



中华人民共和国医药行业标准

YY/T 0813—2010

交联超高分子量聚乙烯(UHMWPE) 分子网状结构参数的原位测定标准方法

Standard test method for in situ determination of network parameters of
crosslinked ultra high molecular weight polyethylene(UHMWPE)

2010-12-27 发布

2012-06-01 实施

国家食品药品监督管理局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法参考 ASTM F 2214—2002《交联超高分子量聚乙烯(UHMWPE)分子网状结构参数的原位测定标准方法》编制。

本标准与 ASTM F 2214—2002 的技术性差异如下：

——删除了第 15 章“关键词”；

——将附录 X1 改为附录 A，将附录 X2 改为附录 B，内容不变。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国外科植入物和矫形器械标准化技术委员会材料及骨科植入物分技术委员会(SAC/TC 110/SC 1)归口。

本标准起草单位：国家食品药品监督管理局天津医疗器械质量监督检验中心。

本标准主要起草人：姜熙、马春宝、齐宝芬。

交联超高分子量聚乙烯(UHMWPE) 分子网状结构参数的原位测定标准方法

1 范围

本试验方法描述了如何通过测定浸没在邻二甲苯中的超高分子量聚乙烯(以下简称 UHMWPE)样品的溶胀度,对经电离辐射或化学方法交联的 UHMWPE 的交联点密度、交联点间分子量以及重复单元的数量进行测定。本标准将对在上述测定中使用的试验技术和方法实例进行阐述。

本测试方法用于测量 UHMWPE 样品浸没在邻二甲苯溶剂中时高度发生的变化。体积溶胀度测定假设样品为各向同性交联且尺寸变化在各个方向均一致。这种测试方法避免了因溶剂蒸发或温度变化可能导致的不确定性。

本标准并非试图对所涉及到的所有安全问题进行阐述,即便是那些与其使用有关的安全问题。确立适当的安全及健康规范,以及在应用前明确管理限制的适用性,是本标准用户自身的责任。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ASTM D 2765 测定交联聚乙烯塑料溶胀度和凝胶含量的标准测试方法(Test methods for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics)

ASTM E 691 指导实验室间试验方法精密度测定的标准规范(Practice for conducting an inter-laboratory study to determine the precision of a test method)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

交联点密度 crosslink density

ν_d

理论上样品单位体积包含的平均交联点数量 [mol/dm³]。

3.2

交联点间分子量 molecular weight between crosslinks

M_c

理论上样品的交联点间平均分子量 [g/mol]。

3.3

溶胀度 swell ratio

q_s

样品材料处于溶胀平衡状态时的体积与未溶胀时体积的比率。

4 测试方法概要

测量立方体试样的高度,然后将其放入一个干燥容器内。根据 Flory 分子网络理论选择特定溶剂,并将其倒入容器中。加热容器至指定温度。监测试样高度随时间的变化,直到达到稳定状态(平衡点)。依据试样最终稳定状态下(平衡点)的高度和初始高度计算溶胀度。

5 意义和应用

5.1 本试验方法旨在表征以化学方法或电离辐射方法交联处理的超高分子量聚乙烯的交联程度。

5.2 测试结果会因测试温度、溶剂和使用方法的不同而异。在比较不同试验机构的试验数据时,应注意使用的试验条件和试剂是否相同。

5.3 本试验数据可用于剂量均匀度分析、基础研究和质检测试。

6 仪器

6.1 测试仪器应包括能对在溶剂中溶胀的试样任一维度上的变化进行非接触式测量的一切工具,可以包括但不限于:

6.1.1 机械测量仪器,如线性可变位移传感器(LVDT)。

如果使用机械探测器,则该探测器必须由如石英、陶瓷等热膨胀率极小的材料制成。

6.1.2 光学测量仪器,如摄像机或激光测微仪。

鉴于试验过程中系统温度会发生变化,光学测量仪器应不受 UHMWPE 试样任何折射率变化的影响。

6.1.3 感应测量仪器,如近程式传感器等。感应测量仪器应不受温度或试剂成分的影响。

6.2 测量仪器的灵敏度应为样本初始高度 H_0 的 1%。不确定度分析显示,当试样溶胀高度超过初始高度 50% 时,仪器的灵敏度会产生小于 10% 的交联点密度相对误差。较厚的试样允许使用灵敏度较低的测量仪器。

6.3 试剂在加热容器中应能至少达到 150 °C,扩展不确定度 ± 1 °C。温度梯度不应超过 0.2 °C/cm。(邻二甲苯沸点为 144 °C)

6.4 加热容器最小尺寸应至少为试样最大初始尺寸的 3 倍。

6.5 加热容器的容积应至少为试样体积的 10 倍。容器应完全密封,防止试验过程(一般为 2 h)中试剂挥发泄漏。

注:数据读取软件应至少以 0.1 Hz 的频率采集试样尺寸和温度数据。

7 试剂

7.1 邻二甲苯,分析纯,沸点 144 °C。

7.2 抗氧化剂,2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)¹⁾。

8 安全注意事项

8.1 邻二甲苯为毒性且可燃溶剂,必须穿戴隔热和化学保护实验手套进行处理。溶胀试验装置最好放

1) 商品名称:Irganox 1010 用于本试验,可获得令人满意的实验效果。

置在通风橱中进行试验,在空间不够的情况下可选用象鼻管排烟。切勿吸入邻二甲苯蒸汽,否则可能导致眩晕或头痛。

8.2 Irganox 1010,抗氧化剂,生产商注明为刺激性试剂,不可吸入。

9 测试样品

9.1 通过机加工制备至少 3 个最小高度为 500 μm 的测试样品。试样的上、下表面应平行且光滑,宽度和长度(或直径,若是圆柱形试样)应小于加热容器(见 6.4)尺寸的三分之一。为避免试样产生弯曲,试样的高-宽比应至少为 1 : 2;,最好为 1 : 1。应对试样进行机加工从而减轻试样的热降解。

9.2 试样的取向—鉴于溶胀行为取决于成型条件导致的分子排列,应对试样进行机加工,以便确定成型方向。从而,试样就可以在溶胀装置中以相对于成型的方向放置(即与挤出或模压方向垂直)。对试样进行如图 1 的标记以便放置试样。

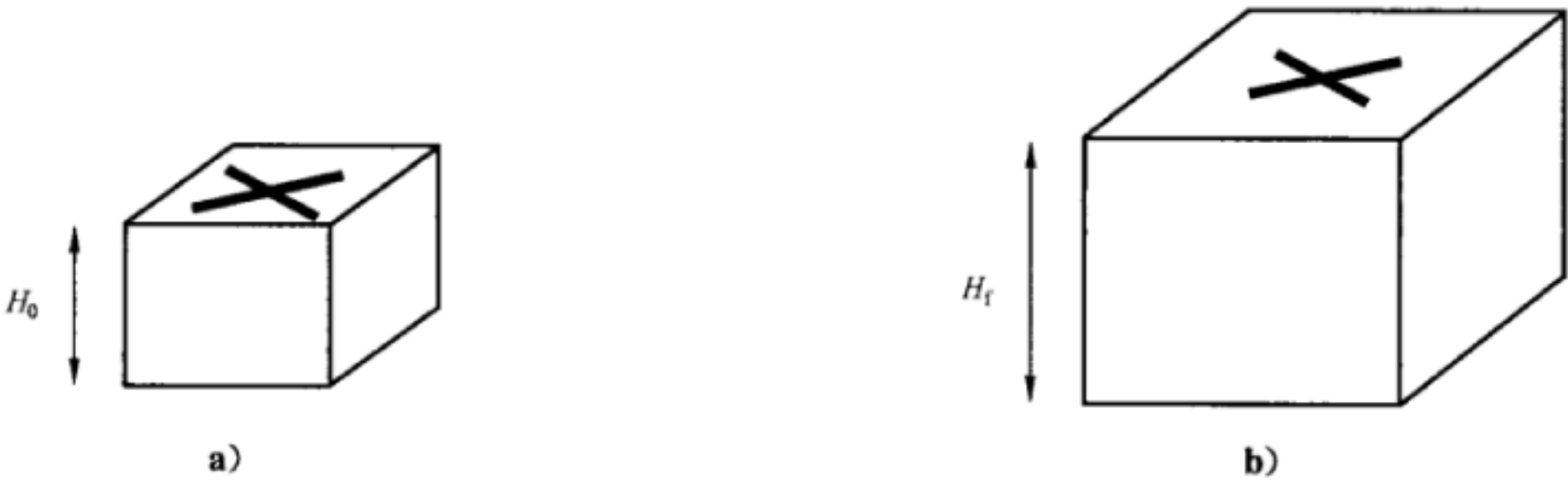


图 1 溶胀前[a)]、后[b)]测量方向的标记

10 步骤

- 10.1 向邻二甲苯中滴加大约 0.5%到 1%(质量分数)的抗氧化剂,制成试验原液。
- 10.2 用测微仪测量试样初始高度,精确到 1%。记录所测数据。对试样的测量方向作永久性标记,如图 1 所示。
- 10.3 预先用邻二甲苯浸湿试样,然后按 10.2 的标记方向将试样快速放入干燥的容器中。
- 10.4 使用 6.1 中描述的测量仪器测量试样的初始尺寸并记录。
- 10.5 对试样尺寸以 10 s 的频率开始记录数据。
- 10.6 将邻二甲苯原液缓慢加入容器中,避免扰动试样。
- 10.7 将容器中溶剂的温度升高至 130 °C ± 1 °C。
- 10.8 继续监测溶剂的温度和试样尺寸,直至达到平衡状态(±10 μm)后 15 min。
- 10.9 降低溶剂温度至 50 °C 以下。以环保方式丢弃邻二甲苯溶液,彻底清洁样品容器。
- 10.10 完成试验后仔细检查试样。观察试样是否有开裂、变黄或热降解发生的迹象。若有,则试验数据不可靠,应删除。

11 溶胀度的计算

溶胀度 q_s ,通过高度测量仪器显示的数据按式(1)计算得出:

$$q_s = V_f/V_0 = (H_f/H_0)^3 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_f ——最终体积;

V_0 ——初始体积；

H_t ——最终高度；

H_c ——初始高度。

注：计算假设试样具有各向同性。

12 交联点密度与交联点间分子量的计算

12.1 如果已知在特定温度下浸没在特定溶剂中的聚合物达到溶胀稳定状态时的溶胀度，且已知聚合物-溶剂体系 Flory 相互作用参数 χ_1 ，则可计算得出交联点密度、交联点间分子量以及交联点/分子链的数量。

12.2 根据 Flory 分子网络理论，聚合物-溶剂体系的溶胀度是弹性力与混合自由能所生成的应力相互对抗的结果。以下等式用稳定状态的溶胀度、Flory 相互作用参数和溶剂的摩尔体积 ϕ_1 的函数形式表示了交联点密度 ν_d 的计算公式^{2),3)}。

$$\nu_d = \frac{\ln(1 - q_s^{-1}) + q_s^{-1} + \chi_1 q_s^{-2}}{\phi_1 (q_s^{-1/3} - q_s^{-1/2})} \dots\dots\dots (2)$$

公式(2)假设三维网状结构主要由“H 键”或由一系列沿主链而非在分子链尾端的交联键构成。此外分子网络缠结可能也是产生色散力的原因之一。因此，计算所得的交联点密度将考虑到这些因素的影响。已证明公式(2)对溶胀度 q 不超过 10 或交联点间分子量 $M_c > 10\,000\text{ g/mol}$ 的试样适用。

12.3 简化公式(2)，可用于计算交联点间分子量 M_c ，其中 $\bar{\nu}$ 为聚合物比容。

$$M_c = (\bar{\nu} \nu_d)^{-1} \dots\dots\dots (3)$$

12.4 对于浸没在 130 °C 的邻二甲苯溶剂中的聚乙烯，应使用表 1 中参数。

表 1 参数参考值

参数	数值
χ_1 (邻二甲苯-PE, 130 °C)	$0.33 + 0.55/q_s$
ϕ_1 (邻二甲苯)/(cm ³ /mol)	136
$\bar{\nu}^{-1}$ /(g/dm ³)	920

13 报告

报告以下信息：

- 试样的完整信息；
- 使用的溶剂和试验温度；
- 试样初始高度；
- 试样最终高度；
- 计算所得的溶胀度、交联点密度、交联点间分子量；
- 试样相对成型方向的取向(挤出方向或模压成型方向)。

2) Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Ithaca and London, Cornell University Press, 1953.
3) Flory, P. J., and Rehner, J., "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling," J. Chem. Phys., 11(11), 1943, pp. 521-526.

14 精度和偏差

14.1 表 2、表 3 是建立在 2001 年 6 个实验室⁴⁾对 4 批超高分子量聚乙烯试样的一系列研究结果基础上。所有试样都是在同一实验室同一时间制备的。每个实验室从各批试样中选取三个试样进行试验。

从 NIST Reference[®] 8456 中选取的超高分子量聚乙烯被机加工成边长 5 mm 的立方体,在充氮气条件下包装,再分别以四种不同剂量(54.2 kGy、71.5 kGy、89.2 kGy 和 110.1 kGy)的 γ 射线辐射⁵⁾。

14.2 试验数据显示,在目前用于生产外科植入物用高交联 UHMWPE 的辐射剂量变化范围内,测定溶胀度的实验室间标准不确定度为 8%~11%。

表 2 四个试样的平均($\pm S_R$,实验室间绝对不确定度)溶胀度(q),交联点密度(ν_d)和交联点间分子量(M_c)数据总结

剂量 kGy	溶胀度 q	交联点密度 ν_d mol/dm ³	交联点间分子量 M_c g/mol
54.2	3.37±0.26	0.133±0.017	7 650±1 010
71.5	3.12±0.24	0.151±0.021	6 720±920
89.2	3.12±0.24	0.152±0.020	6 700±890
110.1	2.97±0.31	0.170±0.032	6 150±1 190

表 3 溶胀度(q),交联点密度(ν_d)和交联点间分子量(M_c)的实验室间(S_R)、实验室内部(S_r)相对不确定度总结

剂量 kGY	q 不确定度 %		ν_d 不确定度 %		M_c 不确定度 %	
	S_r	S_R	S_r	S_R	S_r	S_R
54.2	3.0	7.8	4.7	12.8	5.1	13.2
71.5	2.3	7.8	4.3	13.6	4.0	13.7
89.2	1.9	7.5	3.7	13.5	3.3	13.3
110.1	5.4	10.5	9.4	18.7	10.1	19.3

14.3 “ r ”、“ R ”的概念——如果实验室间绝对不确定度 S_r 和实验室内部绝对不确定度 S_R 是根据足够的试验数据计算得出的,则对于试验结果而言,取 3 个试样的平均值:

14.3.1 重复性 r ——比较同一实验操作员在同一天使用同样的实验设备,获得的同一材料的两次试验结果。若两次试验结果的差值大于该试验材料的 r 值,则认为试验结果无效。

14.3.2 重现性 R ——比较不同实验操作员在不同时间使用不同实验设备,获得的同一材料的两次试验结果。若两次试验结果的差值大于该试验材料的 R 值,则认为试验结果无效。

14.3.3 依据 14.3.1 和 14.3.2 做出的推断具有约 95%(0.95)置信度。

14.4 目前还没有公认的标准评价本测试方法的偏差。

4) Spiegelberg, S., Kurtz, S., Muratoglu, O., Greer, K., Costa, L., Wallace, S., and Cooper, C., Interlaboratory Reproducibility of Swell Ratio Measurements for Crosslinked Polyethylene, 48th Annual Meeting of the Orthopedic Research Society, Dallas, TX, 2002.
5) 边长 5 mm 的立方体试样可从 NIST Reference[®] 8457 外科植入物用聚乙烯立方体中选取。美国国家标准研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)地址:100 Bureau Dr., Stop 3460, Gaithersburg, MD 20899-3460.

附录 A
(资料性附录)
基本原理

A.1 本测试方法旨在阐述交联超高分子量聚乙烯材料溶胀行为的测定方法。

A.2 聚乙烯熔融时会膨胀,从而影响溶胀行为的测定,这可以通过试样从固体到熔体的密度变化来确定。熔融对相对高度变化或高度变化率的影响通过计算得出为 2.5%⁶⁾。

A.3 试样热膨胀影响可通过 UHMWPE 热膨胀系数计算得出。试样在 130 °C 以上时相对变化率小于 0.05%。

A.4 在接触测量中,若试样探测器限制了试样材料,其重量可能会导致溶胀度测量值偏低。这将取决于试样的弹性模量,而弹性模量又取决于溶胀度。例如,弹性模量为 100 MPa 的样品,承受 1 000 Pa 的压力时,高度会减少 1%。

A.5 聚合物分子可以在如模压成型或挤出等常规加工条件产生的流场中有序排列。分子序列可冻结成固体聚合物,呈现比完全随机取向的聚合物系统更低的熵态。倘若试样由各向异性材料机加工而成并用于溶胀测试,聚合物分子链在取向方向上的变形将比非取向方向上的更大,从而在垂直取向方向上发生不同的线性溶胀。因此,为提高试验的重复性/重现性,应保持所有试样相对标准加工方向取向的一致性。用户可以在两个方向中选择任一方向测定溶胀度,报告两种试验结果。

6) Muratoglu, O. K., Cook, J. L., et al., A Novel Technique to Measure the Crosslink Density of Irradiated UHMWPE, 24th Annual Meeting of the Society for Biomaterials, San Diego, CA, 1998.

附 录 B
(资料性附录)

精选统计术语索引(依据 ASTM E 691 编写)

- s_r ——重复性标准偏差;
 - s_R ——重现性标准偏差;
 - S_r ——绝对重复不确定度;
 - S_R ——绝对重现不确定度。
-

中华人民共和国医药
行业标准
交联超高分子量聚乙烯(UHMWPE)
分子网状结构参数的原位测定标准方法
YY/T 0813—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2011年12月第一版 2011年12月第一次印刷

*

书号: 155066·2-22759 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



YY/T 0813—2010