

표면개질된 초고분자량 폴리에틸렌 분말의 표면과 화학적 특성 및 이를 함유하는 상온 경화용 폴리(메틸 메타크릴레이트) 뼈 시멘트의 기계적 특성

I. 메틸 메타크릴레이트/자일렌 함량에 따른 초고분자량 폴리에틸렌의 표면 개질 효과

양대혁 · 윤관희 · 김순희 · 이종문* · 강길선†

전북대학교 유기신물질공학과, *전북대학교 고분자·나노공학과

(2003년 10월 23일 접수, 2004년 1월 12일 채택)

Surface and Chemical Properties of Surface-modified UHMWPE Powder and Mechanical Properties of Self Curing PMMA Bone Cement Containing UHMWPE Powder I. Effect of MMA/Xylene Contents on Surface Modification of UHMWPE

Dae Hyeok Yang, Goan Hee Yoon, Soon Hee Kim, John M. Rhee*, and Gilson Khang†

Department of Advanced Organic Materials Engineering, Chonbuk National University,

664-14, Dukjin Ku, Jeonju 561-756, Korea

*Department of Polymer · Nano Engineering, Chonbuk National University,

664-14, Dukjin Ku, Jeonju 561-756, Korea

†e-mail : gskhang@chonbuk.ac.kr

(Received October 23, 2003; accepted January 12, 2004)

초록 : 초고분자량 폴리에틸렌은 우수한 기계적 특성과 생체 적합성으로 인해 생체 재료 분야에서 널리 이용되어 왔다. 그러나, 다른 생체 고분자 재료와의 접착 시, 초고분자량 폴리에틸렌 분말의 표면 불활성으로 인해 접착력이 현저히 감소한다. 본 연구에서는 초고분자량 폴리에틸렌 분말을 첨가함으로써 상온 경화형 폴리(메틸 메타크릴레이트) 뼈 시멘트의 기계적 특성 및 열적 특성을 향상시키기 위해 메틸 메타크릴레이트와 자일렌의 혼합 용액으로 초고분자량 폴리에틸렌 분말의 표면 개질을 시도하였다. 개질 후, 표면 처리된 초고분자량 폴리에틸렌 분말은 적외선 분광기, 주사전자 현미경, 인장압축 시험기, 및 디지털 온도계로 특성을 결정하였다. 메틸 메타크릴레이트와 자일렌의 함량을 달리하여 표면 개질된 초고분자량 폴리에틸렌 분말을 함유한 폴리(메틸 메타크릴레이트) 뼈 시멘트의 기계적 특성을 측정해 본 결과, 메틸 메타크릴레이트/자일렌을 1 : 1 (부피 비율)로 표면 개질한 초고분자량 폴리에틸렌 분말을 첨가시킨 새로운 폴리(메틸 메타크릴레이트) 뼈 시멘트의 기계적 강도가 최대였으며, 중합 열은 103 °C에서 58~73 °C로 감소함을 확인하였다. 또한, 초고분자량 폴리에틸렌 분말의 표면 개질방법의 메카니즘을 제안하였다.

ABSTRACT : It has been widely used ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) for the biomaterials due to its excellent mechanical properties and biocompatibility. In the case of blend of UHMWPE with another polymeric biomaterials, however, UHMWPE might have low blend compatibility due to surface inertness. In this study, in order to improve the mechanical properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA) bone cement by means of the impregnation of UHMWPE powder, we developed the novel surface modification method by the mixture of methyl methacrylate (MMA) and xylene. We investigated the variation of composition of MMA/xylene. It was confirmed by the analysis of Fourier transform infrared-attenuated total reflectance, scanning electron microscope, universal transverse mercator, and digital thermometer. The maximum mechanical strength of surface modified UHMWPE powder impregnated PMMA bone cement compound was observed the ratio of 1 : 1 (v/v%) MMA/xylene. Also its curing temperature decreased from 103 °C to 58~73 °C. The mechanism of surface modification of UHMWPE powder by the mixture of MMA/xylene has been proposed.

Keywords : PMMA bone cement, UHMWPE, xylene, surface modification.

1. 서론

상온경화용 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 뼈 시멘트는 인체내 인공 삽입물을 고정시키기 위하여 정형외과 및 치과 영역에서 널리 사용되고 있다. 이들의 단점은 중합시 중합열에 의한 열적 피사가 발생하고, 미반응 단량체에 의한 화학적 피사와 중합중 시멘트 수축이 발생하는 등 여러 가지 문제점을 안고 있다. 따라서, 많은 연구자들이 이러한 문제점을 개선하기 위해 유리 섬유나 카본 섬유와의 복합재료화와 특히 잘게 간 카본 섬유를 저압 플라즈마 표면 개질 방법을 이용 접착 기질과의 접착력을 증가시켜 피로강도를 향상시켰다. 또한, 뼈 성장을 촉진시키기 위해 뼈 시멘트에 트리칼슘 포스페이트 (tricalcium phosphate)를 첨가하였고, 새로운 뼈 시멘트로서 PMMA-SiO₂ 혼합 물질 첨가 등의 방법을 이용하여 여러 문제점들을 해결하려고 시도하였다. 또 다른 방법으로 초고분자량 폴리에틸렌 (UHMWPE)을 첨가함으로써 기계적 물성을 향상시키려 시도를 하였다.¹⁻¹³

UHMWPE는 인체에 해가 없고, 내마모성이 뛰어나며, 기계적 강도가 뛰어난 대표적 삽입물로서 UHMWPE 인공 고관절의 인공 관절구에 이용되고 있다. 그러나, 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트에 UHMWPE를 복합재료화시킬 때 UHMWPE 표면의 불활성은 두 재료간의 접착력을 감소시키기 때문에 이를 보완하여야 한다. 본 연구에서는 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트에 UHMWPE 분말을 첨가할 때 두 재료간의 접착력을 증가시키기 위하여 기계적·화학적 물성을 향상시킬 수 있도록 UHMWPE 분말의 표면을 개질시키는 데 초점을 두었다.¹⁴⁻¹⁷

UHMWPE의 표면을 개질하는 방법은 물리적 방법으로는 사포나 미세한 연마기로 표면을 연마하여 개질하며, 광학적 방법으로는 플라즈마 처리, UV 조사, 코로나 방전 처리 및 전자선 조사¹⁸⁻²⁰ 그리고, 화학적개질 방법으로는 단량체의 그래프트화를 위해서 산화제로서 황산, 질산 등의 처리가 대표적이다. 따라서, 전보에서는 PMMA 뼈시멘트와 UHMWPE 인공 관절구 표면의 접착력을 강화시키기 위하여 UHMWPE 표면 개질 수행을 실시하였다.²¹

UHMWPE 분말은 분자량이 3000000 g/mol 이상으로 분자량이 매우 높기 때문에, 본 연구에서 이들 전 연구를 바탕으로²¹ UHMWPE 분말을 자일렌을 전달체로 하여 메틸 메타크릴레이트 (MMA)로 표면 처리를 수행하여 UHMWPE 표면에 MMA의 화학적 결합을 유도하였다. 또, 한편으로는 MMA와 자일렌이 고온에서 UHMWPE 분말의 표면을 팽윤 및 분말 섬유 사이의 벌어짐 현상을 일

으켜 표면의 형태를 변화시킴으로써 다른 물질과 보다 쉽게 물리적인 결합을 할 수 있도록 도와주는 매개체 역할을 한다.

본 연구의 목적으로 MMA/자일렌으로 표면 개질한 UHMWPE 분말과 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트의 접착력 향상과 인체내 세포의 열적 피사를 발생시키는 고온의 중합 열을 감소시키기 위해 다음과 같은 결과를 살펴보았다.

- (1) MMA/자일렌을 이용한 UHMWPE 분말의 표면에서 전 처리 전·후의 표면 특성을 관찰하였다.
- (2) MMA가 벤조일퍼옥사이드 (benzoyl peroxide, BPO)의 자유 라디칼 개시 반응을 통해 UHMWPE 분말의 표면에 전 도포되는 과정을 분석하였다.
- (3) 상온 경화용 PMMA 뼈 시멘트와 MMA/자일렌 전 처리한 UHMWPE 분말을 첨가한 새로운 뼈 시멘트의 기계적 강도를 비교·분석하였다.
- (4) MMA/자일렌 전 처리한 UHMWPE 분말을 함유하는 상온 경화용 PMMA 뼈 시멘트의 최적 기계적 강도를 알아보기 위해 MMA/자일렌의 최적 혼합비를 살펴보았다.
- (5) MMA/자일렌 전 처리한 UHMWPE 분말을 함유하는 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트의 중합열을 측정하였다.
- (6) 기기 분석적으로 분석하여 MMA/자일렌 표면 처리한 UHMWPE 분말의 표면 처리 메커니즘을 알아보았다.

2. 실험

시약 및 재료. UHMWPE 분말은 Hostalen GUR 4113 (Ticona GmbH사, Germany)을 사용하였고, 반응 개시제인 BPO, 반응 억제제인 하이드로퀴논, 및 순수한 PMMA 분말은 Aldrich사 (Milwaukee, USA)를 사용하였으며, 단량체인 MMA와 유기용매인 자일렌은 각각 Junsei사 (Japan)와 Showa사 (Japan) 제품을 사용하였다. 또한, 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트는 Vertex[®] (Dentimex사, Netherlands)를 사용하였다. 그 이외 사용되는 모든 화학약품과 유기 용매는 HPLC 등급을 사용하였다.

실험 방법. MMA/자일렌의 UHMWPE 분말에 대한 표면 처리 효과와 이 분말을 첨가한 새로운 뼈 시멘트의 중합열 변화를 살펴보기 위하여 다음과 같은 두 가지 변수를 주어 실험하였다.

- (1) 함량이 일정한 50 mL 자일렌에 30, 40, 및 50 mL 함량으로 MMA를 혼합한 후 UHMWPE 분말을 전 도포 처리하였다.
- (2) 함량이 일정한 50 mL MMA 단량체에 10, 20, 30, 40, 및 50 mL 함량으로 자일렌을 혼합한 후 UHMWPE

분말을 첨가하여 전 도포 처리하였다.

(3) 1, 3, 5, 및 10% (무게비율)의 MMA 전 도포된 UHMWPE 분말을 첨가한 새로운 뼈 시멘트의 중합열을 측정하였다.

Table 1(a)와 1(b)는 MMA/자일렌 두 성분 함량을 변수로 한 실험 조건을 나타내었다.

표면 개질 공정. 본 연구에서는 UHMWPE 분말의 표면을 개질시키기 위해 다음과 같은 장치를 설치하였다. 먼저, 삼구 플라스크에 UHMWPE 분말과 MMA/자일렌 용액을 상온에서 혼합하여 3일 동안 지속적으로 교반을 실시함으로써 분말의 표면을 충분히 적신 후 일정한 함량의 UHMWPE 분말이 함유된 MMA/자일렌 혼합 용액에 순수한 PMMA 분말, BPO 및 하이드로퀴논을 적정 비율로 혼합하여 삼구 플라스크에 첨가 하루 동안 지속적으로 교반을 실시한 후 110~120 °C의 고온에서 MMA 라디칼 중합을 실시, UHMWPE 분말의 표면에 MMA를 전 도포시켰다. 반응이 끝난 후, UHMWPE 분말이 존재하는 MMA 중합체는 에탄올이 담긴 비이커에서 하루 동안 지속적으로 교반을 실시하여 미반응 MMA와 유기 용매인 자일렌을 제거하였으며, 40 °C, 1기압 진공 오븐

Table 1. List of Samples Prepared for Optimal MMA Precoating Process by Different (a) MMA and (b) Xylene Amount onto the Surface of UHMWPE Powders

(a)

samples	MMA contents (mL)	xylene (mL)	UHMWPE powder (g)	PMMA powder (g)	BPO (wt%)	hydroquinone (ppm)
A-1	30	50	0.25	0.15	0.5	90
B-1	40	50	0.25	0.15	0.5	90
C-1	50	50	0.25	0.15	0.5	90

(b)

samples	MMA monomer (mL)	xylene (mL)	UHMWPE powder (g)	PMMA powder (g)	BPO (wt%)	hydroquinone (ppm)
A-2	50	10	0.25	0.15	0.5	90
B-2	50	10	0.3	0.15	0.5	90
C-2	50	10	0.35	0.15	0.5	90
D-2	50	20	0.25	0.15	0.5	90
E-2	50	20	0.3	0.15	0.5	90
F-2	50	20	0.35	0.15	0.5	90
G-2	50	30	0.25	0.15	0.5	90
H-2	50	30	0.3	0.15	0.5	90
I-2	50	30	0.35	0.15	0.5	90
J-2	50	40	0.25	0.15	0.5	90
K-2	50	40	0.3	0.15	0.5	90
L-2	50	40	0.35	0.15	0.5	90
M-2	50	50	0.25	0.15	0.5	90
N-2	50	50	0.3	0.15	0.5	90
O-2	50	50	0.35	0.15	0.5	90

에서 하루 동안 건조시켰다.

주사전자 현미경 (SEM) 측정. MMA/자일렌으로 표면 개질한 후 UHMWPE 분말의 표면 형태와 MMA와 UHMWPE 분말의 결합 형태를 관찰하기 위하여 SEM (Hitachi, S-2250N, Japan) 분석기를 이용하였다. 측정 시 옆 분말의 간섭 효과로 인한 부정확한 분석을 방지하기 위해 양면 테이프를 붙인 금속판 위에 각 샘플의 분말을 뿌린 후 플라즈마 스터퍼 (Emscope, Model SC500K, UK)를 이용하여 아르곤 가스 상태 하에서 백금 코팅을 실시하였다.

적외선 분광기 (FTIR-ATR) 측정. MMA로 UHMWPE 분말의 표면에 전 도포한 후 화학적 조성의 변화를 측정하기 위해 FTIR-ATR (DigiLab FTS 80, Bio-Rad, USA) 분석기를 이용하였다. FTIR-ATR 분석을 위한 필름은 온도가 140 °C인 프레스 (Carver WMV50, USA)를 이용하여 제조하였다.

인장강도 측정. MMA/자일렌으로 표면 개질한 UHMWPE 분말과 MMA와의 접착력이 증가함을 알아보기 위해 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트에 첨가하여 인장강도를 측정해 보았다. 함량이 다른 MMA/자일렌으로 표면 개질된 UHMWPE 분말의 함량을 달리하여 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트에 첨가한 후 테프론 몰드에 주입하여 시편을 만들었으며 크기는 64 mm×12 mm×2.2 mm로 일정하게 규격화하였다 (Figure 1). 인장강도 측정은 UTM (United STM-10, USA)을 사용하였으며 테스트 속도는 5 mm/min,

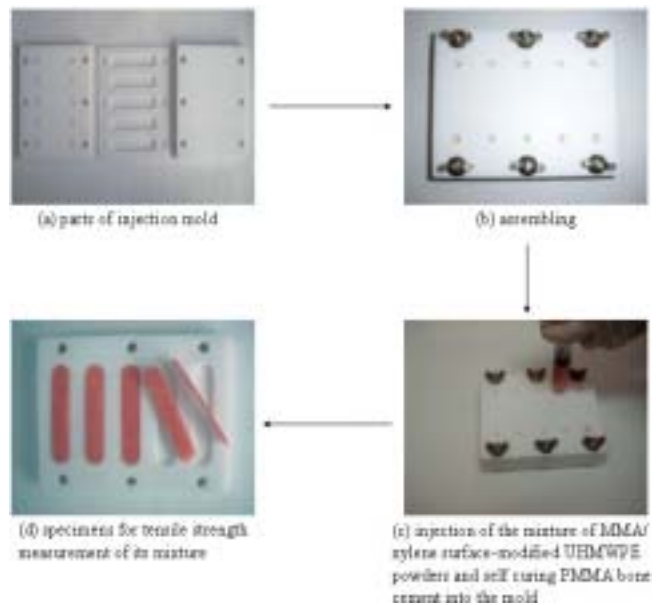


Figure 1. Process of sample preparation for measurement of tensile strength.

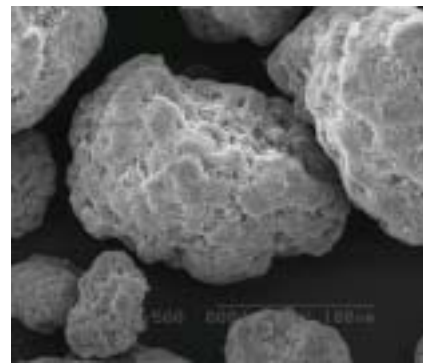
단면적은 $2\text{ mm} \times 12\text{ mm}$ 였다.

Student's t-test 법. 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트와 MMA 전 도포된 UHMWPE 분말을 함유한 새로운 뼈 시멘트의 인장강도에 대한 유의성을 알아보기 위하여 student's t-test법을 사용하였으며, p 값이 0.05보다 적을 때에 유의성이 있는 것으로 판단하였다.

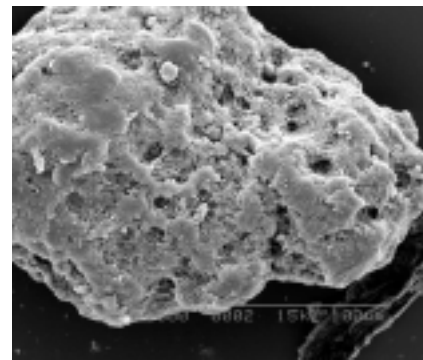
새로운 PMMA 뼈 시멘트의 경화 온도 측정. MMA/자일렌으로 표면 개질된 UHMWPE 분말을 3 wt% 함유한 새로운 PMMA 뼈 시멘트의 중합열을 측정하기 위해 디지털 온도계 (TES 1300 Thermometer, Taiwan)를 사용하였다. 10 mL 바이알에 PMMA 뼈 시멘트의 고체 부분과 액체 부분을 2 : 1 (g : mol)로 골고루 혼합한 후 표면 개질된 UHMWPE 분말을 첨가하여 온도를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

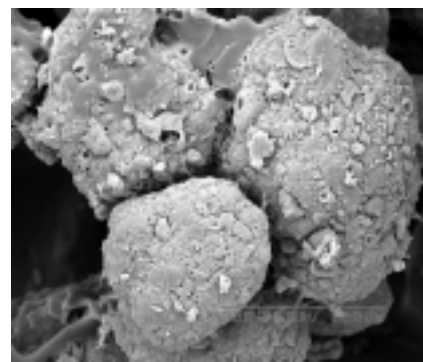
SEM 측정. Figure 2(a)는 순수한 UHMWPE 분말의 표면으로 약간 울퉁불퉁하며, 미세 다공성을 가진 구형 형태를 지니고 있다. 그러나, 고온인 $110\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 : 1 (부피비율)인 MMA/자일렌 혼합 용액으로 UHMWPE 분말의 표면을 개질시킨 Figure 2(b)를 보면 미세 다공의 팽윤 및 많은 섬유 가닥의 형성으로 순수한 UHMWPE 분말보다 표면의 불균일함을 관찰할 수 있었다. 이 실험에서, UHMWPE 분말의 표면 형태가 변하는 이유는 MMA/자일렌 혼합 용액이 UHMWPE 분말의 표면을 충분히 적신 후, UHMWPE 분말의 팽윤되기 시작한 온도인 $110\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 부근의 고온에서 자일렌의 영향으로 인한 표면의 팽윤 현상 때문이라 추측된다. 순수한 UHMWPE 분말은 MMA/자일렌 혼합 용액의 상온에서 뿐만 아니라, 상온 이상의 온도에서도 표면 개질이 일어나는 데 단지 표면 개질을 위한 시간 차이만 있을 뿐, UHMWPE 분말의 표면 개질 정도는 비슷하였다. 이로 인해 UHMWPE 분말의 표면의 미세한 구멍은 팽윤되어 크기가 커지며, 머리카락 같은 피브릴 가닥들이 많이 나타남으로써 MMA 단량체를 중합할 시 UHMWPE 분말 표면의 미세한 피브릴 부분으로 스며들게 되어 두 성분의 물리적 결합이 일어나 전 도포가 일어나는 것으로 추측된다. Figure 2(c)는 MMA/자일렌이 1 : 1 (부피비율)일 때, 다른 비율에 비해 UHMWPE 분말 표면의 많은 미세 구멍과 피브릴의 형태가 나타나지 않은 것으로 보아 MMA 전 도포 현상이 가장 두드러지게 나타난 것으로 추측된다. 이론적으로는, UHMWPE 분말은 화학적 구조식에 산소를 포함하고 있지 않지만, 높은 온도에서 자일렌과 MMA의 영향으로 국소적 부분에서 산화가 일어나 친수성기



(a)



(b)



(c)

Figure 2. SEM microphotographs of (a) virgin UHMWPE powder, (b) MMA/xylene surface-modified UHMWPE powder, and (c) MMA precoated UHMWPE powder.

인 산소가 형성되었으리라 추측할 수 있었다.²² Figure 3은 MMA의 중합 과정을 통해 MMA가 UHMWPE 분말에 물리적·화학적 결합이 일어나는 현상을 도식화한 것이다. 이로 인해, UHMWPE 분말과 MMA 사이의 결합은 물리적 결합이 주를 이루지만, 국소적으로 화학적 결합도 가능하리라 사료된다.

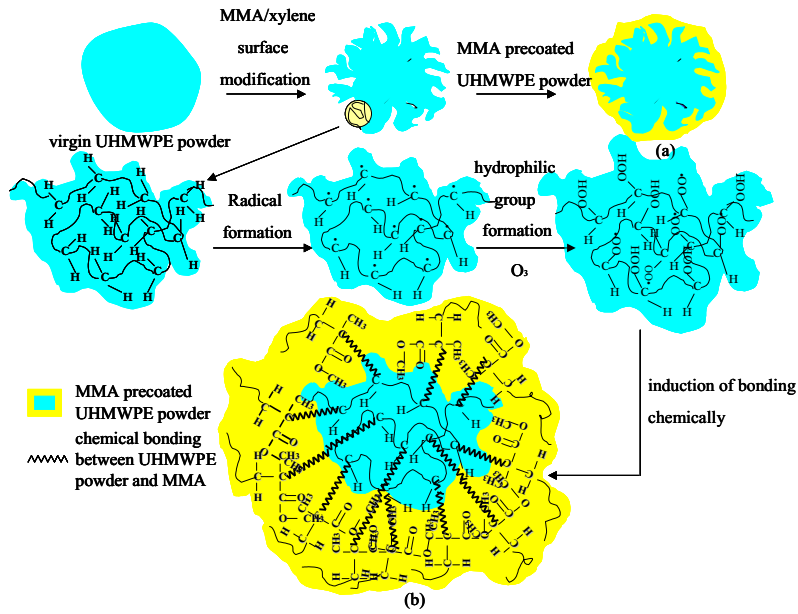


Figure 3. Schematic diagram of (a) mechanical interlocking and (b) chemical bonding of MMA/xylene surface-modified UHMWPE powder.

FTIR-ATR 측정. Figure 4(a)는 순수한 UHMWPE 분말과 순수한 PMMA 분말의 표면을 FTIR-ATR로 분석하였다. UHMWPE 분말의 측정 그래프를 보면 파장이 3000 cm⁻¹인 지점에서 알칸 그룹으로써 강한 피크를 나타내는 탄소-수소 단일 결합 (C-H)은 폴리에틸렌 성분을 나타내는 특징이다. 또한, PMMA 분말의 측정 그래프에서 1720-30 cm⁻¹에서 나타나는 강한 피크인 카보닐 그룹 (C=O)은 이 성분을 나타내는 주요 특징이다. 이론적으로, 폴리에틸렌에는 카보닐 그룹이 존재하지 않기 때문에 두 성분의 혼합물에서 나타나는 카보닐 그룹의 피크는 PMMA 분말의 특성을 나타내는 것이다. 그러므로, 카보닐 그룹의 피크가 클수록 상대적으로 UHMWPE 분말의 표면에 MMA가 더 많이 전 도포되어 있다는 것을 알 수 있으며, 더 나아가서, 두 성분간의 접착력도 증가했음을 추측할 수 있다. 그러나, 두 성분의 피크 크기는 만든 필름의 두께, 투명도, 표면의 거침도에 상당한 영향을 받으므로, 정확한 비교 분석을 위해서 흡수 비 (absorbance ratio)를 구해야 한다. 탄소-수소 단일 결합과 카보닐 그룹사이의 흡수 비는 식 (1), 및 (2)로부터 계산하였다.

$$ABS = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1)$$

$$\text{Absorbance ratio} = \frac{ABS(1720 - 30 \text{ cm}^{-1})}{ABS(3000 \text{ cm}^{-1})} \quad (2)$$

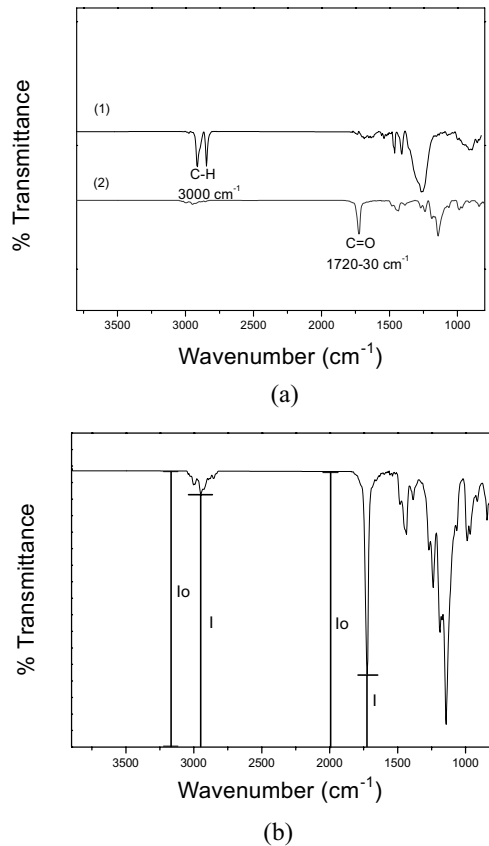


Figure 4. (a) FTIR-ATR of virgin UHMWPE powder (1) and PMMA powder(2) and (b) Method of measuring intensity values I and I₀ for calculations of absorbance ratio.

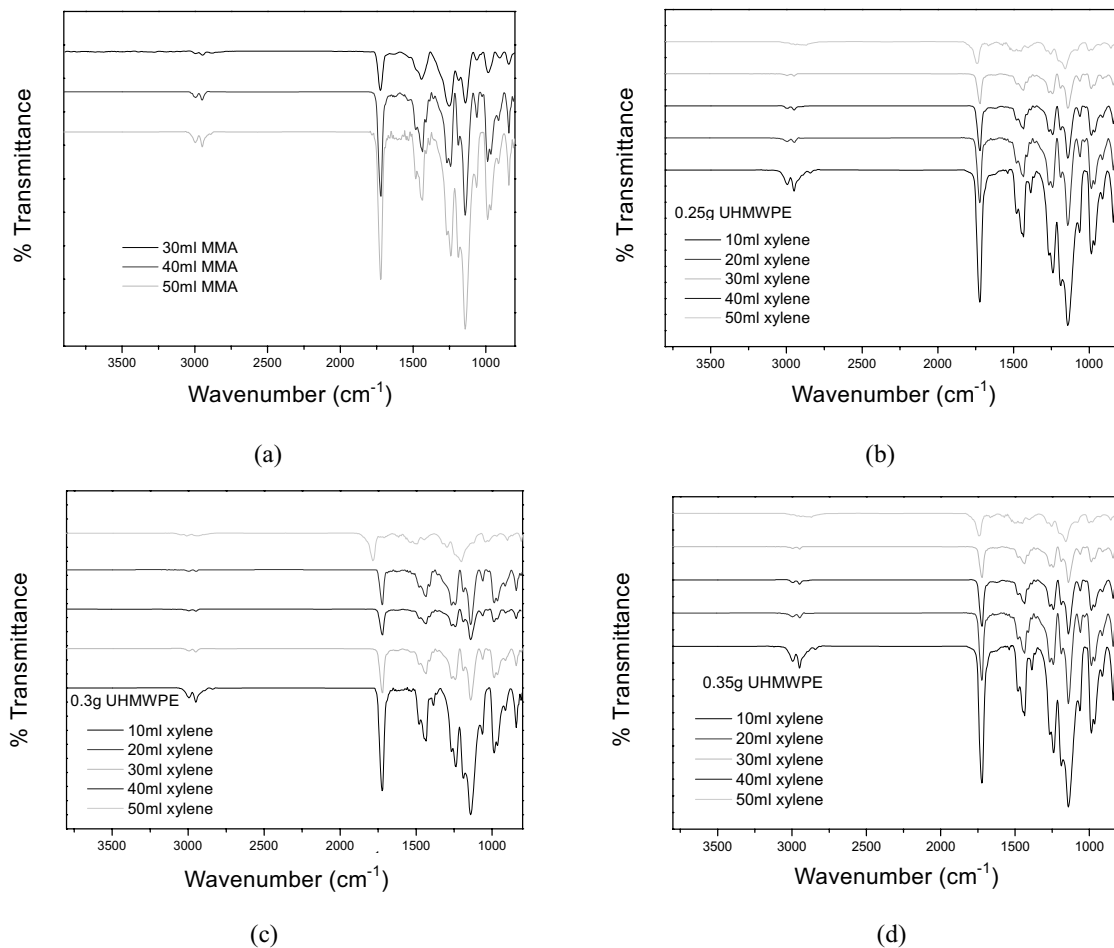
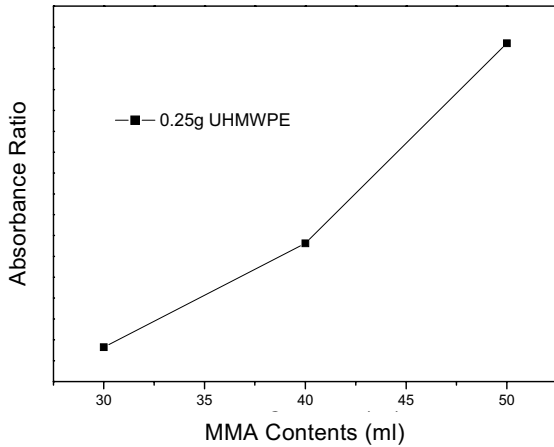


Figure 5. A representative topographical FTIR-ATR scanning of different (a) amount of MMA and ((b), (c), and (d)) amount of xylene surface-modified UHMWPE powders.

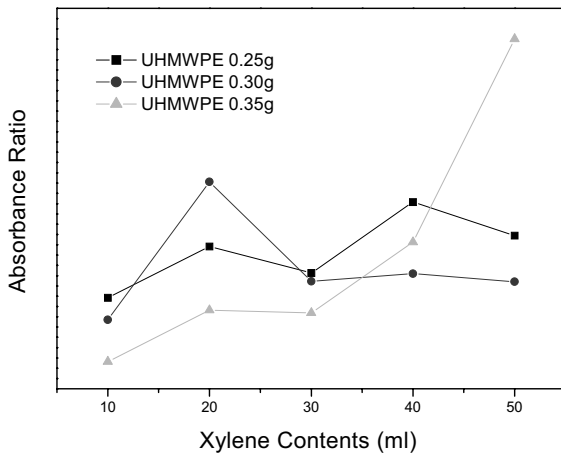
Figure 5(a)는 동일한 50 mL의 자일렌에 MMA의 함량을 달리하여 표면 개질한 UHMWPE 분말을 FTIR-ATR을 이용·분석한 그림으로써, MMA 함량이 증가할수록 각 성분의 피크가 증가함을 알 수 있었다. MMA 함량이 증가할수록 UHMWPE 분말의 표면 개질 정도가 증가하여 두 성분간의 접착력이 증가하며, MMA 중합을 실시한 결과 UHMWPE 분말 표면에 전 도포되는 양이 다른 MMA 함량에 비해 더 많이 발생했기 때문이라 추측된다. Figure 5(b)부터 (d)까지는 동일한 50 mL MMA에 자일렌의 함량이 증가할수록 두 성분의 피크가 점차적으로 커짐을 알 수 있었다. 이런 현상에 대한 이유는 자일렌의 함량이 증가할수록 일정한 함량의 UHMWPE 분말의 표면은 기계적 결합을 위한 위치들이 풍부해지며, 소수성인 자일렌의 양이 증가하여 소수성의 UHMWPE 분말을 효과적으로 팽윤시켜 물리적·화학적 결합을 할 수 있는 가능성이 증가하기 때문이라고 사료된다. Figure

6(a)는 MMA 함량에 따른 UHMWPE 분말과 MMA 두 성분간 흡수 비를 나타낸 것이다. MMA 단량체 함량이 증가할수록 흡수 비가 점차적으로 증가함을 볼 수 있었다. 이로써 MMA 함량이 증가할수록 UHMWPE 분말의 표면 개질 정도는 더욱더 증가하며, 두 성분간의 접착력이 증가하여 표면에 전 도포되는 MMA양도 더 많이 발생함을 확인할 수 있었다. Figure 6(a)는 MMA 함량에 따른 두 성분간의 흡수 비를 나타낸 것으로서 함량이 증가할수록 흡수 비 또한 증가함을 확인할 수 있었으며, Figure 6(b)는 자일렌의 함량에 따라 두 성분간의 흡수 비를 나타낸 것으로서 대체적으로 자일렌의 함량이 증가할수록 흡수 비의 피크가 증가함을 볼 수 있었다.

인장강도 측정. MMA로 전 도포된 UHMWPE 분말 사이의 접착력을 측정하여 두 성분의 결합상태를 측정하고 자 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트에 1, 3, 5, 및 10% (무게 비율)의 MMA 전 도포된 UHMWPE 분말을 첨가하



(a)



(b)

Figure 6. The value of absorbance ratio of different (a) amount of MMA and (b) amount of xylene surface-modified UHMWPE powders.

였다. 우선, Table 2(a)와 Figure 7(a)를 보면 동일 함량인 자일렌에 MMA 함량이 증가할수록 인장강도가 증가함을 알 수 있었으며, 3 wt% (무게 비율)의 MMA 전 도포된 UHMWPE 분말을 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트에 첨가하였을 때, 최대 인장강도를 나타냈다. Table 2(b)와 Figure 7(b)는 동일 MMA 함량에 자일렌의 함량을 달리 했을 경우 뼈 시멘트의 인장강도를 측정된 것으로 함량이 증가할수록 인장강도 또한 대체적으로 증가함을 볼 수 있었다. 이 두 그래프를 통해 MMA와 자일렌 각 함량별로 살펴본 결과, 두 성분의 혼합 비율이 1 : 1 (무게 비율)일 때 가장 우수한 접착력이 생성됨을 확인할 수 있었다. 또한, Figure 2(c)의 SEM 관찰 및 FTIR-ATR 분석 결과로 재차 확인할 수 있었다. 그러나, 3 wt% 이상의 MMA/자일렌 표면 개질된 UHMWPE 분말을 첨가한 뼈 시멘트는 강한 결합인 화학적 결합보다 MMA와 UHMWPE

Table 2. Comparison of the Interfacial Strength among the Bone Cements Impregnated Different (a) Amounts MMA and (b) Amount Xylene Surface-modified UHMWPE Powders

(a)

MMA/xylene treated UHMWPE contents (%)	30 mL MMA (MPa)	p value	40 mL MMA (MPa)	p value	50 mL MMA (MPa)	p value
0	44.5±1	1	44.5±1	1	44.5±1	1
3	37.7±2.64	*	44.8±1.31	*	50.1±1.76	*
5	35±1.46	0.07	40.5±1.34	*	43.2±1.34	*
10	33.6±2.44	0.09	34.9±0.44	0.07	36.3±1.45	0.06

**p* < 0.05 compared than control.

(b)

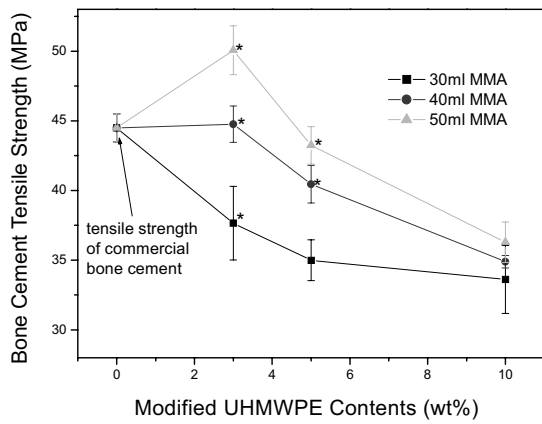
xylene contents (mL)	0.25 g UHMWPE (MPa)	p value	0.30 g UHMWPE (MPa)	p value	0.35 g UHMWPE (MPa)	p value
standard 1 ^c	44.5±1	1	44.5±1	1	44.5±1	1
standard 2 ^d	33.8±2.5	0.08	33.8±2.5	0.08	33.8±2.49	0.08
10	44.48±1.78	*	44.2±3.78	*	40.8±1.40	*
20	44.7±2.78	*	44.3±2	*	42.8±2.84	*
30	45.6±1.07	*	44.6±1.87	*	43.2±2.09	*
40	46.6±1.53	*	44.1±1.59	*	43.2±1.48	*
50	50.1±1.75	*	47.1±1.53	*	43.7±1.66	*

^cThe tensile strength of commercial PMMA bone cement.

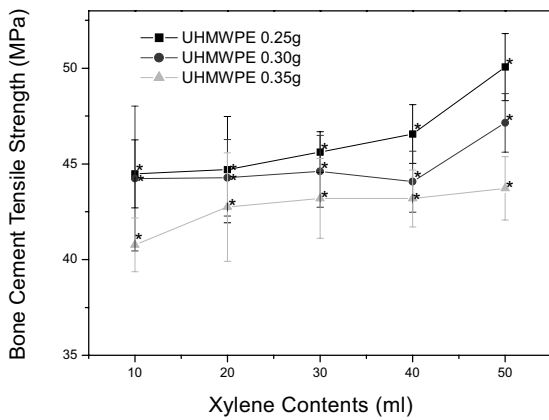
^dThe tensile strength of bone cement containing virgin UHMWPE powders.

분말 사이에 물리적 결합이 주를 이루기 때문에 3 wt%의 이상의 표면 개질된 UHMWPE 분말을 첨가할 시 인장강도가 감소하는 것으로 추측된다. MMA의 함량은 UHMWPE 분말의 팽윤과 확산의 중요한 영향을 미치는 요소이다.²³ MMA/자일렌의 부피 비율이 1 : 1일 때 고온에서 계속 교반을 해줌으로써 UHMWPE 분말의 표면에 분포되어 있는 상호 분자들의 힘이 깨져 미세한 구멍의 팽창과 많은 피브릴의 형성으로 인해 중합시 MMA가 UHMWPE 분말의 표면에 분포되어있는 깨어진 분자들의 사슬로 침투하여 서로 결합을 이루게 된 것으로 추측된다.

새로운 PMMA 뼈 시멘트의 경화 온도 측정. 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트가 중합할 때 103 °C 부근의 높은 중합열에 의한 세포의 열적 괴사가 발생하므로 중합열을 낮춰야만 하는 문제점이 있다. Figure 8은 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트의 분말과 액체부분을 2 : 1 (g : mol) 혼합 후 최대 강도를 나타낸 3 wt% (무게 비율) 함량의 MMA 전 도포된 UHMWPE 분말과 순수한 3 wt% (무게 비율) UHMWPE 분말을 첨가하여 중합열을 측정하였다. 측정 결과, 순수한 UHMWPE 분말을 첨가한 뼈 시멘트의 중합열 (56 °C)이 MMA 전 도포된 UHMWPE



(a)



(b)

Figure 7. The change of tensile strength of new bone cements impregnated different (a) amount of MMA and (b) amount of xylene surface-modified UHMWPE powders.

분말을 첨가한 뼈 시멘트의 중합열보다 낮았으며, 같은 3 wt%의 함량이라도 MMA 전 도포된 UHMWPE 분말에는 MMA까지 포함되어 있기 때문에 3 wt%의 순수한 UHMWPE 분말을 첨가한 뼈 시멘트의 중합열이 더 감소하는 것으로 추측된다. 또한, 자일렌과 UHMWPE 분말의 함량이 증가할수록 새로운 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트의 중합열이 103 °C에서 약 58~73 °C까지 감소하여 열에 의한 괴사를 줄일 수 있는 장점도 있음을 확인하였다.

4. 결론

UHMWPE 분말은 인체에 사용하기 위해서 특히, 정형외과에서 인공 관절구 보정물로 많이 사용하는 PMMA 뼈 시멘트 내에 첨가할 때 표면을 개질하여 접착력을 증가시키는 것이 무엇보다 중요하다. 본 연구에서는 단량

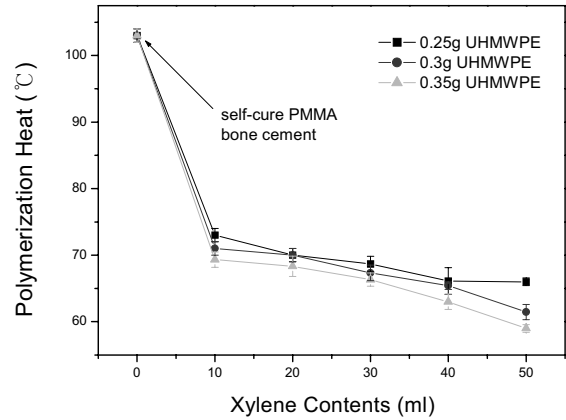


Figure 8. The curing temperature of the bone cements containing different amount of MMA/xylene surface-modified UHMWPE powders.

체인 MMA와 유기용매인 자일렌의 함량에 따라 표면 개질 정도를 파악하여 접착력을 살펴보았다. MMA와 자일렌의 부피가 1 : 1 비율일 때 UHMWPE 분말과 MMA 사이의 접착력이 가장 우수함을 SEM, FTIR-ATR, 및 인장 강도 측정을 통해서 살펴보았으며, MMA 전 도포된 UHMWPE 분말을 3 wt% (무게 비율) 첨가한 새로운 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트의 경화온도도 약 30 °C ~ 45 °C 감소함을 확인할 수 있었다. 현재 실험중인 것으로 인체에 유해한 자일렌의 사용없이 UHMWPE 분말의 표면 개질연구와 기존의 상온 경화형 PMMA 뼈 시멘트보다 월등한 기계적 특성의 향상을 꾀하고 있다.

References

1. G. Khang and H. B. Lee, *Biomedical Polymers*, Munundang, Korean Chemical Society Press., p 33 (2002).
2. K. -D. Kühn, *Bone Cement*, Springer, Gemany, p 1 (2000).
3. K. D. Park, G. Khang, H. B. Lee, and J. B. Park, *Biomed Mater. Eng.*, **11**(4), 311 (2001).
4. J. A. Dispisa, F. S. Sih, and A. T. Berman, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **121**, 95 (1979).
5. W. Petty, *J. Biomed. Mater. Res.*, **14**, 88 (1980).
6. R. Feith, *Acta Orthop. Scand. Suppl.*, **161**, 1 (1975).
7. D. R. Cho and K. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **19**, 578 (1995).
8. J. R. Dewijin and F. C. M. Driessens, *J. Biomed. Res. Symp.*, **6**, 99 (1975).
9. L. N. Johnson, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 207 (1991).
10. S. Saha and S. Pal, *J. Biomech.*, **17**, 467 (1984).
11. B. V. Rejda, J. G. J. Peelen, and K. DeGroot, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 143 (1997).
12. J. M. Yang, C. S. Lu, T. G. Hsu, and C. H. Shih, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 143 (1997).
13. J. Berzen, "Standardization of UHMW-PE", in *Ultra-High*

- Molecular Weight Polyethylene as Biomaterial in Orthopedic Surgery*, H. G. Willert, G. H. Buchhorn, and P. Eyerer, Editors, Hogrefe & Huber Pub., Toronto, 1991.
14. I. Oh, T. W. Sander, and R. W. Treharne, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **189**, 308 (1984).
 15. B. Pourdeyhimi and H. D. Wagner, *J. Biomed. Mater. Res.*, **23**, 63 (1989).
 16. D. N. Hild and H. Malchau, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **344**, 44 (1993).
 17. M. S. Silverstein, O. Breuer, and H. Dodiuk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1785 (1994).
 18. R. J. Laporte, *Hydrophilic Polymer Coatings for Medical Devices*, Lancaster, Technomic Publishing Co., 1997.
 19. S. Raab, A. M. Ahmed, and J. W. Provan, *J. Biomed. Mater. Res.*, **16**, 679 (1982).
 20. G. Khang, Y. H. Kang, H. B. Lee, and J. B. Park, *Biomed. Mat. Eng.*, **6**, 335 (1996).
 21. Y. H. Kang, G. Khang, H. B. Lee, and J. B. Park, *Biomater. Res.*, **2**, 107 (1998).
 22. J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry. Physical Principles and Applications*, John Wiley & Son, New York, 1980.
 23. K. D. Park and J. B. Park, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, **53**, 737 (2000).