

1931

YY

中华人民共和国医药行业标准

YY/T 0772.4—2022

代替 YY/T 0772.4—2009

外科植入物 超高分子量聚乙烯 第4部分：氧化指数测试方法

Implants for surgery—Ultra-high-molecular-weight polyethylene—
Part 4: Oxidation index measurement method

(ISO 5834-4:2019, MOD)

2022-08-17 发布

2023-09-01 实施



国家药品监督管理局 发布

目 次

前言	III
引言	V
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 测试样品	2
5 材料和仪器	2
6 意义和用途	3
7 试验步骤	3
8 计算	3
9 报告	5
参考文献	7

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是《外科植入物 超高分子量聚乙烯》的第4部分。《外科植入物 超高分子量聚乙烯》已经发布了以下部分：

- 第1部分：粉料(GB/T 19701.1)；
- 第2部分：模塑料(GB/T 19701.2)；
- 第3部分：加速老化方法(YY/T 0772.3)；
- 第4部分：氧化指数测试方法(YY/T 0772.4)；
- 第5部分：形态评价方法(YY/T 0772.5)。

本文件代替 YY/T 0772.4—2009《外科植入物 超高分子量聚乙烯 第4部分：氧化指数测试方法》，与 YY/T 0772.4—2009 相比，主要技术变化如下：

- 更改了本体氧化指数的定义和计算方法(见 3.2 和 8.7, 2009 年版的 3.2 和 8.7)；
- 更改了氧化指数的定义(见 3.7, 2009 年版的 3.7)；
- 更改了氧化峰面积的定义和计算方法(见 3.9 和 8.2, 2009 年版的 3.9 和 8.2)；
- 增加了对试样上残留的脂肪进行去除的表述(见 7.1)；
- 增加了氧化指数出现负值时的处理建议(见 8.4)；
- 更改了计算方法的要求(见 9.5, 2009 年版的 9.5)。

本文件修改采用 ISO 5834-4:2019《外科植入物 超高分子量聚乙烯 第4部分：氧化指数测试方法》。

本文件与 ISO 5834-4:2019 的技术差异及其原因如下：

- 用等同采用国际标准的 GB/T 19701.2 代替了 ISO 5834-2, 以适应我国的技术条件, 提高可操作性；
- 用等同采用国际标准的 GB/T 21461.1 代替了 ISO 11542-1, 以适应我国的技术条件, 提高可操作性；
- 用修改采用国际标准的 GB/T 21461.2 代替了 ISO 11542-2, 以适应我国的技术条件, 提高可操作性；
- 更改了氧化峰面积的定义(见 3.9, ISO 5834-4:2019 中 3.9), 有助于标准使用者对不同氧化程度的样品选取适宜的氧化峰积分范围, 便于不同实验室对比测试结果；
- 删除了减少光谱扫描次数的建议(见 ISO 5834-4:2019 中 5.2.1), 以确保测试结果的重复性和再现性；
- 增加了氧化指数出现负值时的处理建议(见 8.4), 以确保当氧化程度较低时, 测试结果更具合理性；
- 更改了计算方法的要求(见 9.5, ISO 5834-4:2019 中 9.5), 便于不同实验室间对比氧化指数的测试结果。

本文件由国家药品监督管理局提出。

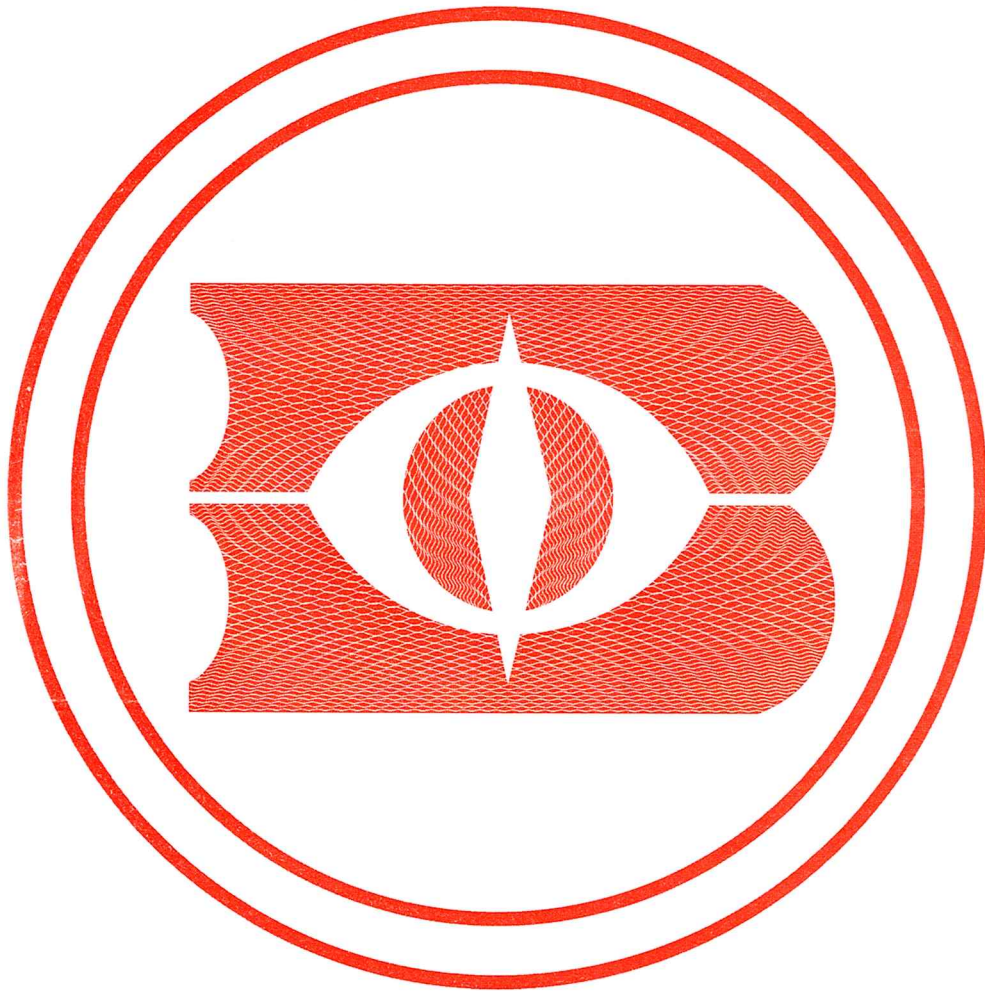
本文件由全国外科植入物和矫形器械标准化技术委员会(SAC/TC 110)归口。

本文件起草单位：天津市医疗器械质量监督检验中心、国家药品监督管理局医疗器械技术审评中心、苏州微创关节医疗科技有限公司、帝斯曼(中国)有限公司、大博医疗科技股份有限公司、史赛克

(北京)医疗器械有限公司、施乐辉医用产品国际贸易(上海)有限公司。

本文件主要起草人:姜熙、张旺、付瑞芝、张娜、郭增越、孙嘉怿、李晓云、俞天白、李炫、王慧萍、曾达、林志雄、张海明、张松伟、李晨曦、郝瑞星。

本文件于 2009 年首次发布,本次为第一次修订。



引 言

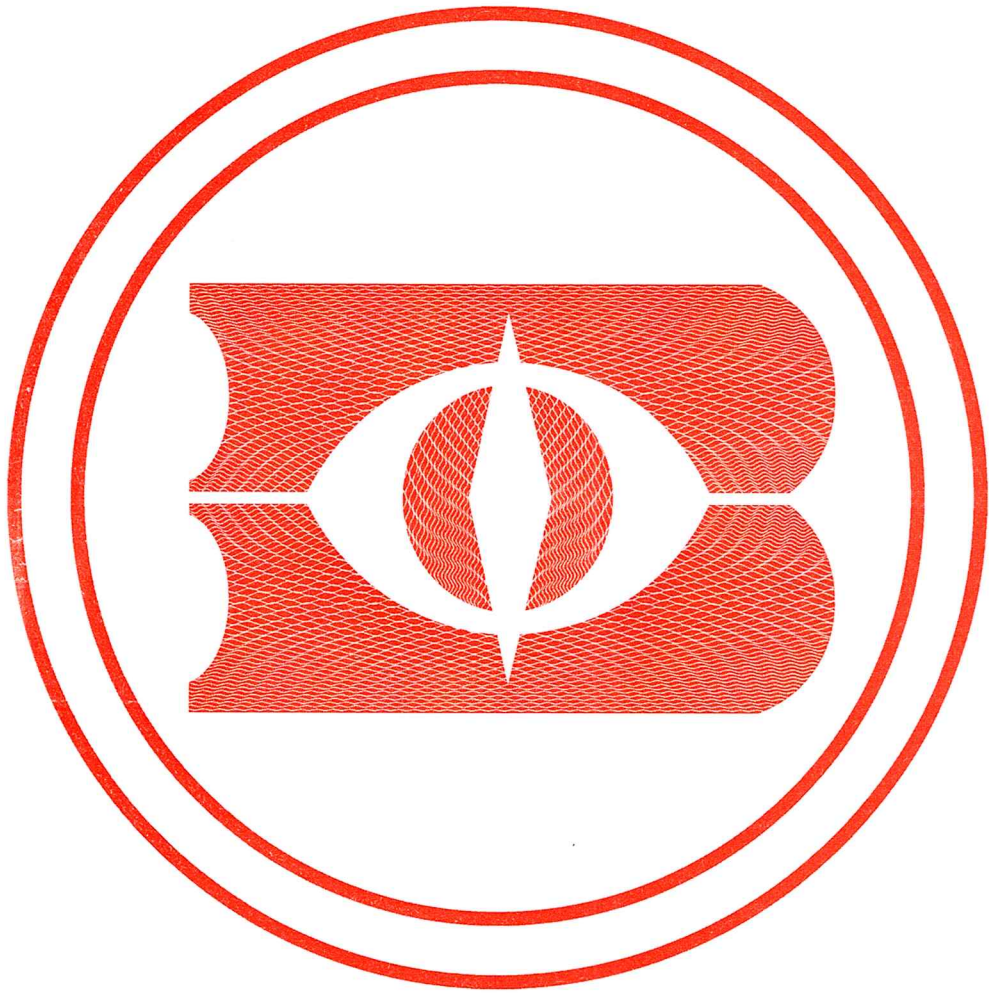
《外科植入物 超高分子量聚乙烯》由 5 个部分组成,给出了外科植入物用超高分子量聚乙烯(粉料、模塑料)的相关要求及试验方法。

- 第 1 部分:粉料,规定了外科植入物用超高分子量聚乙烯粉料的要求及相应的试验方法。
- 第 2 部分:模塑料,规定了外科植入物用超高分子量模塑料(如板材、棒材)的要求及相应的试验方法。
- 第 3 部分:加速老化方法,规定了超高分子量聚乙烯样品和部件加速老化的方法,通过高温和高氧压下的条件来加速材料的氧化,从而评估其潜在的长期化学和机械稳定性。
- 第 4 部分:氧化指数测试方法,规定了超高分子量聚乙烯的相对氧化程度的测试方法。
- 第 5 部分:形态评价方法,规定了超高分子量聚乙烯塑料形态质量的测试方法,通过测定不完全熔融的缺陷数量来评价模塑料相对固化质量(形态学)。

本文件为第 4 部分,提供了一种外科植入物用超高分子量聚乙烯相对氧化程度的测试方法。对材料进行红外光谱分析,中心位于 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 附近的羰基吸收峰强度($>\text{C}=\text{O}$)与材料中存在的化学结合氧的含量有关。其他形式的化学结合氧(R_1OR_2 , R_1OOR_2 , ROH 等)不能用此方法检测。

尽管此方法可能为研究人员提供一种比较各种超高分子量聚乙烯样品中羰基氧化相对程度的方法,但其他形式的化学结合氧亦公认是影响材料特性的重要因素。

红外方法的适用性已在许多文献报道中得到了证明。本文件描述的方法已经通过实验室间研究(ILS)进行了验证,即使用以 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 附近的 C-H 吸收峰强度(面积)对样品的厚度进行归一化。



外科植入物 超高分子量聚乙烯

第4部分：氧化指数测试方法

1 范围

本文件规定了超高分子量聚乙烯相对氧化程度的测试方法。

本文件适用于外科植入物用超高分子量聚乙烯。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 19701.2 外科植入物 超高分子量聚乙烯 第2部分：模塑料(GB/T 19701.2—2016, ISO 5834-2:2011, IDT)

GB/T 21461.1 塑料 超高分子量聚乙烯(PE-UHMW) 模塑和挤出材料 第1部分：命名系统和分类基础(GB/T 21461.1—2008, ISO 11542-1:2001, IDT)

GB/T 21461.2 塑料 超高分子量聚乙烯(PE-UHMW) 模塑和挤出材料 第2部分：试样制备和性能测定(GB/T 21461.2—2008, ISO 11542-2:1998, MOD)

3 术语和定义

GB/T 21461.1、GB/T 21461.2界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

光阑尺寸 **aperture size**

L_a

红外光谱仪进行光谱测试时，使用的矩形光阑的长度和宽度或者圆形光阑的直径。

3.2

本体氧化指数 **bulk oxidation index**

$I_{ox,b}$

在试样的待测面中心附近大约 0.5 mm 范围内采集的氧化指数平均值。

注：通常测定本体氧化指数的区域是含有最小氧化指数的稳定区域。然而，对于厚度小于 8 mm~10 mm 的样品，根据氧化状态的不同，中心区域可能呈现最高的氧化指数。

3.3

定位深度 **depth locator**

d_1

从关节面或研究表面到采集光谱并计算对应 I_{ox} 的采集点之间的测量距离。

3.4

增益尺寸 **increment size**

L_i

在试样切片上采集连续红外光谱的两个相邻采集点间的距离。

注：对于给定试样，这个距离一般是个固定值。

3.5

归一化峰面积 normalization peak area

A_{norm}

在 $1\ 330\ \text{cm}^{-1} \sim 1\ 396\ \text{cm}^{-1}$ 之间的归一化峰的总面积。

注：此面积是计算基线和光谱曲线之间的面积，见图 1。

3.6

氧化 oxidation

氧通过化学共价键与超高分子量聚乙烯分子结合。

3.7

氧化指数 oxidation index

I_{ox}

中心位于 $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 附近的羰基吸收峰面积 (A_{ox}) 与 $1\ 330\ \text{cm}^{-1} \sim 1\ 396\ \text{cm}^{-1}$ 之间的 C—H 弯曲振动吸收峰面积 (A_{norm}) 的比值。

注：见图 1。

3.8

氧化指数曲线 oxidation index profile

试样的氧化指数随着定位深度变化而变化的图形。

注：此曲线是 I_{ox} 对 d_1 作图。图形可以反映试样全部厚度内氧化指数的变化。

3.9

氧化峰面积 oxidation peak area

A_{ox}

中心位于 $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 附近的羰基吸收峰的总面积。

注：此面积是计算基线和光谱曲线之间的面积，见图 1。

3.10

表面氧化指数 surface oxidation index

$I_{\text{ox},s}$

从试样关节面或研究表面到 3 mm 深的亚表面之间的氧化指数平均值。

4 测试样品

测试样品应由 GB/T 19701.2 中规定的 1 型、2 型或 3 型超高分子量聚乙烯模塑料制造。

注：用于测试的超高分子量聚乙烯成品没有添加光稳定剂，因此需要避免紫外线的影响。

5 材料和仪器

5.1 材料

用于氧化指数测试的试样应由符合 GB/T 19701.2 要求的超高分子量聚乙烯模塑料制造。

5.2 仪器

5.2.1 红外光谱仪

经校准的，能够在分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$ 、 $0.2\ \text{mm} \times 0.2\ \text{mm}$ 的光阑条件下，在 $1\ 200\ \text{cm}^{-1} \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范

围内,对厚度为 $150\ \mu\text{m}\sim 250\ \mu\text{m}$ 的薄膜进行透射吸收光谱测量的设备。推荐的增益尺寸为 $0.2\ \text{mm}$ 。如果可以证明其他形式的光谱采集[如百分比反射、衰减全反射(ATR)等]、光阑和增益尺寸能产生等的结果,则可以用来采集样品的吸收光谱。光阑太大可能会导致氧化指数曲线的精确度降低。

当使用傅立叶变换红外光谱仪时,每个光谱应至少扫描 32 次。红外光谱仪和样品仓可以用不含湿气和二氧化碳的惰性气体(如氮气、氦气或氩气)吹扫,从而将这些因素对光谱的干扰最小化。

5.2.2 试样架

能够在光阑下准确定位样品的设备。

5.2.3 显微切片机

能够切制与关节面或研究表面垂直的厚度为 $150\ \mu\text{m}\sim 250\ \mu\text{m}$ 的切片或薄膜的设备。

6 意义和用途

本文件描述的方法可以用于测量在实时条件下,如货架老化、植入后老化以及加速老化后的超高分子量聚乙烯部件的氧化指数。

7 试验步骤

7.1 试样的制备

使用切片机或其他适当的设备,制备厚度为 $150\ \mu\text{m}\sim 250\ \mu\text{m}$ 的切片。切片一般在关节面中心或研究表面中心取材。切片方向一般垂直于关节面或研究表面。

如果样品是从体内取出的植入物或接触过脂肪的体外试样,应将上述样品浸没在试剂(庚烷或己烷)中,从而萃取出聚合物中的脂肪。这是由于脂肪的存在会干扰羰基吸收峰。

7.2 试样在光谱仪中的定位

经过背景校正后,将试样薄膜(切片)首先置于光谱仪中,使光阑对准薄膜上从关节面或研究表面开始的第一个 $200\ \mu\text{m}$ 处。随后,从关节面或研究表面到相反表面之间,以 $200\ \mu\text{m}$ 的采点间隔在膜宽方向上连续采集光谱。可以使用较大的采点间隔,然而间隔太大可能导致氧化指数曲线的精确度降低。

7.3 红外光谱仪的准备

按照制造商的建议和 5.2.1 中描述的条件准备红外光谱仪用于采集透射吸收光谱,按照 7.2 采集连续谱图。

8 计算

8.1 概述

按照 8.2~8.8 的计算方法得出的结果可以描述试样的氧化特性或者比较不同试样的氧化特性。

8.2 氧化峰面积

对于每一个吸收光谱,应计算中心位于 $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰总面积(见图 1, A_{ox})。此面积是在试样的吸收曲线以下,校正基线以上围成的峰面积。校正基线的起点、终点应与吸收曲线的起点、终

点相同。

注：对于显著氧化的样品，其羰基吸收峰通常很强且宽。对于这类样品，吸收峰和基线的起点和终点可以设置为 $1\ 650\ \text{cm}^{-1} \sim 1\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 。对于氧化程度很低的样品，相对于氧化程度高的样品，其羰基吸收峰通常很弱且窄。对于这类样品，吸收峰和基线的起点和终点可以缩小范围至 $1\ 680\ \text{cm}^{-1} \sim 1\ 765\ \text{cm}^{-1}$ 。

8.3 归一化峰面积

对于每一个吸收光谱，应计算在 $1\ 330\ \text{cm}^{-1} \sim 1\ 396\ \text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰总面积(见图 1, A_{norm})。此面积是在试样的吸收曲线以下，相同起点和终点之间的校正基线以上围成的峰面积，起点和终点分别是 $1\ 330\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 396\ \text{cm}^{-1}$ 。

8.4 氧化指数

对于每一个吸收光谱，通过将氧化峰面积(8.2)除以归一化峰面积(8.3)来计算其 I_{ox} ，见图 1。

注：当氧化程度较低时， I_{ox} 可能会出现负值，该负值可以理解为噪声或无法检出的氧化，可将 I_{ox} 的负值处理为 0。

8.5 定位深度

按照公式(1)计算定位深度(d_1)：

$$d_1 = 0.5L_a + nL_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

L_a —— 步进方向上的光阑尺寸，单位为微米(μm)；

n —— 光阑从关节面或研究表面起始位置开始移动的增益次数；

L_i —— 增益尺寸，单位为微米(μm)。

注：仪器记录的吸收光谱是红外光束扫描的试样(光阑)区域的光谱。式中 $0.5 L_a$ 是将光阑中心位置相对于起点或样品膜边缘的距离计算在内。

8.6 试样的表面氧化指数

通过计算定位深度(d_1)值在 $0\ \text{mm} \sim 3\ \text{mm}$ 之间的试样氧化指数(I_{ox})平均值来计算试样的 $I_{\text{ox},s}$ 。

注 1：通常，在真实使用过程中，试样亚表面到试样关节面的最初 $3\ \text{mm}$ 区域会经历最大程度的实时氧化和最大应力。 $I_{\text{ox},s}$ 反映试样在这一重要区域的氧化程度。

对于呈现低氧化水平的样品，羰基区基线的波长应设置为 $1\ 680\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 765\ \text{cm}^{-1}$ 。

注 2：目前，对于需要缩小羰基区基线范围的低氧化水平的定义尚未达成一致意见。

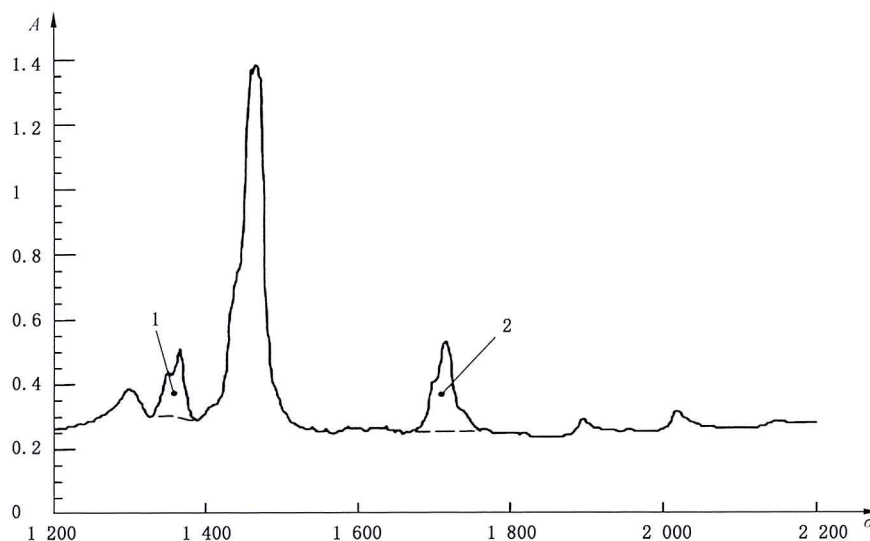
注 3：ASTM F2102—2017 中给出了纯超高分子量聚乙烯的实验室间比对结果。

8.7 试样的本体氧化指数

通过计算对应于材料中心大约 $0.5\ \text{mm}$ 范围内的试样氧化指数(I_{ox})平均值来计算试样的 $I_{\text{ox},b}$ 。

8.8 试样氧化指数曲线

将试样的氧化指数(I_{ox})对相应的定位深度(d_1)作图。



标引序号说明：

A —— 吸收值；

σ —— 波数, cm^{-1} ；

1 —— 归一化峰面积, $A_{\text{norm}}(1\ 370\ \text{cm}^{-1})$ ；

2 —— 氧化峰面积, $A_{\text{ox}}(1\ 720\ \text{cm}^{-1})$ ；

$I_{\text{ox}} = A_{\text{ox}}/A_{\text{norm}}$ 。

图 1 经氧化的超高分子量聚乙烯典型红外光谱图
(定义了用 $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 峰面积作为氧化指数的归一化峰面积)

9 报告

9.1 概述

关于试样制备、材料前处理历史和光谱仪操作参数的细节记录是非常重要的。报告应至少包括 9.2~9.8 的信息。

9.2 关于材料的信息

报告中应包括材料类型、材料批号、成型方式、制造商和制造商批号,还应包括成型后的任何特殊处理,例如热等静压(HIP)、退火、灭菌、交联、稳定化处理、加速老化和贮存条件。

9.3 试样信息

每个试样都应明确标明是植入物,体内取出植入物或实验室测试样品。应详细描述试样的几何形状,并注明试样膜相对于样品几何形状的取向情况。报告中应包括原始试样的任何特殊后处理,例如退火、灭菌、交联、稳定化处理、加速老化和贮存条件。

报告中应包括试样膜的厚度和总宽度以及试样膜的任何特殊后处理,例如退火、灭菌、交联、稳定化处理、加速老化和贮存条件。

9.4 红外光谱仪参数

报告中应包括光谱仪的制造商和型号、光阑尺寸、增益尺寸、光谱分辨率和扫描次数。

9.5 计算方法

报告中应明确描述计算 I_{ox} 、 $I_{ox,s}$ 、 $I_{ox,b}$ 、 I_{ox} 曲线的方法,至少包括氧化峰面积 A_{ox} 计算时设置的起点和终点。

9.6 试样的表面氧化指数

报告中应包括每个试样的表面氧化指数。

9.7 试样的本体氧化指数

报告中应包括每个试样的本体氧化指数。

9.8 试样的氧化指数曲线

报告中应包括每个试样的氧化指数曲线。

参 考 文 献

- [1] ISO 5834-2 Implants for surgery—Ultra-high molecular weight polyethylene—Part 2: Moulded form
- [2] ISO 5834-3 Implants for surgery—Ultra-high molecular weight polyethylene—Part 3: Accelerated ageing methods
- [3] ISO 14242(all parts) Implants for surgery—Wear of total hip-joint prostheses
- [4] ISO 14243(all parts) Implants for surgery—Wear of total knee-joint prostheses
- [5] ASTM F2102—2017 Standard Guide for Evaluating the Extent of Oxidation in Polyethylene Fabricated Forms Intended for Surgical Implants
-

中华人民共和国医药
行业标准
外科植入物 超高分子量聚乙烯
第4部分:氧化指数测试方法
YY/T 0772.4—2022

*

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(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

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

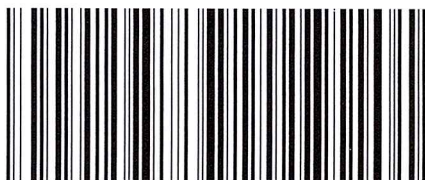
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 26 千字
2022年8月第一版 2022年8月第一次印刷

*

书号: 155066·2-36737 定价 22.00 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 0772.4-2022



码上扫一扫 正版服务到