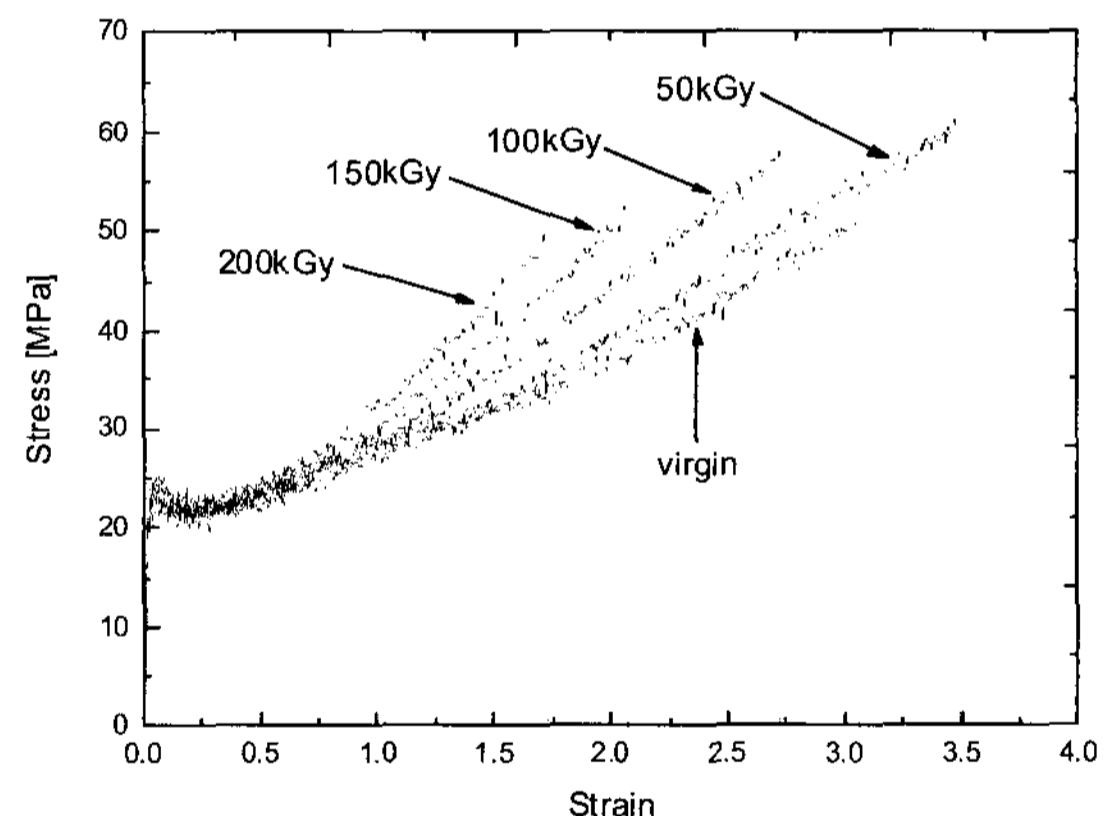


Fig. 8 Representative experimental uniaxial tension data for the five UHMWPE materials

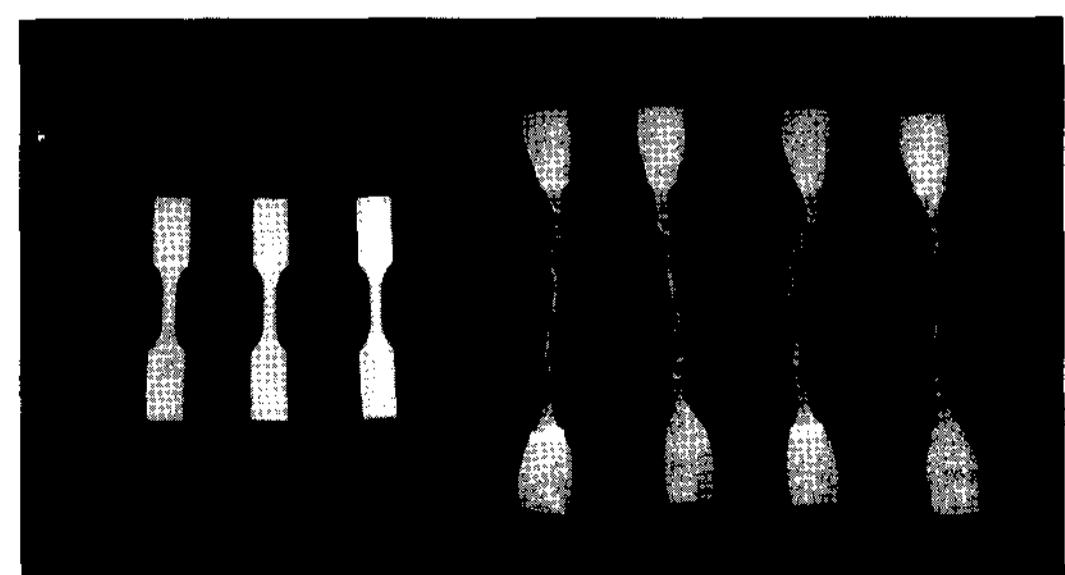


Fig. 9 Tensile test specimen, before and after testing

사선량이 높은 시료가 virgin 보다 큰 응력을 보였다.

Fig. 10은 감마선 조사선량의 변화에 따른 인장강도의 변화를 나타낸다. 그림에서와 같이 50kGy의 조사선량에서 가장 높은 인장강도를 갖으며, 그 이상의 조사선량에서는 반대로 인장강도가 감소하는 경향을 보였다. 인장강도의 변화는 UHMWPE의 crystallinity와 밀접한 관계가 있으며 감마선의 조사선량에 따라 crystallinity가 증가되는 것으로 알려져 있다⁽¹⁰⁾. 50kGy 이상에서 인장강도가 감소되는 원인을 보다 정확하게 규명하기 위해서는 미세조직에 대한 분석을 통해 재료학적 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 11은 감마선 조사선량에 따른 연신율의 변화를 보여주고 있다. 50kGy의 조사선량까지는 연신율이 증가하다가 반대로 감소하는 경향을 보였다. 100kGy 이상에서는 virgin

보다도 연신율이 낮게 나타났다.

감마선 조사선량에 따른 UHMWPE의 인장특성을 실험적으로 분석한 결과 UHMWPE에 감마선을 조사하면 소성 영역에서의 강도는 증가되지만 인장강도와 연신율은 50kGy 이 가장 우수한 것으로 나타났고 100kGy 이상에서는 급격하게 감소됨을 알 수 있었다. 따라서 설계하고자 하는 재료의 물성을 고려하여 감마선의 조사선량을 달리해야 한다.

4.2 UHMWPE의 압축특성

Fig. 12는 감마선의 조사선량에 따른 압축 응력-변형률 선도이며 Fig. 13은 압축시험 후 변형된 시험편의 형상이다. Fig. 12에서와 같이 조사선량이 증가할수록 변형률이 감소하지만 소성영역에서의 압축강도는 virgin보다 높은 것으로 나타났다. Fig. 14는 감마선 조사선량 변화에 따른 압축 변형률을 보여준다. Fig. 12에서와 같이 비록 소성영역에서 조사선량이 높을수록 압축강도가 높게 나타났지만 결과적으로 동일한 압축하중에서의 변형률은 조사선량이 증가함에 따라

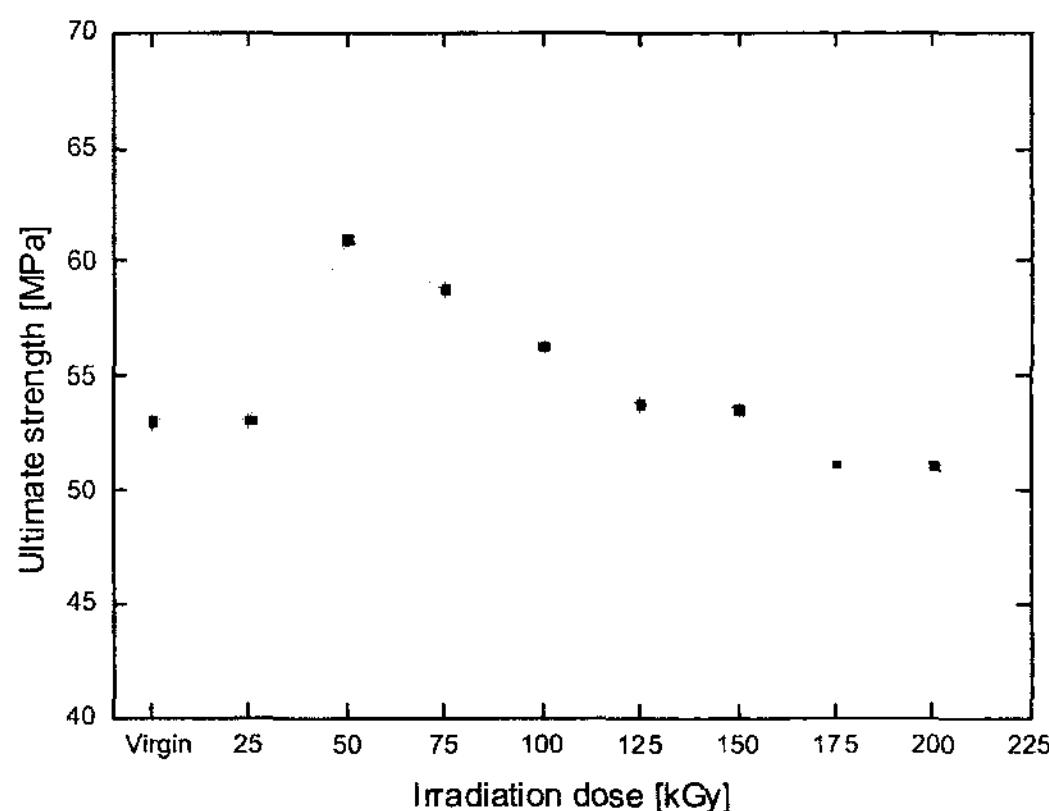


Fig. 10 Effect of gamma irradiation dose on ultimate strength

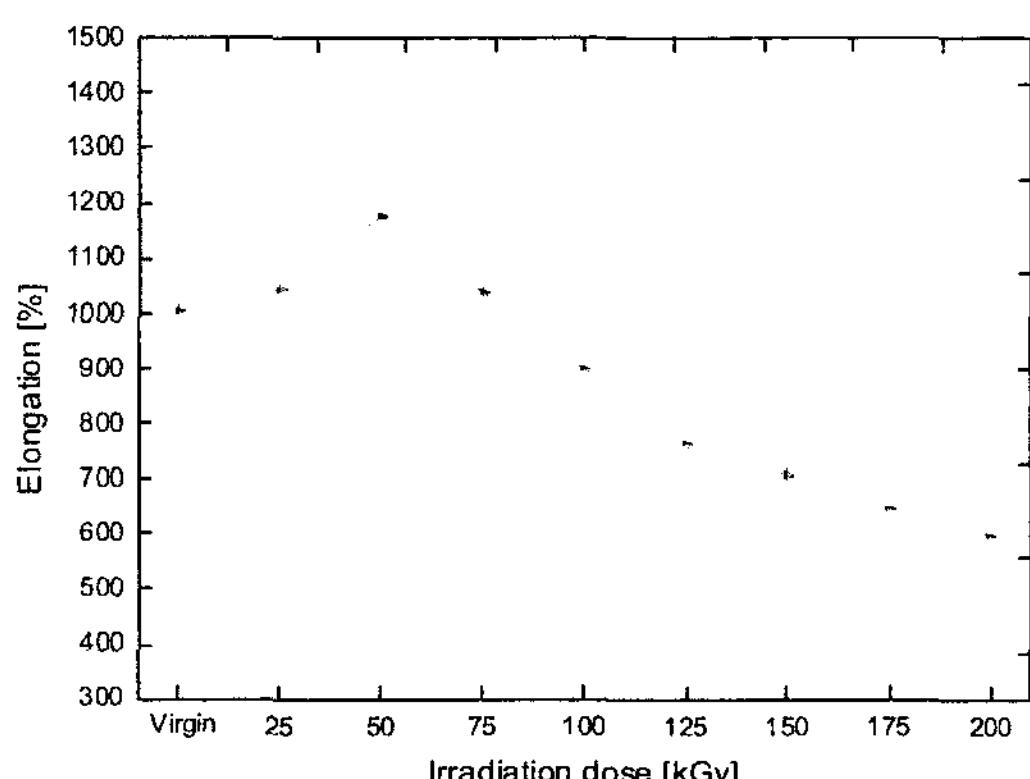


Fig. 11 Effect of gamma irradiation dose on elongation

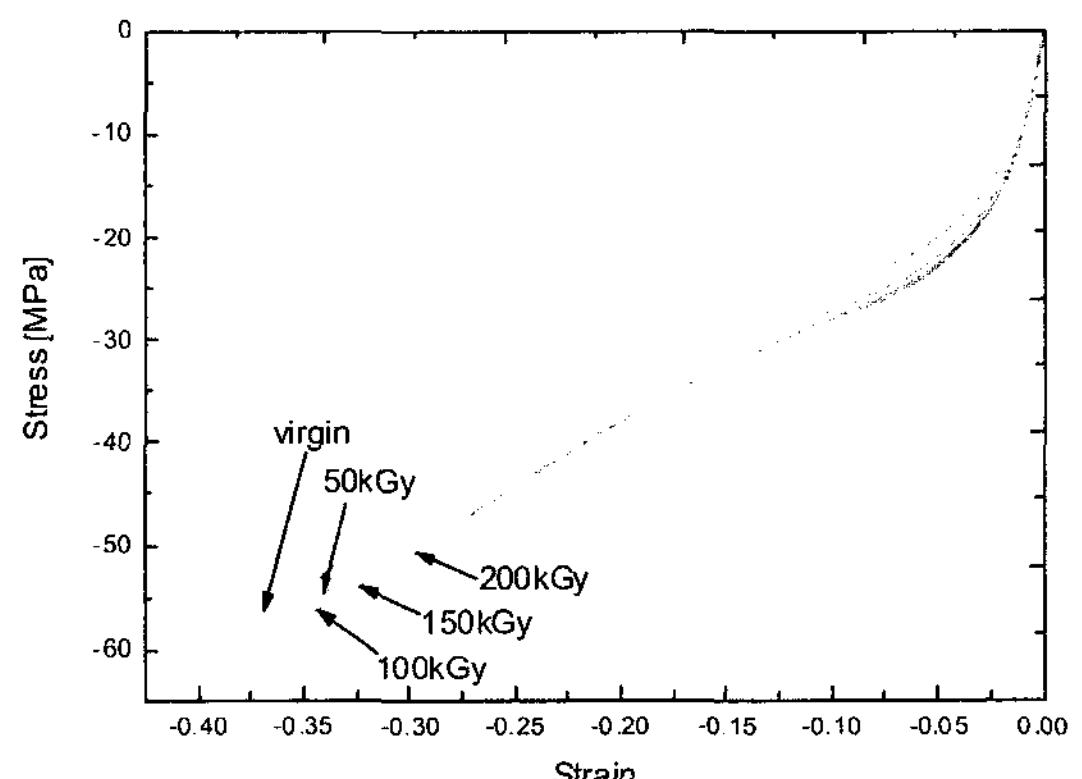


Fig. 12 Representative experimental uniaxial compression data for the five UHMWPE materials

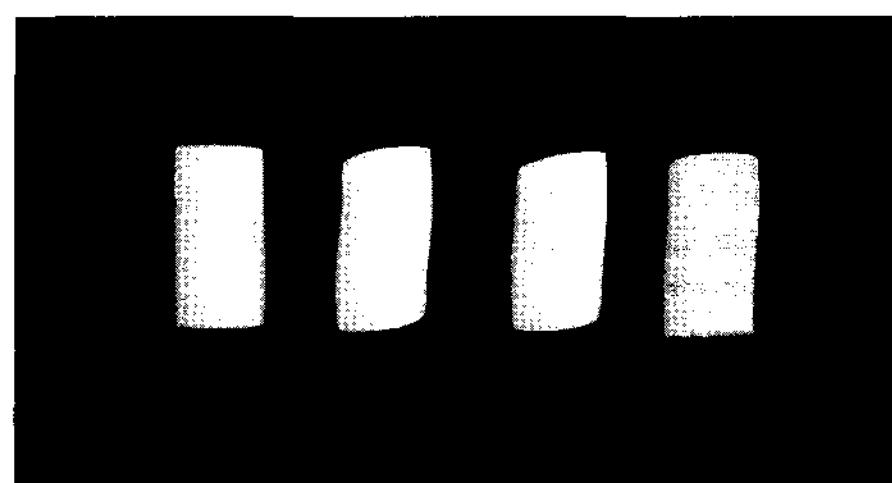


Fig. 13 Compression test specimen, deforming after testing

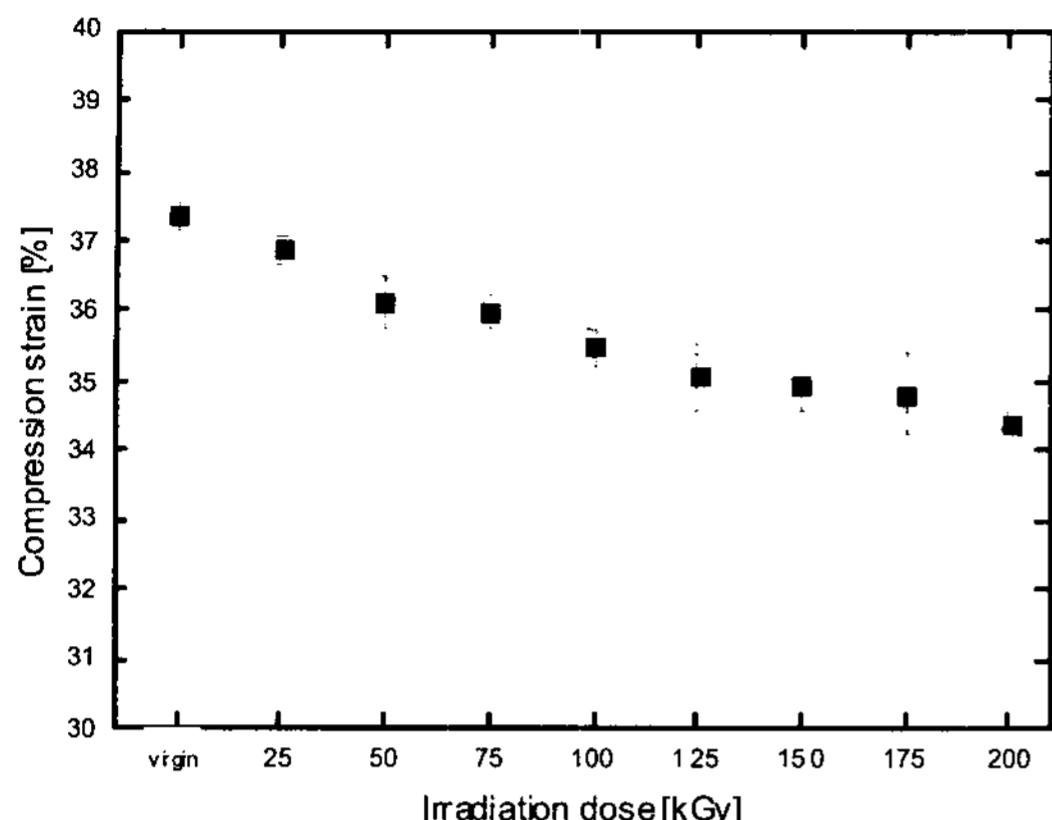


Fig. 14 Effect of gamma irradiation dose on compression strain rate

감소하는 경향을 나타냈다.

인장시험과 압축시험의 결과를 종합적으로 분석하면 조사선량이 증가할수록 소성영역에서의 강도는 virgin에 비해 높게 나타났으나 연신율과 압축변형률은 감소하는 경향을 보였다. 즉 UHMWPE는 연성이 줄어들고 소성영역에서의 강성은 향상됨을 알 수 있다. 이러한 원인은 감마선 조사로 인하여 UHMWPE에 가교결합 반응이 일어나고 이로 인한 crystallinity 변화와 free radical의 발생으로 인한 것으로 사료된다.

5. 결 론

인공관절의 라이너로 사용되는 UHMWPE의 감마선 조사선량에 따른 기계적 특성의 변화를 고찰하기 위해 인장시험과 압축시험을 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) 감마선 조사선량을 증가할수록 기계적 특성이 좋아지는 것은 아니며, 50kGy의 감마선량에서 가장 높은 인장강도와 연신율을 나타냈다.
- (2) 감마선 조사선량이 증가되면 소성영역에서의 인장응력과 압축응력은 향상되었으나 연신율은 감소하는 경향을 나타냈다.
- (3) 기계적 특성 변화에 대한 원인을 정확하게 분석하기 위해서는 미세구조 분석을 통하여 crystallinity와 free radical에 대한 관찰과 기계적 특성과의 상관관계를 규명할 필요가 있다고 판단된다.

향후 감마선 조사 후에 수행되는 열처리를 수행하여 UHMWPE 가교결합의 영향과 미세조직 분석에 대한 연구를 수행하고 다각적으로 기계적 특성 변화를 고찰하여 인공관절 UHMWPE 라이너를 위한 재료 모델링의 기초자료를 제시하고자 한다.

참 고 문 헌

- (1) Kurtz, S. M., Muratoglu, O. K., Evans, M., and 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) Kurtz, S. M., Villarraga, M. L., Herr, M. P., Bergstrom, J. S., Rimnac, C. M., and Edidin, A. A., 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) Muratoglu, O. K. and Kurtz, S. M., 2002, *Hip replacement: current trends and controversies*, Marcel Dekker, New York.
- (4) McKellop, H., Shen, F. W., Lu, B., Campbell, P., and Salovey, R., 1999, "Development of an extremely wear-resistant ultra-high molecular weight polyethylene for total hip replacements," *J. Orthop. Res.*, Vol. 17, pp. 157~167.
- (5) Lee, S. M., 2004, "Study on the microstructure and physical property changes of ultra-high molecular weight polyethylene(UHMWPE) by electron beam Irradiation," Paper of Master Degree, Han Nam Univ., Republic of Korea, pp. 1~2.
- (6) SULZERORTHOEU, n.d., viewed 1 May 2008, <www.sulzerorthoeu.ch/technology/research/news>.
- (7) Jacobson, K., 2002, *Cross-linked ultra-high molecular weight polyethylene*, Swedish Corrosion Institute, Sweden.
- (8) Ivanov, V. S., 1992, *Radiation chemistry of polymers*, VSP Utrecht, Netherlands.
- (9) Clegg, D. and Collyer, A., 1991, *Irradiation affects on polymers*, Elsevier Applied Science, New York.
- (10) Kurtz, S. M., 2004, *The UHMWPE handbook*, Elsevier Academic Press, New York.