

## 초고분자량 폴리에틸렌의 산화, 가교, 마멸과의 상관관계

이권용 · 김석영\* · 김신윤\*\*

대구대학교 자동차 · 산업 · 기계공학부, \*영남대학교 금속 및 재료공학부,  
\*\*경북대학교 정형외과교실

### Correlation of oxidation, Crosslinking, and Wear of UHMWPE

Kwon-Yong Lee, Sukyoung Kim\*, and Shin-Yoon Kim\*\*

School of Automotive, Industrial, and Mechanical Engineering, Taegu University

\*School of Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University

\*\*Department of Orthopedic Surgery, Kyungpook National University

**Abstract** – The effect of post-irradiation shelf-aging time on the wear of UHMWPE was investigated, and wear results were correlated with the time-dependent microstructural changes of polyethylene after gamma irradiation sterilization. The levels of oxidation and crosslinking in the shelf-aged acetabular liners were examined by FTIR and hot xylene extraction, respectively, and uni-directional repeat pass sliding wear tests were conducted by using a pin-on-disc wear tester. Gamma irradiation sterilization in the air environment caused an increase of oxidation, crosslinking, and wear resistance. With aging, however, oxidation progressed and decreased the level of crosslinking. This resulted in a decrease of wear resistance of UHMWPE that was accompanied with white bands and brittle cracking.

**Key words** – UHMWPE, gamma-irradiation sterilization, aging, oxidation, crosslinking, wear.

#### 1. 서 론

초고분자량 폴리에틸렌 (UHMWPE)은 인공 고관절 및 슬관절 치환술에서 베어링의 역할을 하는 라이너로 가장 널리 사용되고 있는 폴리머 생체재료이다. 시술이후 체내에 작용하는 하중에 의하여 점탄성 크리프 변형이 일어나며, 심할 경우 파괴, 균열, 전위(dislocation) 등이 발생된다. 위에 언급한 기계적 변형 및 파손이외에 초고분자량 폴리에틸렌과 연관된 가장 큰 문제점은 라이너 내면의 미끄럼접촉 또는 라이너와 metal back사이의 micromotion에 의해서 발생하는 마멸 입자들이다. 최근에 이들 폴리에틸렌 마멸 입자들이 인공관절 주변 골 조직의 osteolysis와 bone resorption 발생의 원인으로서는 stem이나 acetabulum component의 무균성 해리 (aseptic loosening)를 일으켜 결국 인공 관절의 수명을 제한하는 것으로 보고되었다 [1]. 따라서, 폴리에틸렌의 체내에서 발생하는 마멸현

상들을 분석하고 높은 기계적 마멸 저항성을 갖는 새로운 폴리에틸렌이나 대체재료의 개발을 위한 많은 노력들이 진행되고 있다.

과거와 비교하여 폴리에틸렌 원자재 자체의 개선, 최종 폴리에틸렌 라이너 형상의 새로운 제조 기술의 개발, 멸균처리 방법에 따른 기계적 물성치 변화 분석 등을 통하여 많은 발전이 이루어져왔다. 그러나, 과거 감마선 멸균처리 된 폴리에틸렌은 지속적으로 산화되어 마멸에 큰 영향을 끼친다는 사실이다. 이 감마선 조사에 의한 멸균방법은 짧은 시간에 대량으로 멸균할 수 있다는 이점이 있으나, 폴리에틸렌 분자간 결합을 끊고 free radicals을 생성시키며 이들 free radicals이 주위의 산소와 결합하여 산화 (oxidation)를 일으킨다. 산화작용은 감마선 조사 이후 시간이 지남에 따라 점점 더 진행된다[2].

또한, 감마선 조사는 molecular chain의 가교 (crosslinking) 정도를 증가시킨다. 그러나, 산화정도가 심화

됨에 따라 폴리에틸렌의 가교정도가 감소하며[3], 이러한 미세구조 변화에 의하여 기계적 물성치도 변화된다. 특히, 연신율 (elongation)이 떨어지고 부서지기 쉬운 성질을 가지게 되어 마멸 저항성이 저하된다는 보고가 있다[4-6]. 한편, 이와는 반대로 감마선 조사가 폴리에틸렌의 마멸 저항성을 향상시킨다는 보고도 있다[7,8]. 따라서, 이들 서로 상반되는 결과를 올바르게 해석하기 위해서는 감마선 조사에 의한 폴리에틸렌 미세구조 변화와 마멸과의 관계에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 감마선 조사 이후 aging 시간의 증가에 따른 지속적인 산화 (oxidation)와 가교 (cross-linking) 정도의 변화를 동일 시편에서 측정하고, 이러한 폴리에틸렌 미세구조의 변화가 초고분자량 폴리에틸렌의 마멸 저항성과 가지는 상관관계를 규명하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2-1. 시 편

감마선 멸균처리 이후 상온에서 선반에 보관되어 온 7개의 초고분자량 폴리에틸렌 비구컵을 시편으로 사용하였다. 각 시편 컵에 대한 여러 시험 시까지의 감마선 조사 이후 aging 기간이 Table 1에 정리되었다. 컵 #1은 4150HP resin으로, 컵 #2, #3, #4, #7은 415 resin으로, 컵 #6은 412 resin으로, 컵 #5는 1900 CM resin으로 제작되었다. 이들로부터 직경 10 mm 편을 각각 3개씩 편치하여 1개는 산화와 가교 정도를 측정하기 위하여 사용하고 2개는 마멸 시험용으로 사용하였다. 비교 분석용으로 감마선 조사되지 않은 초고분자량 폴리에틸렌 봉으로부터 편 (UI)을 제작하여 같은 종류의 시험을 실시하였다.

**Table 1. Post-irradiation aging time until each experiment for all acetabular liners**

Liner No.	Post-irradiation Aging Period	
	산화 / 가교 측정	마멸 시험
#1	2년 1월	1년 7월 / 1년 9월
#2	4년	2년 11월 / 3년 9월
#3	6년 4월	5년 3월 / 6년 1월
#4	7년 2월	6년 / 7년
#5	9년	8년 / 8년 10월
#6	9년 8월	9년 7월 / 9년 8월
#7	10년 7월	9년 6월 / 10년 6월

### 2-2. 산화 정도 (oxidation index) 결정

폴리에틸렌 비구컵에서 편치된 편의 오목한 표면에서부터 1 mm 깊이까지 100  $\mu$ m 두께로 microtome을 사용하여 film을 만들었다. 컵 #6과 #7의 경우, 너무 brittle하여 편을 편치하는 중에 표면 근처 약 2-3 mm 두께 부위가 쉽게 부서져서 얇은 film을 만드는 것이 불가능하였다. 따라서 이 두 비구컵의 결과는 brittle 영역 이후의 깊이에서 측정되었다.

폴리에틸렌의 산화 정도는 FTIR (Perkin-Elmer 1600)을 사용하여 각 film의 carbonyl band (1716  $\text{cm}^{-1}$ )의 peak intensity와 methylene/methyl band (1468  $\text{cm}^{-1}$ )의 peak intensity와의 상대비율을 oxidation index로 결정하였다[9].

### 2-3. 가교 정도(percent crosslinking) 결정

폴리에틸렌 시편의 가교 정도를 측정하기 위한 직접적인 방법이 없기 때문에 solvent extraction을 이용하여 insoluble content를 측정하고 이를 가교된 양으로 가정하였다[10]. 산화 정도 측정에 사용된 10개의 100  $\mu$ m film을 가로-세로 0.8 mm 크기로 잘라서 약 0.1 g의 sample로 준비하였다. 컵 #6과 #7의 경우, 산화 정도 측정에 사용된 10개의 film뿐 아니라 표면 2-3 mm brittle 영역에서도 0.1 g의 sample을 만들어 가교 정도를 측정하였다.

준비된 sample을 thimble내에 2중 유리섬유 층 사이에 넣고, soxhlet extractor로 140°C xylene으로 15분의 reflux time으로 총 6시간동안 녹여낸 후 100°C의 vacuum oven에서 건조시켜서, 추출과정 전과 후의 폴리에틸렌 sample의 무게 변화를 전자저울로 측정하였다. Xylene extraction을 통하여 sample내의 insoluble gel content를 전체 무게에 대한 퍼센트로 나타내어 가교 정도로 결정하였다[11].

### 2-4. 마멸 시험

Pin-on-Disk type의 마멸 시험이 폴리에틸렌 편과 회전하는 의료용 스테인레스 스틸 (316L, Ra=0.025  $\mu$ m) 원판의 상대 미끄럼운동 하에서 실시되었다(Fig 1). 모든 마멸시험은 윤활제로 1% sodium azide 용액을 섞은 소 혈청(adult bovine serum)을 사용하여 상온에서 실시하였으며, 4 MPa의 접촉 압력아래 120 rpm의 디스크 회전속도 (편 시편의 중앙에서의 선속도: 125 mm/s)로 실제 보행시의 조건에 가깝도록 실험조건을 부여하였다.

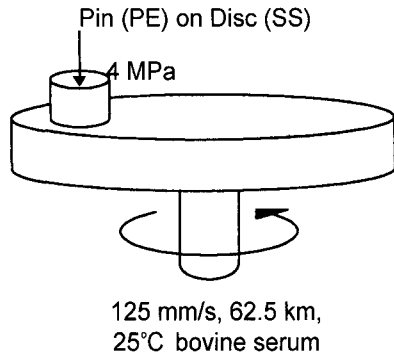


Fig. 1. Pin-on-disc wear testing apparatus.

모든 실험은 매 10 km 마다 정지하여 폴리에틸렌 시편의 무게변화를 전자저울 (Mettler Instrument Corp., 0.01 mg 정확도)로 측정하고 총 거리 62.5 km (일백만 보에 해당)까지 실시하였다. 핀 시편의 무게변화는 같은 조건의 소 혈청 내에서 수분 흡수에 의한 무게 증가분을 보정하여 실질 마멸량을 결정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 산화

감마선 멸균 처리된 모든 폴리에틸렌 비구컵은 감마선 조사되지 않은 폴리에틸렌 핀 시편보다 높은 산화 정도를 보였다(Fig. 2). Aging 시간이 비교적 짧은 컵 #1과 #2는 감마선 조사시의 산화 정도와 큰 차이를 보이지 않지만, aging 시간이 긴 (최소 5-6년

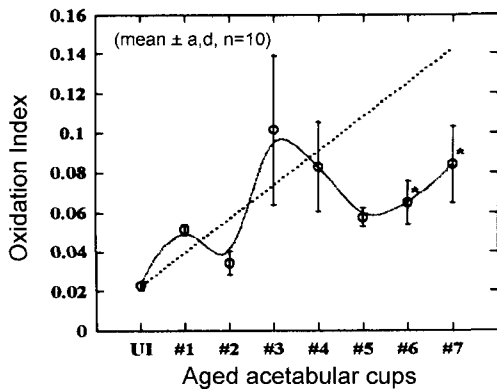


Fig. 2. Oxidation index for un-irradiated and gamma-irradiated aged specimens. The symbol, \*, indicates the lost of the first 2-3 mm layer due to the brittle fracture during punching and due to the fragmentation during preparing films.

이상) 나머지 컵들은 (컵 #5를 제외하고) 상대적으로 높은 산화 정도를 보이며, 오목한 표면으로부터 0.5-1 mm 깊이 근처에 white band를 포함하고 있으며 이 영역 주변에서 높은 산화 정도를 측정할 수 있었다. 이들 컵은 10개의 film에서 측정된 data의 편차가 매우 크나, 이는 표면에서부터 white band 영역을 포함하여 측정 깊이에 따라 산화 정도의 변화가 큰 것을 의미한다.

컵 #6과 #7의 경우, 전술한대로 이들 white band 영역이 매우 부서져 지기 쉬워서 얇은 film을 만들지 못하고 표면으로부터 2-3 mm 깊이의 산화 정도 측정을 하지 못하였으나, 이 이후 깊이의 산화 정도도 매우 높은 것으로 측정되었다. 그러나, 이들 컵의 표면에서 1 mm 깊이 근처의 산화 정도를 측정할 수 있었다면 다른 모든 컵보다 더 높은 산화 정도를 보였을 것으로 추정된다. Fig. 2의 점선은 이점을 고려하여 aging 시간의 증가에 따른 산화 정도의 심화를 추정한 것이다. 컵 #5의 낮은 산화 정도는 다른 종류 resin 인 1900 CM으로 제조된 라이너들이 10년 이상의 aging 기간 이후에도 낮은 산화 정도를 유지한다는 보고와 일치하는 결과이다[12].

#### 3-2. 가교

감마선 멸균처리는 감마선 조사되지 않은 폴리에틸렌의 가교 정도를 2배 가까이 증가시켰다. 그러나 감마선 멸균처리 후 aging 시간이 길어짐에 따라서 폴리에틸렌의 가교 정도가 점점 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 3). 산화 정도가 높은 컵 #3, #4, #6, #7

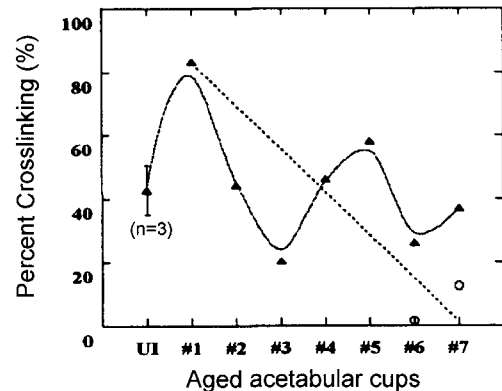


Fig. 3. The percent crosslinking for un-irradiated and gamma-irradiated aged specimens. The symbol, o, indicates the value of 2-3 mm layer of cup #6 and #7.

등의 가교 정도는 낮고, 산화정도가 상대적으로 낮은 컵 #1, #2, #5 등의 가교 정도는 높은 것으로 관찰되었다. 이는 산화와 가교가 서로 상반되는 경향이 있음을 보여준다.

특히, 컵 #6과 #7의 표면으로부터 2-3 mm 영역 (white band를 포함한 산화 정도가 높은 영역)에서 준비된 sample의 경우, 매우 낮은 가교 정도가 측정되었다. 이 결과는 감마선 조사로 높아졌던 가교 정도가 지속적인 산화작용으로 점차 미세구조의 변화와 함께 낮아지는 것으로 해석될 수 있다. 이는 체내에서 aging되어온 라이너를 대상으로 측정된 가교 정도의 변화와 일치하는 경향이다[3]. Fig. 3의 점선은 이러한 추세를 컵 #1과 #6, #7의 결과를 근거로 정성적으로 표시한 것이다.

3-3. 마멸

감마선 조사되지 않은 편 시편의 마멸 결과와 비교해서 컵 #1과 #2는 더 적은 마멸양을, 컵 #4와 #5는 비슷한 양을, 컵 #3, #6, #7은 훨씬 많은 마멸양을 보였다. 감마선 멸균처리 이후 4년 이내에는 마멸 저항성이 향상된 채로 유지되며 이는 산화가 일어났으나 가교 정도가 높은 수준을 유지하기 때문이며, 5-6년이 지난 이후에는 산화작용이 계속 진행되고 가교 정도가 현저하게 감소함으로 마멸 저항성이 떨어져서 마멸양이 증가한 것으로 해석된다. 반대로, 산화 정도가 낮고 높은 가교 정도를 지닌 컵 #5는 상대적으로 적은 마멸양을 보였다. 산화작용이 극심하여 white band 영역에서 쉽게 부스러질 정도의 상태에 있는 컵 #6과 #7은 지속적인 마멸양의 증가를

보였다.

종합적으로 볼 때 감마선 조사 이후 aging 기간이 길어짐에 따라 마멸양이 증가하는 것으로 관찰되었다. Fig. 4의 점선은 이러한 마멸양의 변화 추세를 정성적으로 표시한 것이다.

3-4. 산화, 가교, 마멸 상관관계

감마선 멸균처리는 폴리에틸렌에 산화를 일으키고 이러한 산화 작용이 마멸 저항성에 좋게 혹은 나쁘게 영향을 미친다고 단정짓기에는 무리가 있다. 실제로 보고된 data에도 상반되는 결과들이 있다. 이것은 감마선 조사의 강도, 시간, 환경, 온도, 마멸 시험 방법 등 그 요인은 매우 복잡적이다. 그러나, 감마선 조사시에 산화뿐 아니라 가교 정도도 동시에 증가하고 높은 가교 정도의 폴리에틸렌이 높은 마멸 저항성을 갖는다는 보고들이 타당성을 얻고 있는 실정이다[13,14]. 따라서, 감마선 멸균 이후 폴리에틸렌의 마멸 저항성이 향상되는 보고가 더 큰 신뢰를 받는다고 할 수 있다.

그러나, 감마선 조사이후 장시간이 지나 산화 정도가 심화되면 마멸 저항성이 낮아진다는 보고들에 대해서는 해석이 분명치 않았다. 오히려 X-ray film 분석에 의하면, 대퇴골두용 금속 head가 폴리에틸렌 컵으로 침투해 들어간 깊이가 시간이 경과함에 따라 작아지는 것을 마멸 저항성이 증가하는 것으로 해석했다. 본 연구의 결과에 의하면 산화가 지속됨에 따라 일정기간 (약 5-6년)이 지나면 감마선 조사로 인해 증가됐던 가교 정도가 감마선 조사 이전 수준으로 떨어지고 그 감소하는 추세는 산화 정도가 증가하는 정도보다도 더 급속하게 (정성적으로) 감소하는 경향으로 관찰되었다. 이 과정이 진행되는 동안 폴리에틸렌은 매우 brittle하게 변하고 white band 영역에서는 부스러지고 쉽게 균열이 발생하는 등, 본래의 폴리에틸렌 물성치와는 판이하게 다른 현상이 관찰되었다. 이러한 기계적 물성치의 변화는 인공 관절 재치환시술 시에 폴리에틸렌 라이너 표면에서 관찰되는 연삭마멸, 피로마멸, 박리마멸현상 등 임상에서 발생하는 마멸과정을 설명하는데 매우 도움이 된다.

Aging에 의한 산화와 가교간에는 서로 반대의 변화 성향이 확인되었고, 가교 정도 감소에 따라서 마멸양이 증가하는 결과도 얻었다. 따라서, 인공관절 폴리에틸렌 라이너의 마멸양을 줄이고 수명을 연장

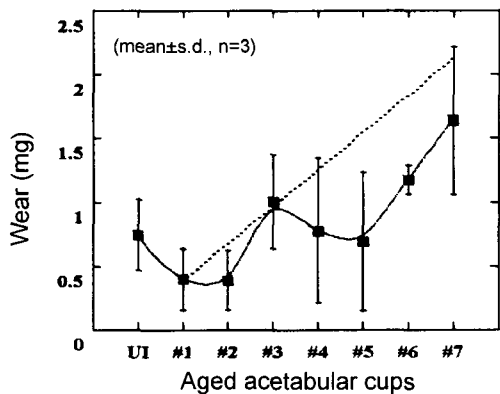


Fig. 4. The mean wear of un-irradiated and gamma-irradiated aged specimens.

하기 위해서는 산화를 억제하고 동시에 가교 정도를 증가시키는 방법의 개발이 필요하다. 산화를 피하는 대체 멸균방법으로 진공, 불활성 가스 (nitrogen, argon), EtO 가스를 활용하기도 하지만 감마선 멸균법에 비해서 비용이 많이 들고 잔류 가스의 독성이 문제되고 있다. 한편, 감마선 멸균처리 이후 후처리과정을 통하여 가교 정도를 증가시키는 방법[13]이 있으나 멸균 및 후처리 이후 단시간에 대한 마멸 저항성 향상은 보고되었으나 aging 이후 효과에 대해서는 아직 미지수이다. 최근에는 전자빔 조사와 용해를 통하여 높은 가교 정도를 지닌 새로운 형태의 폴리에틸렌이 개발되었고[14] 놀라운 마멸 저항성을 지닌 것으로 보고되고 있으나 멸균처리 과정중의 free radical과 EtO 가스 멸균의 단점을 그대로 지니고 있다.

따라서 산화, 특히 aging에 의한 산화정도의 심화를 최대한 억제하고 장기간 높은 가교 정도를 유지시킬 수 있는 새로운 멸균처리법의 개발이 절실히 요구된다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 인공관절 라이너로 사용되는 초고분자량 폴리에틸렌이 감마선 멸균처리 이후 aging에 의해서 미세구조의 변화로 인한 산화, 가교, 마멸간의 상관관계가 다음과 같이 규명되었다.

(1) 산화 정도는 시간이 경과함에 따라 심화되었고, aging된 폴리에틸렌의 가교 정도는 점진적으로 감소하였다.

(2) 서로 반대의 변화 추세를 보이는 산화와 가교는 폴리에틸렌의 마멸 저항성 변화에 경쟁적으로 영향을 미친다. 즉, 산화 정도가 높으면 가교 정도가 낮고 마모 저항성이 낮다. 반면에 산화 정도가 낮으면 가교 정도가 높고 마모 저항성이 높다.

(3) 산화가 심해지면 폴리에틸렌에 white band가 관찰되고 brittle하여 균열이 많이 생기고 부스러지기 쉬움으로 관절운동하의 응력 상태에서 마멸입자 생성과 이후 마멸양 증가에 주도적 역할을 한다.

#### 후 기

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었습니다.

#### 참고문헌

- Harris, W. H., "The problem is osteolysis," *Clin. Orthop.*, **Vol. 311**, pp. 46-53, 1995.
- Premnath, V., Harris, W. H., Jasty, M., and Merrill, E. W., "Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: an analysis of the oxidation problem," *Bio-materials*, **Vol. 17**, pp. 1741-1753, 1996.
- Eyerer, P. and Ke, Y. C., "Property changes of UHMW polyethylene hip cup endoprostheses during implantation," *J. Biomed. Mater. Res.*, **Vol. 18**, pp. 1137-1151, 1984.
- Sutula, L. C., Collier, J. P., Saum, K. A., Currier, B. H., Currier, J. H., Sanford, W. M., Mayor, M. B., Wooding, R. E., Sperling, D. K., William, I. R., Kasprzak, D. J., and Surprenant, V. A., "The Otto Aufranc Award, Impact of gamma sterilization on clinical performance of polyethylene in the hip," *Clin. Orthop.*, **Vol. 319**, pp. 28-40, 1995.
- Nusbaum, H. J. and Rose, R. M., "The effects of radiation sterilization on the properties of ultrahigh molecular weight polyethylene," *J. Biomed. Mater. Res.*, **Vol. 13**, pp. 557-576, 1979.
- Birkinshaw, C., Buggy, M., and Daly, S., "The effect of gamma radiation on the physical structure and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, **Vol. 38**, pp. 1967-1973, 1989.
- Oonishi, H., Takayama, Y., and Tsuji, E., "Improvement of polyethylene by irradiation in artificial joints," *Radiat. Phys. Chem.*, **Vol. 39**, pp. 495-504, 1992.
- Lee, K.-Y., Lee, S. C., Lee, K. H., "Effect of gamma-irradiation sterilization on the creep and wear of ultra-high molecular weight polyethylene," *J. KSTLE*, **Vol. 14**, No. 4, pp. 1-6, 1998.
- Lee, K.-Y., Pienkowski, D., Jacob, R. J., Hamilton, D. M., Schroeder, D., and Higgins, J., "The fate of shelf-aged polyethylene acetabular liners," *Trans. SFB*, pp. 495, 1998.
- ASTM: D 2765-95, "Standard test methods for determination of gel content and swell ratio of cross-linked ethylene plastics," *Annual Book of ASTM Standards*, **Vol 08.02**, pp. 111-117, 1995.
- Patel, A., Lee, K.-Y., Hamilton, D. M., Higgins, J., Schroeder, D., and Pienkowski, D., "Shelf-life effects on crosslinking of UHMWPE," *Trans. ORS*, pp. 93, 1997.
- Gsell, R. and Lin, S., "Improved resistance to oxidative degradation of 1900H net-shape compression molded components," *Trans. SFB*, pp. 123, 1998.
- Essner, A., Polineni, V. K., Schmidig, G., Wang, A., Stark, C., and Dumbleton, J. H., "Long term wear

- simulation of stabilized UHMWPE acetabular cups,” *Trans. ORS*, pp. 784, 1997.
14. Jasty, M., Bragdon, C. R., O'Connor, D. O., Muratoglu, O. K., Premnath, V., Merrill, E., and Harris, W. H., “Marked improvement in the wear resistance of a new form of UHMWPE in a physiologic hip simulator,” *Trans. ORS*, pp. 785, 1997.