



中华人民共和国医药行业标准

YY/T 1707—2020

外科植入物 植入医疗器械用聚醚醚酮 聚合物及其复合物的差示扫描量热法

Implants for surgery—Differential scanning calorimetry of poly ether ether ketone
(PEEK) polymers and compounds for use in implantable medical devices

(ISO 15309:2013, MOD)

2020-02-21 发布

2021-01-01 实施

国家药品监督管理局 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修改采用 ISO 15309:2013《外科植入物 植入医疗器械用聚醚醚酮聚合物及其复合物的差示扫描量热法》。

本标准与 ISO 15309:2013 相比,除编辑性修改外,主要技术变化如下:

——关于规范性引用文件,本标准作了具有技术性差异的调整,以适应我国的技术条件,调整的情况集中反映在第2章“规范性引用文件”中,具体调整如下:

- 用等同采用国际标准的 GB/T 19466.1 代替 ISO 11357-1:2009;
- 用等同采用国际标准的 GB/T 19466.2 代替 ISO 11357-2;
- 用等同采用国际标准的 GB/T 19466.3 代替 ISO 11357-3;

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。

本标准由国家药品监督管理局提出。

本标准由全国外科植入物和矫形器械标准化技术委员会(SAC/TC 110)归口。

本标准起草单位:天津市医疗器械质量监督检验中心、赢创特种化学(上海)有限公司、国家药品监督管理局医疗器械技术审评中心、美敦力(上海)管理有限公司、北京市富乐科技发展有限公司。

本标准主要起草人:景明、马春宝、张红、甄珍、张译丹、耿芳、尹安远、白云生、徐秉智。

外科植入物 植入医疗器械用聚醚醚酮 聚合物及其复合物的差示扫描量热法

1 范围

本标准规定了使用差示扫描量热法(DSC)对制造植入医疗器械用聚醚醚酮(PEEK)聚合物及其复合物进行热分析的方法。

本标准适用于制造植入医疗器械用 PEEK 及其复合物玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)和冷却结晶温度(T_c)等转变温度的测定。

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。

GB/T 19466.1 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第1部分:通则(GB/T 19466.1—2004, ISO 11357-1:1997, IDT)

GB/T 19466.2 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第2部分:玻璃化转变温度的测定(GB/T 19466.2—2004, ISO 11357-2:1999, IDT)

GB/T 19466.3 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第3部分:熔融和结晶温度及热焓的测定(GB/T 19466.3—2004, ISO 11357-3:1999, IDT)

3 术语和定义

GB/T 19466.1 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

玻璃化转变 glass transition

无定形聚合物或半结晶聚合物中的无定形区域从(或到)黏流态,橡胶态到(或从)硬的、相对脆的玻璃态的一种可逆变化,通过加热过程中热流的阶跃变化显示出来。

3.2

玻璃化转变的外推起始温度 extrapolated onset temperature of glass transition

T_{eg}

由曲线低温侧的初始基线外推与曲线拐点处切线的相交点所对应的温度。

3.3

玻璃化转变的中点温度 midpoint temperature of glass transition

T_{mg}

与两条外推基线距离相等的线与曲线的相交点所对应的温度。

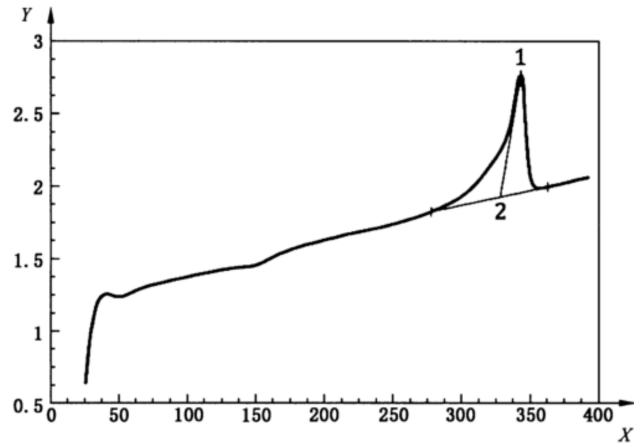
3.4

熔融温度 melting temperature

T_m

完全结晶或半结晶聚合物由固态向具有不同黏度液态转变的温度,在 DSC 曲线中表现为吸热曲线

的峰温度。见图 1。



说明：

X ——温度,单位为摄氏度(℃);

Y ——热流,单位为瓦每克(W/g);

1 ——吸热峰,343.84 ℃;

2 ——328.58 ℃/(49.13 J/g)。

注：DSC 曲线不包含除表 1 中列出的以外的转变。

图 1 PEEK 加热曲线的典型 DSC 曲线

3.5

结晶温度 crystallization

T_c

聚合物的无定形液态向完全结晶或半结晶固态转变的温度,在差示扫描量热法(DSC)曲线中表现为放热峰的峰温度。

4 设备和材料

4.1 差示扫描量热仪(DSC)

仪器的主要特征应符合 GB/T 19466.1 的规定。

4.2 样品坩埚

试验材料所需样品坩埚和参比坩埚应由相同的材料制成,具有相同的尺寸和质量。样品坩埚的材料相对 PEEK 在 500 ℃ 以内应具有物理及化学惰性。

示例:铝。

4.3 天平

天平应能测量样品、样品坩埚和参比坩埚质量,精度为 ± 0.01 mg。

4.4 标准物质

至少需要两种涵盖待测温度范围的经认证的标准物质。

4.5 气源

应使用惰性气体(例如:纯度为 99.99%或更高的氮气)。

5 测试样品

注意:PEEK 是一种坚硬的半结晶聚合物,在切割操作过程中应小心,以免造成损伤。

PEEK 聚合物的测试样品可以是粉末、颗粒或细粒形状,也可以是注塑成型或挤压成型聚合物样品上切下的碎片。当切割样品时,应避免产热或造成聚合物重新取向影响其特性。理想情况下,应该使用锋利的手术刀、剪刀或切片机。

6 试验条件和样品状态调节

6.1 试验条件

测试应在实验室环境条件下进行。应至少在试验开始前 1 h 打开 DSC,以便平衡电子元件和温度。

6.2 样品状态调节

样品应在 18 ℃~28 ℃的恒温下调节至少 4 h。

7 仪器校准

7.1 温度校准

测量两种标准物质的转变温度并依据 GB/T 19466.1 测量玻璃化转变的外推起始温度。将标称值与实测值进行比较。温度校准重复性应不超过 2%。

7.2 能量校准

确定两种标准物质的熔化热,并将这些值与标称值进行比较。重复性应不超过 2%。

8 步骤

8.1 基线测量

将具有相同质量的两个空样品坩埚分别放置在样品支持器上。调节到实际测量的条件。在要求的温度范围内,DSC 曲线(即仪器基线)应接近一条直线。如果观察到明显的基线曲率变化,检查样品支持器是否被污染。

注:采用计算机控制的仪器,可以通过从 DSC 曲线中扣除仪器基线来修正多余的曲率变化。

当得不到理想的直线时,在确认其重复性后记录 DSC 曲线。

8.2 样品制备

每个批次或被抽查样品应至少准备两个样品,按照以下步骤进行,以下称重精确至 0.1 mg:

- 称量并记录样品坩埚和盖的质量;
- 将 PEEK 样品放入样品坩埚。调整样品质量使其在 5 mg~15 mg 之间,记录样品质量;
- 按照制造商推荐的步骤使用盖密封样品坩埚;

- 再次称量密封的样品坩埚并记录质量；
- 称量并记录参比坩埚的质量。按照制造商推荐的步骤使用盖密封参比坩埚；
- 再次称量密封的参比坩埚并记录质量。

8.3 放置样品坩埚

使用适当的仪器(如镊子)将样品和参比坩埚放入对应的 DSC 加热炉中。确保坩埚底部与加热炉之间良好、紧密的接触。关闭仪器盖。

8.4 温度扫描程序

应使用以下温度程序：

- a) 以 20 °C/min 的升温速率将样品从 30 °C 加热到 400 °C；
- b) 在 400 °C 恒温保持 5 min；
- c) 以 20 °C/min 的降温速率从 400 °C 冷却至 30 °C；
- d) 以 20 °C/min 的升温速率从 30 °C 再次加热到 400 °C。

8.5 样品检查

从仪器上取下样品坩埚,并检查坩埚是否有溢出或变形。如果发生溢出或变形,分离坩埚和盖,观察残留的样品是否有挥发或反应迹象。

由于 PEEK 和 PEEK 复合物具有稳定性,不应发生样品坩埚溢出和(或)变形。

如果在一批 PEEK 或 PEEK 复合物中观察到任何挥发或反应的迹象,则该测试结果应舍弃。

8.6 数据分析

8.6.1 总则

数据应根据仪器制造商的说明进行处理。

8.6.2 熔融温度

应根据 GB/T 19466.3 确定并记录熔融温度 T_m 。

8.6.3 结晶温度

应根据 GB/T 19466.3 确定并记录冷却过程中的结晶温度 T_c 。

8.6.4 玻璃化转变温度

应根据 GB/T 19466.2 从第二个加热周期开始测定玻璃化转变温度。以 T_{eig} 或 T_{mg} 来记录玻璃化转变温度 T_g 。

9 试验报告及典型性能

除 GB/T 19466.1 所要求的信息外,检测报告应包括批号或样品型号。转变过程中典型转变温度范围在表 1 中给出。

如果有任何转变温度超出预期范围,那么该批次的 PEEK 聚合物,或 PEEK 复合材料可能不适合外科植入物应用。

表 1 转变温度的典型范围

参数	转变温度/℃
T_g	125~165
T_m	320~360
T_c	260~320

参 考 文 献

- [1] YY/T 0660 外科植入物用聚醚醚酮(PEEK)聚合物的标准规范
-