



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0092084
(43) 공개일자 2019년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61F 2/38 (2006.01) A61F 2/30 (2006.01)
A61L 27/34 (2006.01) A61L 27/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61F 2/3868 (2013.01)
A61F 2/30942 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0011451
(22) 출원일자 2018년01월30일
심사청구일자 2018년01월30일

(71) 출원인
주식회사 코렌텍
충청남도 천안시 서북구 입장면 영산홍1길 12
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
선두훈
서울특별시 용산구 유엔빌리지1길 10
김용식
서울특별시 서초구 방배동 743-101
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김현수

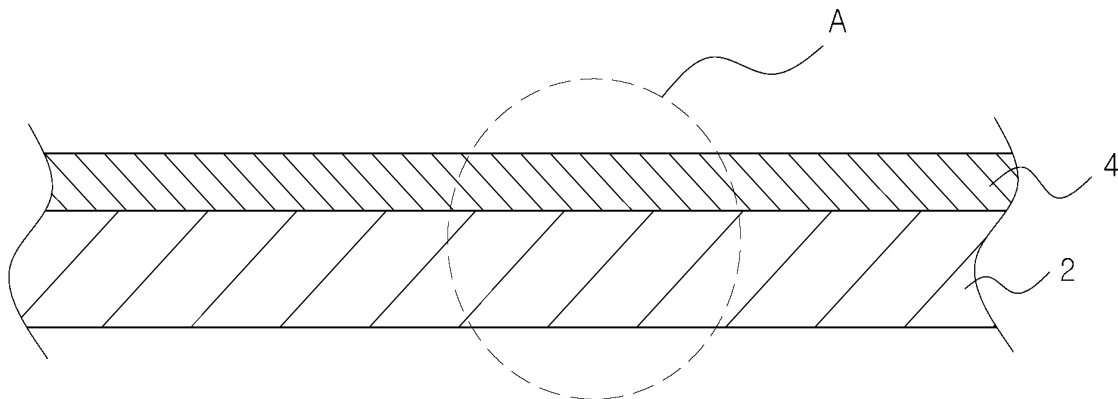
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 친수성 층을 가진 베어링요소와 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 폴리머재료로 된 표면을 포함하는 인공관절에 관한 것으로, 특히 폴리머 표면에 인체의 관절구조와 유사한 친수성 층을 가져서 마찰계수를 감소시킬 수 있는 베어링요소와 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

A61L 27/34 (2013.01)

A61L 27/50 (2013.01)

A61F 2002/30024 (2013.01)

A61F 2002/30031 (2013.01)

A61F 2002/30067 (2013.01)

A61F 2002/30934 (2013.01)

A61L 2430/24 (2013.01)

(72) 발명자

신태진

경기도 하남시 신장동 452-1 석바대마을동신아파트
101동 1706호

김용화

충청남도 천안시 서북구 봉정로 365, 대우1차아파트
109동 1204호

정성욱

서울특별시 서초구 사평대로 53길 74

서지훈

서울특별시 성북구 인촌로17가길 64 삼성래미안아파트
110동 403호

임충만

서울특별시 강남구 선릉로116길 30-4 영화빌라 40
1호

장호

서울특별시 성북구 낙산길 255 e편한세상보문 106
동 601호

서지애

경기도 수원시 장안구 장안로54번길 28-4 수정아파트
나동 502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 HI15C2149

부처명 보건복지부

연구관리전문기관 한국보건산업진흥원

연구사업명 의료기기기술개발

연구과제명 항마모성과 골융해 예방을 위한 생체막 모방형 고분자 코팅 및 개인맞춤형 3D프린팅 기술

이 융합된 인공발목관절 개발

기 여 율 1/1

주관기관 전남대학교병원

연구기간 2015.11.01 ~ 2020.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리머표면을 포함하는 베어링요소의 표면에 친수성 층을 가지는 베어링요소.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 친수성 층은, 고분자 물질을 상기 폴리머 표면에 그래프트하여 형성되는 베어링요소.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 고분자 물질은, 쌍성이온 고분자 물질인 베어링요소.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 고분자 물질은 중합가능한 모노머를 그래프트 중합에 의해 폴리머 표면에 부착하여 형성되는 베어링요소.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 모노머는 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹과, 술포프로필-수산화암모늄 그룹으로 이루어진 베어링요소.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹은 그 일단이 상기 폴리머 표면에 결합되고 상기 술포프로필-수산화암모늄 그룹은 상기 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹에 연결되는 베어링요소.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 모노머는 2-(methacryloyloxy)ethyl dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide 인 베어링요소.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 층은 복수의 브러쉬로 이루어진 브러쉬 구조를 가지는 베어링요소.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 폴리머 표면은 가교폴리에틸렌인 베어링요소.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 브러쉬 구조를 구성하는 각각의 브러쉬는 이웃하는 브러쉬간의 연결이나 엉킴이 발생하지 않는 베어링요소.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 친수성 층은 35nm 이상의 두께를 가지는 베어링요소.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 친수성 층은 35nm~300nm의 두께를 가지는 베어링요소

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 친수성 층의 마찰계수는 0.02이하인 베어링요소.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 친수성 층의 마찰계수는 0.0093~0.02인 베어링요소.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 친수성 층의 마모량은, 0.5mm^3 이하인 베어링요소.

청구항 16

폴리머표면을 가진 베어링요소를 광개시제가 포함된 용액에 일정 시간 동안 침지시키고 건조시켜 광개시제를 표면에 코팅하는 광개시제 코팅단계와,

베어링요소를 친수성 용액에 침지시킨 후 일정 시간 동안 자외선을 조사하여 친수성 층을 성장시키는 친수성 층 형성단계를 포함하는 베어링요소 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 친수성 용액은 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹과, 술포프로필-수산화암모늄 그룹으로 이루어진 모노머를 용해시킨 초순수인 베어링요소 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 인공관절의 폴리머표면은 가교폴리에틸렌인 베어링요소 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 친수성 층 형성단계는 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹의 일단이 상기 폴리머 표면에 결합하여 브러쉬 구조를 형성하는 브러쉬 구조 형성단계를 포함하는 베어링요소 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 브러쉬 구조 형성단계는 상기 술포프로필-수산화암모늄 그룹이 상기 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹에 연결되는 베어링요소 제조방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 친수성 층 형성단계는, 0.25~0.5mol/L 농도의 친수성 용액에 10~40mW/cm² 자외선 강도로 30분~120분 동안 조사하여 친수성 층을 성장시키는 베어링요소 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리머재료로 된 표면을 포함하는 베어링요소에 관한 것으로, 특히 폴리머 표면에 인체의 관절구조와 유사한 친수성 층을 가져서 마찰계수를 감소시킬 수 있는 베어링요소와 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인체의 관절은 그 표면에 섬모조직을 가지고 있어서 체액(body fluid)을 저장할 수 있는 친수성을 보유하고 있다. 따라서, 체액은 해당 섬모조직에 저장되어, 윤활유로서 기능함으로써 인체 관절의 자연스러운 운동을 가능하게 한다.

[0003] 인체의 관절은 인체의 여러 부위 중에 신체의 전체적인 모양과 균형을 결정하고 무게를 지탱하는 기능을 수행하는 중요한 기관중 하나이다. 그 만큼, 관절은 빈번하게 사용되고 나아가 잦은 충격에 노출되어 시간이 지남에 따라 노화가 진행되거나 각종 질병이나 사고로 인해 관절의 기능이 약해지거나 상실되는 경우가 발생한다. 이와 같은 관절손상은 자연상태에서는 치료가 힘들기 때문에, 손상된 관절을 대체할 수 있는 인공관절의 개발이 꾸준

히 진행되고 있다. 이와 같은 인공관절의 기술을 통해 삶의 질이 현저히 개선되고 있다. 무릎관절, 어깨관절, 고관절, 발목관절이 대표적인 인공관절에 속한다.

[0004] 도 1은 인공관절 중 무릎관절을 도시하는 도면이다. 무릎관절은, 크게 대퇴골의 원위부 말단의 관절면을 대체하는 대퇴골요소(7)와, 경골의 근위부 말단의 관절면을 대체하는 경골요소(5)와, 상기 대퇴골요소와 경골요소 사이에 위치하면서 대퇴골요소의 관절면과 접촉하는 관절면을 가진 베어링요소(1)를 포함한다. 여기서, 대퇴골요소는 베어링요소와 접촉하면서 관절운동을 하게 되는데, 베어링요소의 관절면은 폴리머재료로 된 표면을 가지고 있다. 폴리머재료의 표면은 대퇴골요소와의 관절운동과정에서 마모되고 마모과정에서 마모입자를 발생시키게 된다. 이러한 마모입자는 관절 주위의 대식세포(macrophage)에 의해 섭취되고, 대식세포는 RANKL이라는 신호체계를 거쳐 마모입자의 섭취와 함께 특정 cytokine 및 prostaglandin을 분비하게 된다. 분비된 cytokine의 영향으로 관절 주위에는 파골세포(osteoclast)가 크게 활성화되며, 조골세포(osteoblast)와 파골세포간의 균형이 무너져 골용해 현상이 발생해 인공관절 주위의 골세포가 파괴되고, 시술된 인공관절이 그 기능을 상실하는 문제가 발생한다.

[0005] 이와 같은 문제는, 베어링요소의 표면을 구성하는 폴리머재료가 소수성을 띠고 있고 있어서, 친수성을 가진 인체의 관절에 비해 현저히 떨어지는 윤활성으로부터 발생한다. 따라서, 폴리머 표면에 친수성을 부여하고자 하는 연구가 꾸준히 진행되고 있지만 고가의 비용으로 인해 대중화가 쉽지 않은 실정이다. 이러한 고비용은 고령화로 인한 인공관절의 수요가 급격히 증가하는 현실에서 환자의 부담을 증가시키는 요소로 작용할 수 있다. 따라서, 인공관절의 대중화를 위하여 친수성을 가진 폴리머 표면을 가진 인공관절을 제공하되 친수성을 이용한 마찰계수의 현저한 감소와 더불어 저렴한 인공관절의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 앞서 본 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은, 마찰계수를 줄여 마모입자의 발생을 최소화하는 베어링요소와 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 마찰계수의 감소와 마모입자의 발생을 최소화하면서도 제조단가를 낮추어 인공관절의 대중화를 이끌어낼 수 있는 베어링요소와 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 폴리머표면을 포함하는 인공관절의 표면에 친수성 층을 가진다.

[0009] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 친수성 층은, 고분자 물질을 상기 폴리머 표면에 그래프트하여 형성된다.

[0010] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 고분자 물질은, 쌍성이온 고분자 물질이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 고분자 물질은 중합가능한 모노머를 그래프트함으로서 폴리머 표면에 부착하여 형성된다.

[0012] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 모노머는 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹과, 술포프로필-수산화암모늄 그룹으로 이루어진다.

[0013] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹은 그 일단이 상기 폴리머 표면에 결합되고 상기 술포프로필-수산화암모늄 그룹은 상기 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹에 연결된다.

[0014] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 모노머는 2-(methacryloyloxy)ethyl dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide 이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 친수성 층은 복수의 스트랜드로 이루어진 브러쉬 구조를 가진다.

[0016] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 폴리머 표면은 가교폴리에틸렌으로

형성된다.

- [0017] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 브러쉬 구조를 구성하는 각각의 스트랜드는 스트랜드간의 연결이나 엉킴이 발생하지 않는다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 친수성 층은 35nm 이상의 두께를 가진다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 친수성 층은 35nm~300nm의 두께를 가진다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 친수성 층의 마찰계수는 0.02이하이다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 친수성 층의 마찰계수는 0.0093~0.02이다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소는, 상기 친수성 층의 마모량은, 0.5mm^3 이하이다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소의 제조방법은, 폴리머표면을 가진 베어링요소를 광개시제가 포함된 용액에 일정 시간 동안 침지시키고 건조시켜 표면에 광개시제를 코팅하는 광개시제 코팅단계와, 베어링요소를 친수성 용액에 침지시킨 후 일정 시간 동안 자외선을 조사하여 친수성 층을 성장시키는 친수성 층 형성단계를 포함한다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소의 제조방법은, 상기 친수성 용액은 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹과, 술포프로필-수산화암모늄 그룹으로 이루어진 모노머를 용해시킨 초순수이다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소의 제조방법은, 상기 베어링요소의 폴리머표면은 가교폴리에틸렌으로 형성된다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소의 제조방법은, 상기 친수성 층 형성단계는 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹의 일단이 상기 폴리머 표면에 결합하여 브러쉬 구조를 형성하는 브러쉬 구조 형성단계를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소의 제조방법은, 상기 브러쉬 구조 형성단계는 상기 술포프로필-수산화암모늄 그룹이 상기 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹에 연결된다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 베어링요소의 제조방법은, 상기 친수성 층 형성단계는, 0.25~0.5mol/L 농도의 친수성 용액에 $10\sim40\text{mW}/\text{cm}^2$ 자외선 강도로 30분~120분 동안 조사하여 친수성 층을 성장시킨다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명은 다음과 같은 효과를 가진다.
- [0030] 본 발명은, 마찰계수를 줄여 마모입자의 발생을 최소화하여 골용해 현상을 방지함으로써 인공관절의 사용수명을 연장할 수 있는 효과를 얻을 수 있다.
- [0031] 본 발명은, 마찰계수의 감소와 마모입자의 발생을 최소화하면서도 제조단가를 낮추어 인공관절의 대중화를 이끌어낼 수 있는 효과를 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 인공관절 중 무릎관절의 개략도.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 친수성 층을 가진 베어링요소의 단면도.
- 도 3은 도 2의 A 부분의 확대도.
- 도 4a 내지 4b는 도 3의 친수성 층이 형성되는 과정을 도시하는 도면.
- 도 5는 친수성 층이 없는 시편 표면의 XPS 표면 원소분석 그래프.
- 도 6은 친수성 층을 가진 시편 표면의 XPS 표면 원소분석 그래프.
- 도 7은 자외선 조사 시간에 따른 친수성 층이 없는 그리고 친수성 층을 가진 시편의 친수성 층 두께의 변화를

나타낸 TEM(투과전자현미경)사진.

도 8은 자외선 조사 시간과 친수성 층의 두께간의 관계를 보여주는 그래프.

도 9는 자외선 조사 강도에 따른 친수성 층이 없는 그리고 친수성 층을 가진 시편의 친수성 층 두께의 변화를 나타낸 TEM(투과전자현미경)사진.

도 10은 자외선 조사 강도와 친수성 층의 두께간의 관계를 보여주는 그래프.

도 11은 친수성 용액의 농도에 따른 친수성 층이 없는 그리고 친수성 층을 가진 CLPE 표면을 가진 시편의 친수성 층 두께의 변화를 나타낸 TEM(투과전자현미경)사진.

도 12는 친수성 용액의 농도와 친수성 층의 두께간의 관계를 보여주는 그래프.

도 13은 자외선 조사시간과 마찰계수간의 관계를 보여주는 그래프.

도 14는 자외선 조사강도와 마찰계수간의 관계를 보여주는 그래프.

도 15는 친수성 용액의 농도와 마찰계수간의 관계를 보여주는 그래프.

도 16은 온도와 마찰계수간의 관계를 보여주는 그래프.

도 17a는 친수성 층이 없는 시편을 물속에 담근 상태에서 마찰계수 측정 후 공초점 레이저 현미경의 3-D이미지.

도 17b는 친수성 층을 가진 시편을 물속에 담근 상태에서 마찰계수 측정 후 촬영한 공초점 레이저 현미경의 3-D이미지.

도 18a는 친수성 층이 없는 시편을 유사생체용액속에 담근 상태에서 마찰계수 측정 후 촬영한 공초점 레이저 현미경의 3-D이미지.

도 18b는 친수성 층을 가진 시편을 유사생체용액속에 담근 상태에서 마찰계수 측정 후 공초점 레이저 현미경의 3-D이미지.

도 19는 자외선 조사시간과 마모량간의 관계를 보여주는 그래프.

도 20은 자외선 조사강도와 마모량간의 관계를 보여주는 그래프.

도 21은 친수성 용액의 농도와 마모량간의 관계를 보여주는 그래프.

도 22는 물속에 담궈진 시편의 친수성 층의 두께와 마찰계수간의 관계를 보여주는 그래프.

도 23은 유사생체용액속에 담궈진 시편의 친수성 층의 두께와 마찰계수간의 관계를 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하에서는 첨부도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 살펴보도록 한다.

[0034] 본 발명은, 인체의 관절을 대체하는 인공관절의 구성요소 가운데 관절운동을 하는 부위인 베어링요소의 표면에 친수성 층을 형성하는 것이다. 인체의 관절은 크게 고관절, 무릎관절, 어깨관절, 발목관절을 포함하고 있다. 그 이외에는 뼈와 뼈가 접촉하여 상대운동을 하는 인체 부위를 모두 관절이라 칭하고, 이를 대체하는 임플란트를 인공관절이라 한다. 그리고 인공관절 중에서 친수성 층이 형성되는 요소는 전체가 폴리머재질을 만들어지거나 적어도 관절면은 폴리머재질로 코팅된 표면을 가진 베어링요소를 의미한다. 베어링요소는 상대 요소와 관절운동을 하는 요소로서 대퇴골요소와 경골요소가 베어링요소의 기능을 수행한다면 이들이 베어링요소가 될수도 있다. 폴리머재질은 폴리에틸렌(PE)이 바람직하며, 그 중에서도 가교폴리에틸렌(cross linked polyethylene, CLPE)이 적합하다.

[0035] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 베어링요소(1)는, 폴리머재질로 된 표면(이하, '폴리머 표면'이라 함, 2)을 포함하는 기재와 그 표면에 결합된 친수성 층(4)을 포함한다.

[0036] 상기 기재는 전체가 폴리머재질로 형성되어 그 표면(2)이 폴리머재질일 수 있지만, 관절운동을 하는 표면만 부분적으로 폴리머재질로 코팅하여 폴리머 표면(2)을 형성한 것일 수도 있다.

[0037] 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 친수성 층(4)은 하나 이상의 스트랜드(41)를 포함하는 브러쉬 구조를 가진다. 상기 브러쉬구조는 상기 각각의 스트랜드의 일단이 폴리머 표면(2)에 결합해 있고 타단은 자유로운 상태를 유지

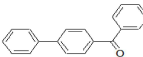
한다. 그리고, 이웃하는 스트랜드(41)들은 체액속에서 서로 엉기지 않도록 유지된다. 체액 속에서 엉기지 않도록 유지되는 것은, 스트랜드들 사이의 분자내 또는 분자간 결합 경향을 상쇄시킬 수 있는 이온들이 체액속에 존재하고, 이들 이온들이 스트랜드를 구성하는 분자들을 감싸게 되어 스트랜드의 분자간 또는 분자내 결합 경향을 감소시켜 엉김을 방지한다.

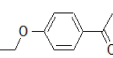
[0038] 도 4a 내지 4b는 폴리머 표면(2)상에 친수성 층(4)이 성장해 가는 과정을 보여준다. 친수성 층을 가진 베어링요소를 제조하는 방법을 먼저 살펴본다.

[0039] 베어링요소 제조방법은 광개시제 코팅단계와, 친수성 층 형성단계로 이루어진다.

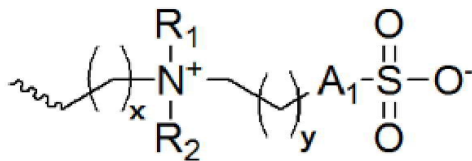
[0040] 상기 광개시제 코팅단계는, 폴리머표면을 가진 베어링요소를 광개시제가 포함된 용액에 일정 시간 동안

침지시키고 건조하여 폴리머표면에 광개시제를 코팅하는 단계이다. 광개시제는 Benzil : , Benzoin

methyl ether : , 4-Benzoylbiphenyl : , 4,4'-Dimethylbenzil : , 4'-

Ethoxyacetophenone : , Benzophenone :  를 사용할 수 있다. 베어링요소를 광개시제 포함된 용액에 일정시간 동안 침지시킨 후 건조시키게 된다. 상기 광개시제가 용해시키는 용매는 아세톤이 사용될 수 있다.

[0041] 상기 친수성 층 형성단계는, 건조된 베어링요소를 다시 모노머를 용해시킨 친수성 용액에 침지시킨 후 일정시간 동안 자외선을 조사하여 폴리머 표면(2)에 친수성 층(4)을 형성하게 된다. 상기 모노머는 용액속에서 쌍성이온(zwitter-ion)을 띠는 성질을 가져 친수성을 가진 모노머이며, 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹과, 술포프로필-수산화암모늄 그룹으로 이루어진다. 상기 모노머는 다음과 같은 구조식을 가진다.



[0042]

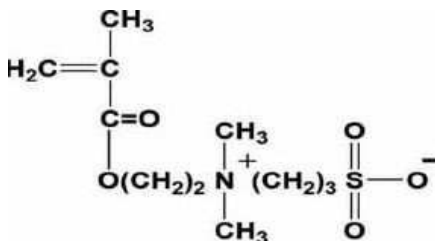
[쌍성이온 모노머의 구조식]

[0043]

[0044] R_1, R_2 는 carbon chain으로 C_nH_{2n-1} ($n=1,2,3,\dots,6$)을 모두 포함하고, x, y 또한 carbon chain으로 0 이상을 모두 포함하며, A_1 는 C(carbon) 혹은 O(oxygen)를 의미한다.

[0045]

바람직하게는, 합성이 용이하고 저가인 쌍성이온을 띠는 모노머는 아래와 같은 구조식을 가진 2-(methacryloyloxy) ethyl dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide 가 적합하다.



[0046]

[2-(methacryloyloxy) ethyl dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide 구조식]

[0047]

상기 친수성 층 형성단계는 브러쉬 구조 형성단계를 포함한다.

[0048]

이하에서는 브러쉬 구조 형성단계를 살펴본다.

[0049]

[0050] 상기 친수성 용액은 상기 모노머를 증류수에 용해시키고 불순물을 제거한 초순수용액일 수 있다. 상기 증류수는 pH를 맞추고, 유기물과 무기물을 1차적으로 제거한 후 역삼투막, 살균 등을 통해 2차 정제수를 만들고 이온까지 제거한 3차 증류수로서 초순수(ultra-pure grade water)이다.

[0051] 건조된 베어링요소(1)를 상기 모노머가 용해된 친수성 용액에 침지한 상태에서 자외선을 일정 시간동안 조사하면, 도 4a에 도시된 바와 같이, 광개시제가 코팅된 폴리머표면에서 라디칼이 발생하고 건조된 폴리머 표면은 용액내에서 쌍성이온을 띠는 모노머(410)로 둘러싸이게 되고, 도 4b에 도시된 바와 같이, 모노머의 상기 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹(methacryloyloxy alkyl group, 412)은 그 일단이 베어링요소의 폴리머 표면(2)의 라디칼이 발생한 부위에 그래프트되고, 타단은 자유로운 상태를 유지하게 된다. 이때, 상기 술포프로필-수산화암모늄 그룹(dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide group, 414)은 상기 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹(methacryloyloxy alkyl group, 412)에 결합된 상태에서 폴리머표면(2)과는 결합하지 아니한 상태를 유지하게 된다. 이어서, 도 4c에 도시된 바와 같이, 다른 모노머(410)가 폴리머 표면(1)에 이미 결합된 메타아크릴로일옥시 알킬 그룹(412)의 자유로운 타단에 중합되게 되는 과정을 거치면서 폴리머인 하나의 스트랜드(41)로 성장하게 된다. 이런 과정을 반복적으로 거치면서 도 4d에 도시된 바와 같이 다수의 스트랜드(41)가 폴리머 표면에서 성장하게 되어 브러쉬 구조를 가진 친수성 층(4)을 형성하게 된다.

[0052] 상기 친수성 층(4)은 다수의 스트랜드로 이루어져 있고, 상기 스트랜드는 쌍성이온을 띠는 술포프로필-수산화암모늄 그룹을 포함하고 있어서, 스트랜드 사이에 엉킴이 발생할 수 있다고 생각할 수 있지만, 앞서 본 바와 같이, 스트랜드(41)들은 체액속에서 서로 엉기지 않도록 유지된다. 체액 속에서 엉기지 않도록 유지되는 것은, 스트랜드들 사이의 분자내 또는 분자간 결합 경향을 상쇄시킬 수 있는 이온들이 체액속에 존재하고, 이들 이온들이 스트랜드를 구성하는 분자들을 감싸게 되어 스트랜드의 분자간 또는 분자내 결합 경향을 감소시켜 엉킴을 방지한다. 이와 같은 친수성 층은 인체의 관절면에 형성된 섬모층과 그 성분은 상이하지만, 그 구조가 비슷하여 체액을 담지하여 윤활기능을 제공함으로써 마찰계수와 마모량을 현저하게 줄일 수 있게 된다. 저가의 모노머를 이용하여 위와 같은 효과를 얻을 수 있게 된다.

[0054] 이하에서는 본 발명의 실시예를 각종 실험을 통해 그 효과를 검증한다.

[0056] [시편의 준비] 비교예와 실시예 1 내지 8

[0057] 가교폴리에틸렌(CLPE, Orthoplastice, USA)으로 제작된 디스크(직경 20mm×두께5mm)를, 벤조페논(Sigma-aldrich, USA)이 10mg/ml 농도로 용해된 아세톤(Sigma-aldrich, USA) 용액에 30초간 침지한 후 건조하였다. 이 과정을 통해, 아세톤은 증발하고 디스크 표면에는 벤조페논이 코팅된 상태로 남아 있게 된다.

[0058] 이어서, 모노머 2-(methacryloyloxy) ethyl dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide를 아래 농도로 용해시킨 초순수 용액에 건조한 디스크를 침지한 상태에서 자외선조사장치(Lichtzen, 한국)를 이용하여 친수성 용액의 농도, 자외선 조사시간과 자외선 조사강도를 변경해 가면서 친수성 층이 없는 디스크인 비교예와, 친수성 층(4)을 가진 실시예 1 내지 8을 준비하였다.

표 1

[0059] 비교예와 실시예의 공정조건

구분	농도 (mol/L)	UV 조사강도 (mW/cm ²)	UV 조사시간 (min)
비교예	0	0	0
실시예 1	0.5	40	30
실시예 2	0.5	40	60
실시예 3	0.5	40	90
실시예 4	0.5	40	120
실시예 5	0.5	10	90
실시예 6	0.5	20	90
실시예 7	0.5	30	90
실시예 8	0.25	40	90

[0061] [실험 1]: XPS 표면 원소 분석

[0062] 폴리머 표면에 쌍성이온의 고분자의 친수성 층이 잘 코팅되었는지를 확인하기 위하여, 비교예와 실시예 3에 대하여 X선 광전자분광분석기(XPS:FEI, USA)를 이용하여 표면의 원소 분석을 시행하였다.

[0064] 비교예는 도 5에 도시된 바와 같이 C_{1s}에 해당하는 피크(peak)만 확인되는 반면 실시예3은 도 6에 도시된 바와 같이 C_{1s}, N_{1s}, S_{2p}에 해당하는 피크들이 각각 관찰되었다. 따라서, 2-(methacryloyloxy) ethyl dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide 모노머가 폴리머 표면에 안정적으로 결합되었음을 확인할 수 있다.

[0066] [실험 2] 친수성 층의 두께

[0067] 자외선 조사시간, 조사강도, 친수성 용액의 농도에 따른 친수성 층의 두께 변화를 확인하기 위하여, 투과전자현미경(TEM:FEI, USA)을 이용하여, 비교예, 실시예 1, 2, 3 과 4의 시편을 절단하여 조사시간에 따른 두께 변화를 측정하였고(도 7과 8), 비교예, 실시예 5, 6, 7과 8의 시편을 절단하여 조사강도에 따른 두께 변화를 측정하였으며(도 9와 10), 비교예, 실시예 3과 8의 시편을 절단하여 친수성 용액의 농도에 따른 두께 변화를 측정하였다(도 11과 12).

[0069] 조사시간과 두께의 상관관계를 도 7과 8을 참조하여 살펴보면, 비교예는 친수성 층이 형성되지 않았음을 확인했다. 그리고, 실시예 1, 2, 3, 4의 경우에는, 조사시간을 30분 단위로, 30분부터 120분까지 증가시켜감에 따라, 아래 [표2]와 같이 두께가 99.25nm에서 278.25 nm 까지 증가함을 확인할 수 있었다.

표 2

[0070] 조사시간과 두께간의 상관관계

항목	두께(nm)
비교예	0
실시예1(30분)	99.25
실시예2(60분)	106.75
실시예3(90분)	204.00
실시예4(120분)	278.25

[0072] 그리고, 조사강도와 두께의 상관관계를 도 9과 10을 참조하여 살펴보면, 비교예는 친수성 층이 형성되지 않았음을 확인했다. 그리고, 실시예 5, 6, 7, 8의 경우에는, 아래 [표3]에서 보듯이, 자외선의 조사세기가 10mW/cm² 단위로, 10mW/cm²에서 40mW/cm²까지 증가함에 따라, 두께가 37.5nm에서 204nm까지 증가함을 확인할 수 있었다.

표 3

[0073] 조사강도와 두께간의 상관관계

항목	두께(nm)
비교예	0
실시예5(10mW/cm ²)	37.50
실시예6(20mW/cm ²)	97.25
실시예7(30mW/cm ²)	171.50
실시예8(40mW/cm ²)	204.00

[0075] 마지막으로, 친수성 용액의 농도와 두께의 상관관계를 도 11과 12를 참조하여 살펴보면, 비교예는 친수성 층이 형성되지 않았음을 확인했다. 그리고, 실시예3과 8의 경우에는, 아래 [표4]에서 보듯이, 용액의 농도가 각각 0.5mol/L와 0.25mol/L일 때, 두께는 농도가 증가함에 따라 두께도 함께 증가한다는 사실을 확인했다.

표 4

[0076] 농도와 두께간의 상관관계

항목	두께(nm)
비교예	0
실시예8(0.25mol/L)	110.75
실시예3(0.5mol/L)	204.00

[0078] 위와 같이, 자외선의 조사시간 그리고 조사강도를 높여감에 따라 친수성 층의 두께가 증가하며, 친수성용액의 농도가 높을수록, 두께도 증가한다는 사실을 알 수 있다.

[0080] [실험 3] 마찰계수

[0081] 자외선 조사시간, 조사강도, 친수성 용액의 농도에 따른 친수성 층의 마찰계수 변화를 확인하기 위하여, 마찰마모시험기(CETR, USA)를 이용해, 0.98N의 하중과 2mm/s의 속도로 10mm 슬라이딩 실험을 100회 진행하였다. 비교예, 실시예 1, 2, 3 과 4의 시편에 대해서는 조사시간에 따른 마찰계수 변화를 측정하였고(도 13), 비교예, 실시예 5, 6, 7과 8의 시편에 대해서는 조사강도에 따른 마찰계수 변화를 측정하였으며(도 14), 비교예, 실시예 3과 8의 시편에 대해서는 친수성 용액의 농도에 따른 마찰계수 변화를 측정하였고(도 15), 비교예와 실시예3에 대해서는 온도에 따른 마찰계수의 변화를 측정하였다(도 16). 그리고, 각각의 실험은 시편을 물(water)에 담근 상태에서 그리고 유사생체용액(Simulated Body Fluid)에 담근 상태에서 동일하게 시행하였다.

[0083] 조사시간과 마찰계수의 상관관계를 도 13을 참조하여 살펴보면, 실시예1, 2, 3, 4는 비교예에 비해 마찰계수가 작음을 알 수 있었다. 그리고, 실시예 1,2,3,4 간에도, 조사시간이 증가할수록, 마찰계수가 줄어든다는 사실을 확인했다. 다만, 실시예 3과 4 사이에는 유의미한 변화가 없음을 확인했다.

표 5

[0084] 조사시간과 마찰계수간의 상관관계

항목	마찰계수	
	물	유사생체용액
비교예	0.0284	0.0222
실시예1(30분)	0.0124	0.0131
실시예2(60분)	0.0117	0.0101
실시예3(90분)	0.0093	0.0107
실시예4(120분)	0.0098	0.0106

[0086] 그리고, 조사강도와 마찰계수의 상관관계를 도 14를 참조하여 살펴보면, 실시예 5,6,7,8은 비교예에 비해 마찰계수가 작음을 알 수 있었다. 그리고, 실시예 5, 6, 7, 8 간에도, 자외선의 조사세기가 10mW/cm² 단위로, 10mW/cm²에서 40mW/cm²까지 증가함에 따라, 마찰계수가 감소함을 확인할 수 있었다.

표 6

[0087] 조사강도와 마찰계수간의 상관관계

항목	마찰계수	
	물	유사생체용액
비교예	0.02840	0.02220
실시예5(10mW/cm ²)	0.01903	0.01310
실시예6(20mW/cm ²)	0.01560	0.01010

실시예7(30mW/cm ²)	0.01169	0.01070
실시예8(40mW/cm ²)	0.00930	0.01060

[0089] 또한, 친수성 용액의 농도와 마찰계수의 상관관계를 도 15를 참조하여 살펴보면, 실시예 3과 8은 비교예에 비해 마찰계수가 작음을 알 수 있었다. 그리고, 실시예3과 8의 경우에는, 용액의 농도가 증가함에 따라, 마찰계수도 함께 감소한다는 사실을 확인했다.

표 7

[0090] 농도와 두께간의 상관관계

항목	마찰계수	
	물	유사생체용액
비교예	0.02840	0.0222
실시예8(0.25mol/L)	0.01721	0.0122
실시예3(0.5mol/L)	0.00930	0.0107

[0092] 마지막으로, 온도와 마찰계수의 상관관계를 도 16을 참조하여 살펴보면, 실온인 25℃와 체온인 37℃에서 마찰계수를 측정했을 때, 실온과 체온 모두에서, 실시예3이 비교예에 비해 마찰계수가 작음을 확인했다. 그리고, 실제 인체의 체온인 37℃에서도 실시예3이 비교예에 비해 현저히 낮은 마찰계수를 가짐을 확인할 수 있었다.

표 8

[0093] 온도와 두께간의 상관관계

항목	마찰계수	
	물	유사생체용액
비교예(25℃)	0.02840	0.02220
실시예3(25℃)	0.00930	0.01070
비교예37℃)	0.03273	0.03096
실시예3(37℃)	0.00924	0.00923

[0095] 위와 같이, 자외선의 조사시간 그리고 조사강도를 높여감에 따라 마찰계수가 감소하며, 친수성용액의 농도가 높을수록, 마찰계수도 감소한다는 사실을 알 수 있다. 나아가, 실온과 체온에서도 마찰계수의 현저한 차이를 보이고 실제 체온에서도 낮은 마찰계수를 보임을 확인할 수 있다.

[0097] [실험 4] 마모량 측정

[0098] 물(Water)속에 담근 상태와 유사생체용액(SBF)에 담근 상태에서 마찰계수 측정후 마찰실험을 진행한 시편의 마모 감소량을 확인하기 위하여, 공초점 레이저 현미경(Conforcal Microscopy:Lecia, Germany)을 통해, 비교예와 실시예 3의 시편의 표면 손상도와 마모도를 측정하였다.

[0100] 표면의 손상도

[0101] 도 17a와 도 18a는 각각 물과 유사생체용액속에서의 비교예의 3-D이미지이고 도 17b와 도 18b는 각각 물과 유사생체용액속에서의 실시예3의 3-D이미지이다. 이들 도면을 보면, 실시예3의 표면손상도가 비교예에 비해 현저히 감소된 것을 확인할 수 있다.

[0103] 마모도

[0105] 조사시간과 마모도의 상관관계를 도 19를 참조하여 살펴보면, 실시예1, 2, 3, 4는 비교예에 비해 마모량이 현저히 적음을 알 수 있었다. 그리고, 실시예 1,2,3,4 간에도, 조사시간이 증가할수록, 마모량이 줄어든다는 사실을 확인했다. 다만, 실시예 3과 4 사이에는 유의미한 변화가 없음을 확인했다.

표 9

[0106] 조사시간과 마모도간의 상관관계

항목	마모량	
	물	유사생체용액
비교예	1.34	1.03
실시예1(30분)	0.84	0.58
실시예2(60분)	0.76	0.48
실시예3(90분)	0.43	0.44
실시예4(120분)	0.49	0.44

[0108] 그리고, 조사강도와 마모도의 상관관계를 도 20을 참조하여 살펴보면, 실시예 5,6,7,8은 비교예에 비해 마모량이 현저히 적음을 알 수 있었다. 그리고, 실시예 5, 6, 7, 8 간에도, 자외선의 조사세기가 10mW/cm² 단위로, 10mW/cm²에서 40mW/cm²까지 증가함에 따라, 마모량이 감소함을 확인할 수 있었다.

표 10

[0109] 조사강도와 마모도간의 상관관계

항목	마모량	
	물	유사생체용액
비교예	1.34	1.03
실시예5(10mW/cm ²)	0.87	0.75
실시예6(20mW/cm ²)	0.79	0.61
실시예7(30mW/cm ²)	0.50	0.52
실시예8(40mW/cm ²)	0.43	0.44

[0111] 또한, 친수성 용액의 농도와 마찰계수의 상관관계를 도 21을 참조하여 살펴보면, 실시예 3과 8은 비교예에 비해 마모량이 적음을 알 수 있었다. 그리고, 실시예3과 8의 경우에는, 용액의 농도가 증가함에 따라, 마모량도 함께 감소한다는 사실을 확인했다.

표 11

[0112] 농도와 마모도간의 상관관계

항목	마모량	
	물	유사생체용액
비교예	1.34	1.03
실시예8(0.25mol/L)	0.90	0.56
실시예3(0.5mol/L)	0.43	0.44

[0114] 물에 담긴 상태 그리고 유사생체용액에 담긴 상태에서의 실험사이에는 유의미한 차이를 발견할 수 없었다.

[0116] 위와 같이, 자외선의 조사시간 그리고 조사강도를 높여감에 따라 마모도가 감소하며, 친수성용액의 농도가 높을수록, 마모도도 감소한다는 사실을 알 수 있다.

[0117] 그리고, 앞서 측정한 실험결과들을 통해, 각 결과들의 연관성을 확인하기 위하여, 두께와 마찰계수간의 상관관계를 도 22와 23의 그래프로 나타내보았다. 도 22는 물속에 담궜진 시편의 친수성 층의 두께와 마찰계수간의 관계를 보여주는 그래프이고, 도 23은 유사생체용액속에 담궜진 시편의 친수성 층의 두께와 마찰계수간의 관계를 보여주는 그래프이다. 도 22와 23을 참조하면, 두께가 증가할수록 마찰계수가 감소함을 알 수 있었고, 이와 같은 현상은 물속에서나 유사생체용액속에서나 동일한 경향을 보여주었다. 또한, 물속에서의 마찰계수는 두께가 200nm이후 일정해졌으며, 유사생체용액에서의 마찰계수는 40nm이후로 일정해졌음을 확인했다.

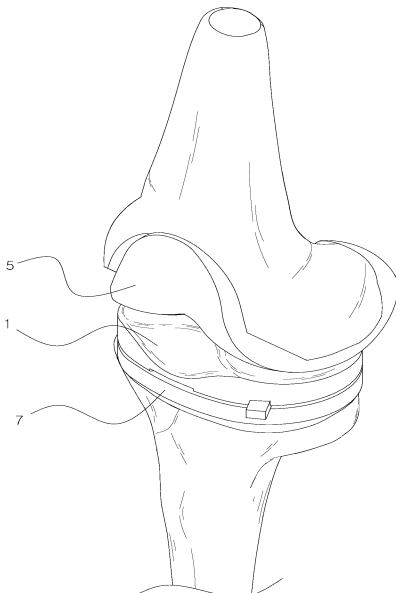
표 12

[0118] 두께와 마찰계수간의 상관관계

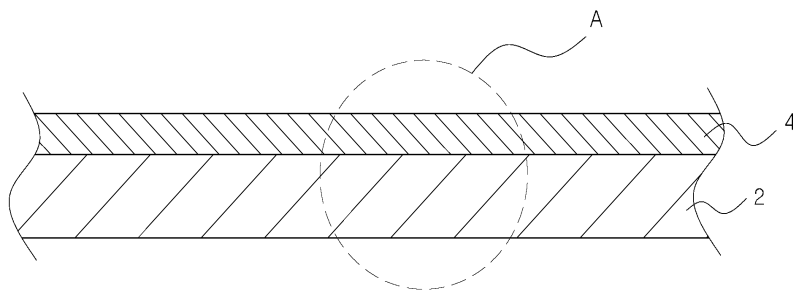
항목	두께	마찰계수	
		물	유사생체용액
비교예	0	0.02840	0.02216
실시예5	37.50	0.01903	0.01220
실시예6	97.25	0.01560	0.01261
실시예1	99.25	0.01240	0.01310
실시예2	106.75	0.01170	0.01010
실시예8	110.75	0.01721	0.01220
실시예7	171.50	0.01169	0.01230
실시예3	204.00	0.00930	0.01070
실시예4	278.25	0.00980	0.01060

도면

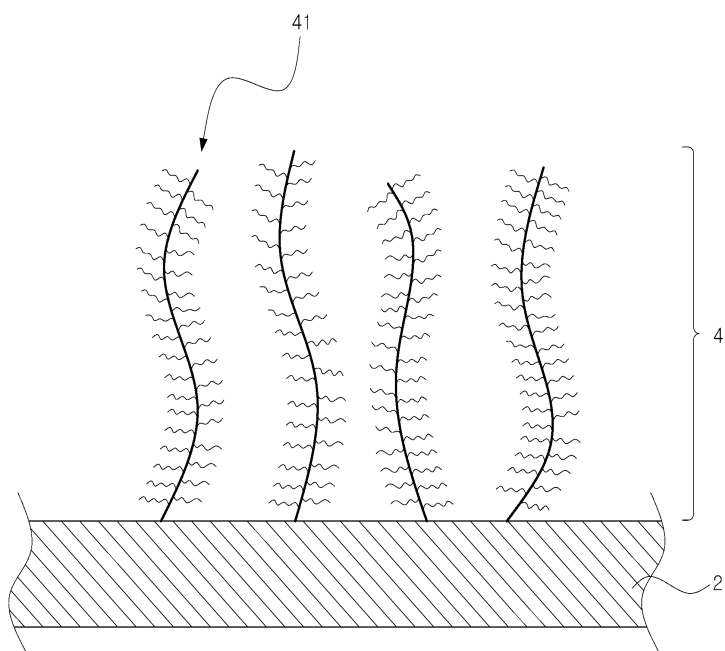
도면1



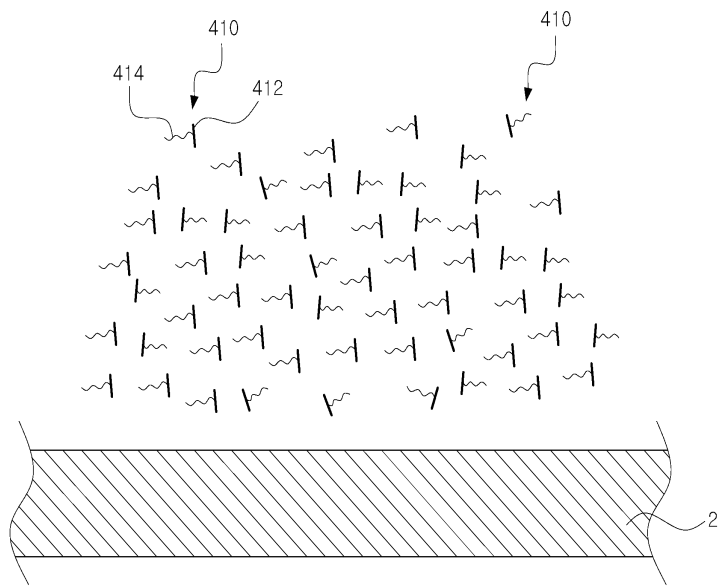
도면2



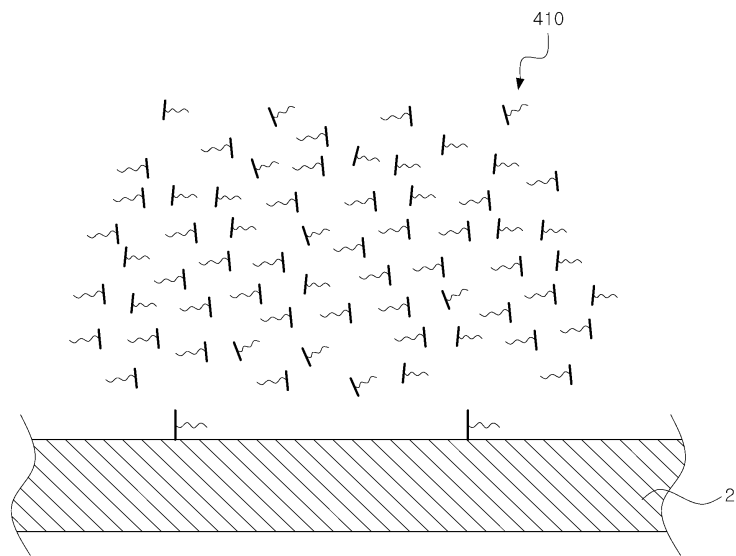
도면3



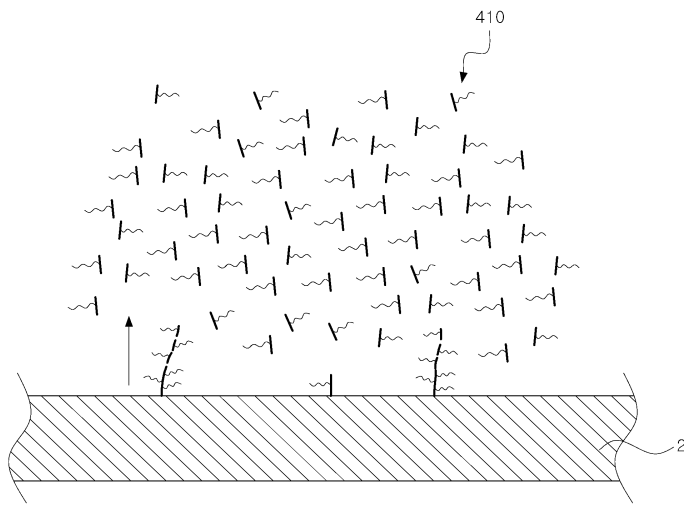
도면4a



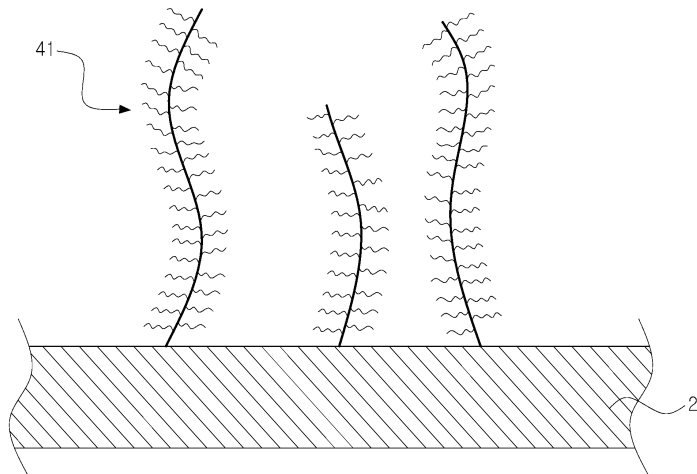
도면4b



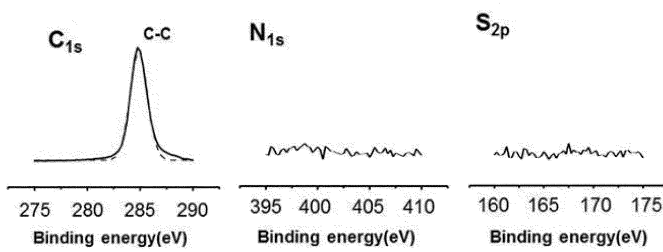
도면4c



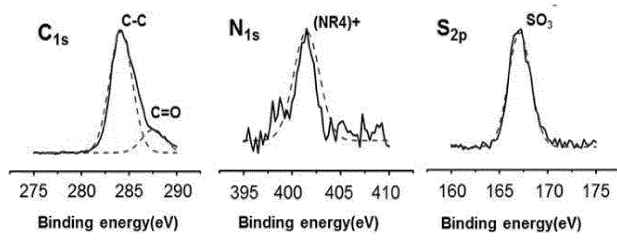
도면4d



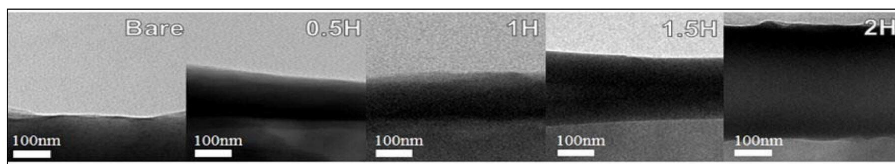
도면5



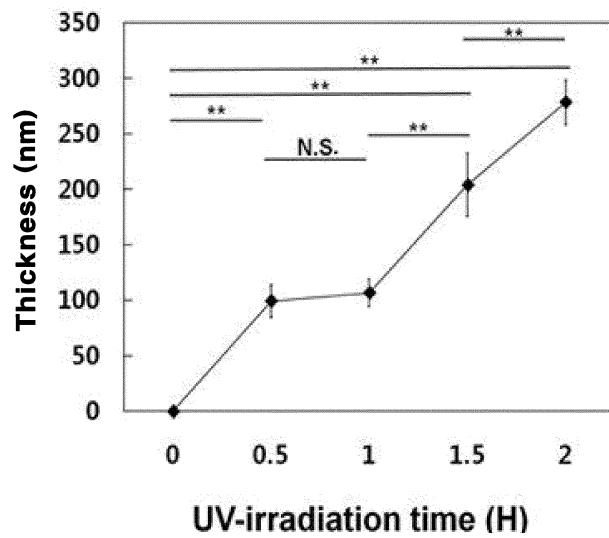
도면6



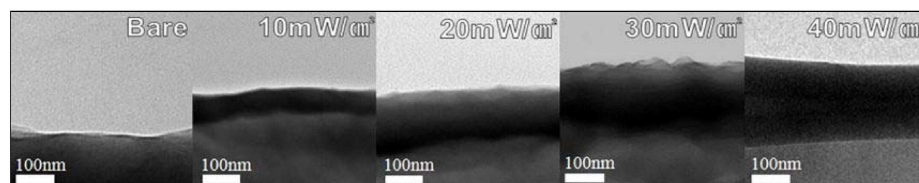
도면7



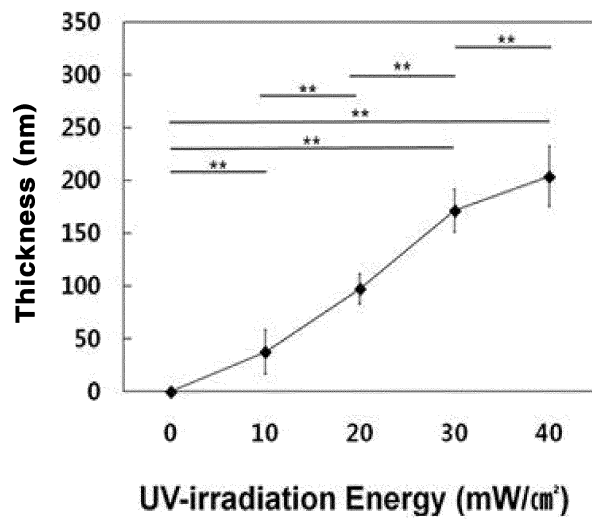
도면8



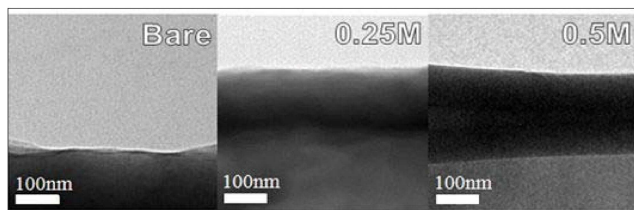
도면9



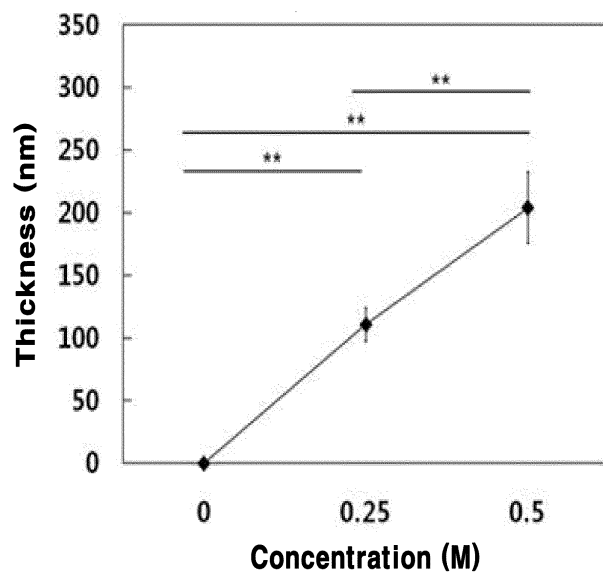
도면10



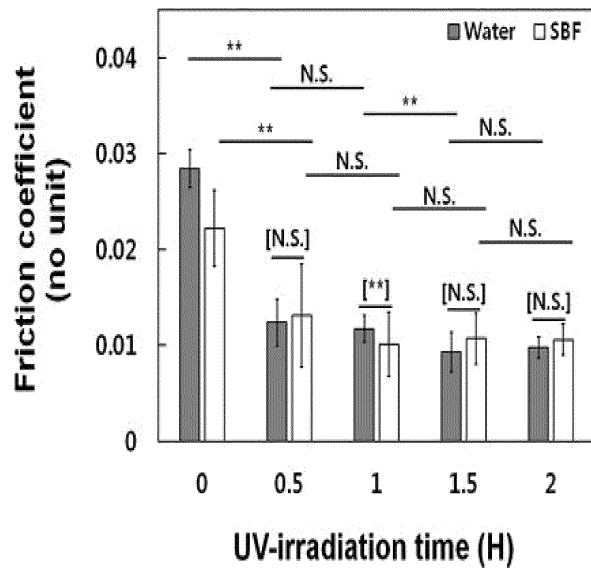
도면11



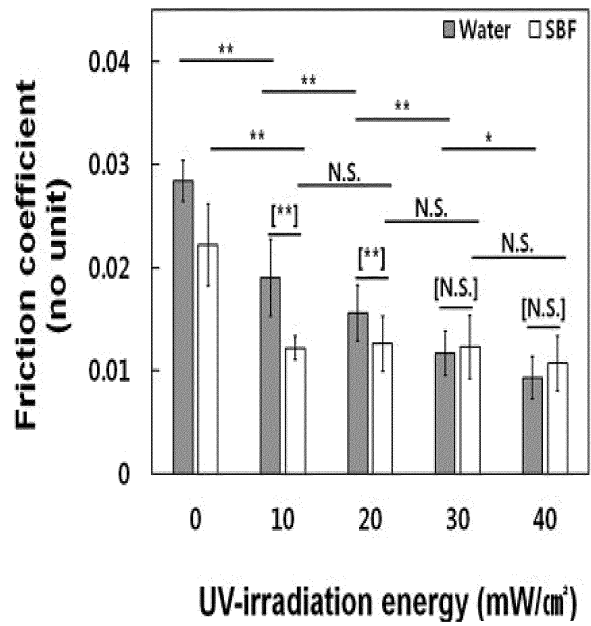
도면12



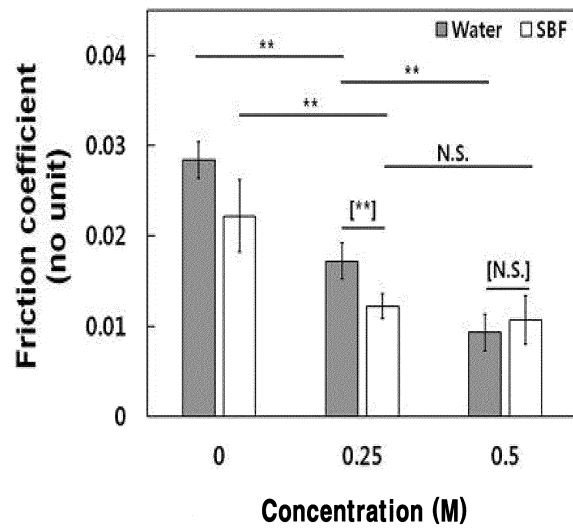
도면13



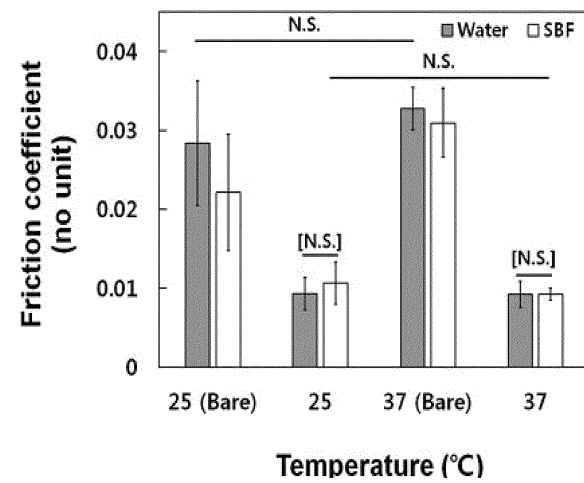
도면14



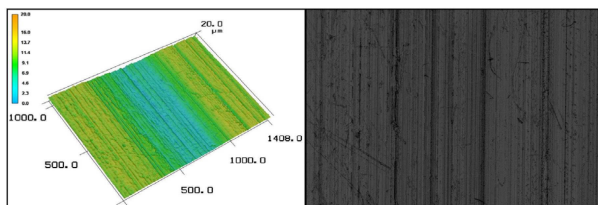
도면15



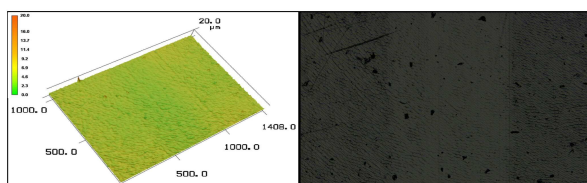
도면16



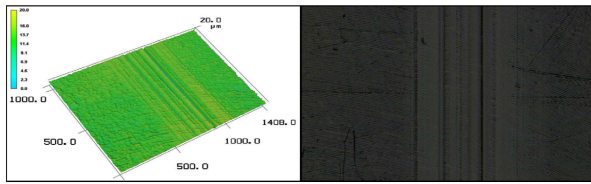
도면17a



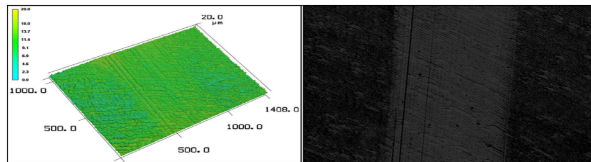
도면17b



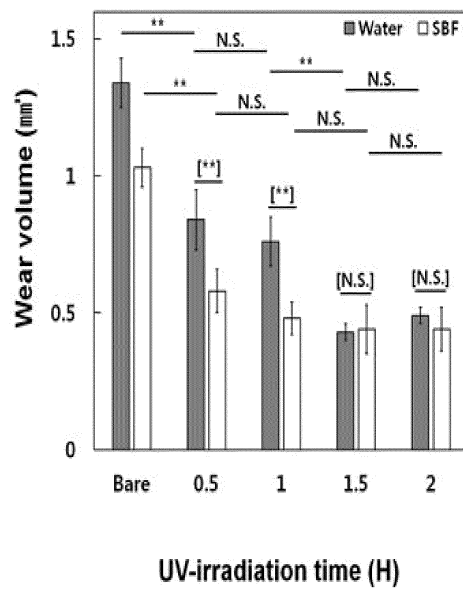
도면18a



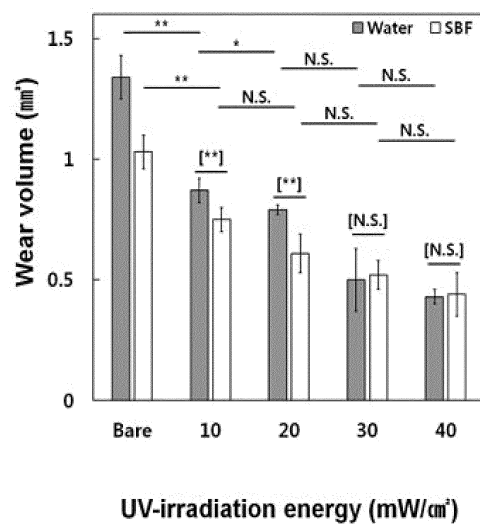
도면18b



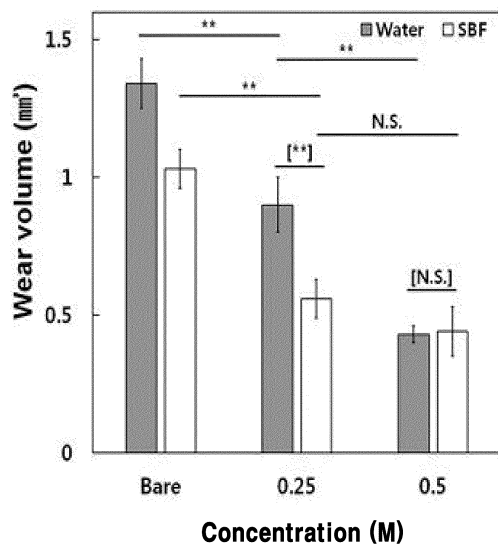
도면19



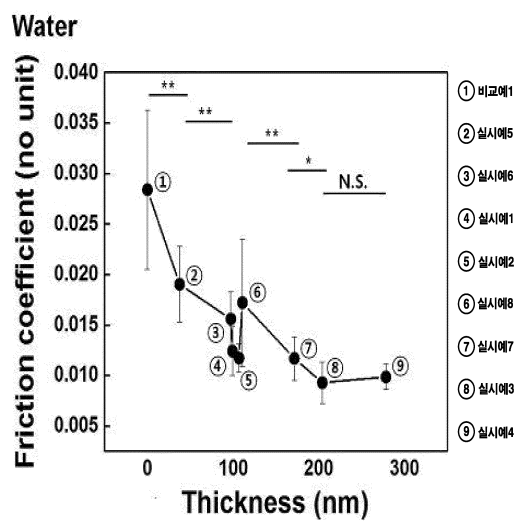
도면20



도면21



도면22



도면23

