ICS 11.080.040
CCS C31

中国医疗器械行业协会
China Association for Medical Devices Industry

团 体 标 准

T/CAMDI 134.4—2024

医疗器械用高分子材料和包装材料老化试验指南
第4部分：加速老化温度选择方法

Aging test guidance on polymer materials and packaging materials for medical devices—Part 4: Methods for selecting accelerated aging temperatures

2024-12-31 发布 2025-1-3 实施

中国医疗器械行业协会 发布

目　　次

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。

本文件为 T/CAMDI 134《医疗器械用高分子材料和包装材料老化试验指南》的第 4 部分。T/CAMDI 134 已发布了以下部分：

——第 4 部分：加速老化温度选择方法。

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专利的责任。

本文件由中国医疗器械行业协会医用高分子制品专业分会提出。

本文件由中国医疗器械行业协会医用高分子制品专业分会标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：安徽和美瑞医用包装材料有限公司、四川省药品检验研究院（四川省医疗器械检测中心）、杜邦（中国）研发管理有限公司、上海建中医疗器械包装股份有限公司、上海新上化高分子材料有限公司、斯坦德科创医药科技（青岛）有限公司、厦门当盛新材料有限公司、南微医学科技股份有限公司、河南省驼人医疗科技有限公司、成都市新津事丰医疗器械有限公司、山东中保康医疗器具有限公司、上海正邦医疗科技有限公司、宁波汉科医疗器械有限公司、深圳市保安医疗用品有限公司、威海洁瑞医用制品有限公司、中石化（北京）化工研究院有限公司、威海德生技术检测有限公司、通标标准技术服务（上海）有限公司、苏州苏大卫生与环境技术研究所有限公司、江西省医疗器械检测中心、宁波韦科医疗科技有限公司、黑龙江省药品检验研究院、甘肃省医疗器械检验检测所、无锡市宇寿医疗器械有限公司。

本文件主要起草人：闫宁、王红平、臧海深、张云霞、汪友琼、周成、钟伟勤、付丽、朱倩沁、李宁、侯迎娜、田兴龙、许晓丹、方建新、金幼蓉、桂文娟、于春娜、武鹏、王晓君、宋晓敏、李冬梅、向婧、刘聪、朱波、申彦峰、桑卫东。

引　言

T/CAMDI 134 《医疗器械用高分子材料和包装材料老化试验指南》提供了医疗器械用高分子材料和包装材料老化试验方案的设计、实时老化条件的确定、加速老化试验方法的适用性及老化因子 Q_{10} 的选择、加速老化温度的选择方法、加速老化湿度的选择方法，拟由五个部分组成：

——第 1 部分：老化试验方案设计；

——第 2 部分：实时老化条件确定；

——第 3 部分：加速老化试验方法适用性及 Q_{10} 选择；

——第 4 部分：加速老化温度选择方法；

——第 5 部分：加速老化湿度选择方法。

本文件中加速老化温度的选择要首先考虑医疗器械用高分子材料和包装材料（简称材料）的表征情况，这里所述的材料表征是指可能影响加速老化研究结果的材料特性包括：

a) 组成；

b) 形态学（玻璃态、非结晶态、半结晶态、高度结晶态和百分结晶度等）；

c) 热转化温度（T_m、T_g、HTD）

d) 过程助剂、催化剂、润滑剂、残留溶剂、腐蚀气体和填料。

加速老化方案制定时选择保守温度，可根据材料的表征和预期的贮存条件来确定试验所用温度。材料表征和组成是建立加速老化温度上限的依据，可在医疗器械用高分子材料和包装材料表征的基础上考虑温度上限。加速老化温度可能对医疗器械用高分子材料和包装材料带来极端挑战，材料的性能可能发生大的变化，从而导致错误的试验结果。合理选择加速老化温度可避免材料发生任何物理转变，以确保材料不会因超出使用范围的极端条件而受损。加速老化温度（T_{AA}）的选择越高，加速老化因子（*AAF*）就越大，从而加速老化的时间就越短。但不能无节制地提高加速老化温度来缩短加速老化时间。过高的温度可能会对材料产生在实时温度或室温下不可能发生的影响。同时加速老化温度选择越低，加速老化因子（*AAF*）就越小，从而加速老化的时间就越长，过于保守的选择加速老化温度，会造成老化试验周期加长，产品上市周期延长。因此在材料表征基础上，经严格评估后，科学的确定加速老化温度（T_{AA}）是非常重要的。本文件给出了医疗器械用高分子材料和包装材料加速老化试验前，通过材料表征研究，确定加速老化温度的指南。

医疗器械用高分子材料和包装材料老化试验指南 第4部分：加速老化温度选择方法

1　范围

本文件给出了医疗器械用高分子材料和包装材料加速老化时的温度选择指南。

本文件适用于医疗器械用高分子材料和包装材料。

注：由高分子材料构成的医疗器械可参考本文件。

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 1633　热塑性塑料维卡软化温度（VST）的测定

GB/T 1634.2　塑料　负荷变形温度的测定　第2部分：塑料和硬橡胶

GB/T 1634.3　塑料　负荷变形温度的测定　第3部分：高强度热固性层压材料

GB/T 2918　塑料　试样状态调节和试验的标准环境

GB/T 9352　塑料　热塑性塑料材料试样的压塑

GB/T 17037.1　塑料、热塑性塑料材料注塑试样的制备　第1部分：一般原理及多用途试样和长条试样的制备

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 36800.2—2018　塑料　热机械分析法（TMA）　第2部分：线性热膨胀系数和玻璃化转变温度的测定

GB/T 37426　塑料　试样

ISO 2818　塑料 通过机械加工制备试样（Plastics — Preparation of test specimens by machining）

ISO 10724–1 塑料 热塑性塑料材料注塑试样的制备 第1部分：一般原理及多用途试样和长条形试样的制备（Plastics－Injection moulding of test specimens of thermosetting powder moulding compounds（PMCs）－Part 1：General principles and moulding of multipurpose test specimens）

3　术语和定义

GB/T 36800.2—2018和GB/T 19466.2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

无定形聚合物或部分结晶聚合物中的无定形区，从粘流态或橡胶态转向硬而脆的状态，或从硬而脆的状态转向黏性态或橡胶态的可逆变化。

3.2

玻璃化转变温度（T_g）　glass transition temperature

无定型聚合物（包括结晶型聚合物中的非结晶局部）由玻璃态向高弹态或者由后者向前者的转变温度。是无定型聚合物大分子链段自由运动的最低温度，也是制品工作温度的上限。发生玻璃化转变的温度范围的近似中点的温度。

注：根据材料的特性及选择的试验方法和测试条件的不同，玻璃化转变温度（T_g）可能和材料已知的 T_g 值不同。

3.3

热变形温度　heat deflection temperature；HDT

热变形温度是表达被测物的受热与变形之间关系的参数。对高分子材料或聚合物施加一定的负荷，以一定的速度升温，当达到规定形变时所对应的温度。

3.4

马丁耐热温度　Martin's Temperature

马丁耐热温度是指材料在一定条件下能够长时间保持其力学性能和化学性能的最高温度。通常情况下，马丁耐热温度是指材料在空气中长时间使用时的最高温度。

3.5

维卡软化温度　Vicat softening temperature；VST

维卡软化温度是测定热塑性塑料于特定液体传热介质中，在一定的负荷、一定的匀速升温条件下，试样被 1 mm^2 针头压入 1 mm 深度时的温度。

注：本方法仅适用于大多数热塑性塑料。

4　加速老化原理

4.1　理论依据

目前大部分医疗器械用高分子材料和包装材料的加速老化是根据阿列纽斯化学速率函数建立加速老化公式。

4.2　加速老化因子的计算

$$AAF=Q_{10}^{[(T_{AA}-T_{RT})/10]} \quad \text{(1)}$$

式中：

AAF——加速老化因子；

T_{AA}——加速老化温度，单位为摄氏度（℃）；

T_{RT}——预设的实际储存温度，单位为摄氏度（℃）；

Q_{10}——阿列纽斯化学速度方程系数。

4.3　加速老化时间的确定

$$AAT=RT/AAF \quad \text{(2)}$$

式中：

AAT——加速老化时间；

RT——期望或要求的实际时间；

AAF——加速老化因子。

要想获得 AAT 必须明确以下参数，且应在实施加速老化前予以明确。现在普遍认识如下：

a) Q_{10} 如果在没有其他经确认的合适数据，一般会将老化因子保守的选定为 2 或 1.8；

b) T_{AA} 加速老化温度的选择要首先考虑医疗器械用高分子材料和包装材料的表征情况，选定的加速老化温度不能高于材料的热转化温度。通常情况下，温度高于 60 ℃ 会使材料发生非线性变

化的机率提高，所以通常不建议使用高于 60 ℃ 的加速老化温度，除非是有其他证据证明材料可以耐受更高温度；

c) T_{RT} 预设的实际储存温度指的是加速老化试验零时刻温度。加速老化零时刻温度就是实时老化的环境温度，只有这两个温度一致，加速老化的结果才能表征实时老化的结果。一般情况下，选择室温即（20~25）℃之间，其中 25 ℃ 是较为保守的温度参数。

4.4　加速老化温度的选择

在加速老化试验中，所选取的加速老化温度水平应保证不达到改变材料物理特性的临界点。温度选择宜避免材料发生任何物理转变。首先考虑医疗器械用高分子材料和包装材料的组成，一些简单组成的医疗器械用高分子材料和包装材料可以通过文献查询获得此参数，大部分情况需要考虑医疗器械用高分子材料以及包装材料的表征情况。

高分子材料因热而出现的物理变化（化学变化一般需要更高的温度）的最低温度一般是玻璃化转变温度，但这种情况是有条件的，其仅限于非晶态单一组分（未添加[1]未共混[2]）高分子聚合物。所以一般把开始出现形变的温度定义为出现物理变化开始温度，热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度都是表征高分子材料因热而出现的物理变化的最低温度，不同的高分子材料耐热温度受很多因素影响（见 4.5），一般会采取热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度中的最低值作为表征值，当然这里面也遵循一些理论和经验（见 7.2）。常用的一些高分子聚合物热学测试标准见附录 A。

4.5　影响高分子材料耐热温度的因素

4.5.1　化学成分是影响耐热温度的最主要因素之一。不同的化学成分会影响材料的热稳定性和热膨胀系数，从而影响热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度。

4.5.2　结构形态也是影响耐热温度的重要因素之一。不同的结构形态会影响材料的热稳定性和热膨胀系数，从而影响热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度。

4.5.3　加工工艺也是影响耐热温度的重要因素之一。不同的加工工艺会影响材料的热稳定性和热膨胀系数，从而影响热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度。

4.5.4　使用条件也是属于影响耐热温度的重要因素之一。不同的使用条件会影响材料的热稳定性和热膨胀系数，从而影响热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度。

5　样品制备

5.1　按照 GB/T 9352（或按 ISO 2818，若适用）或 GB/T 17037.1（或按 ISO 10724－1，若适用）或有关协议制备试样。模塑试样测得的试验结果取决于制备试样时使用的模塑条件。应按照有关材料标准或有关方面协议确定模塑条件。使用压塑试样时，厚度方向应为模塑施加力的方向。对于片状材料，试样厚度（通常为片材厚度）应在 3 mm～13 mm 范围内，最好在 4 mm～6 mm 范围。试样还可按 GB/T 37426（试样类别 A1）所规定的多用途试样的中央狭窄部分切取制备。

5.2　由于模塑条件不同而导致的试验结果差异，可在试验前对试样进行退火处理，使变形减到最小。由于不同材料要求不同的退火条件，因此，若需要退火时，只能使用材料标准规定或有关方面商定的退火程序。

[1] 未添加指制品加工中未添加其他添加剂，例如：增塑剂、增强剂等其他助剂。

[2] 未共混指制品加工中未添加其他高分子材料进行共混改性（物理共混）或共聚，这里不包含原材料本身是经化学接枝改性的聚合物（化学改性），经化学改性的高分子聚合物在这里视为另一种不同类别的高分子聚合物而单独考虑。

6　状态调节

测定前，应按材料相关标准规定或供需双方商定的方法对试样进行状态调节。除非受试材料另有特殊规定，状态调节和试验环境应符合 GB/T 2918 的规定。玻璃化转变温度得到的结果受状态调节影响很大。

7　加速老化试验温度确定方法

7.1　常用高分子材料耐热性能分类和处理方法

7.1.1　低耐热类高分子材料：热变形温度小于 100 ℃的高分子材料（或树脂）。具体品种包括但不限于：聚乙烯（PE）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）、丙烯腈–丁二烯－苯乙烯共聚物（ABS）及聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）。

7.1.2　中耐热类高分子材料：热变形温度在（100～200）℃之间的高分子材料（或树脂）。具体品种包括但不限于：聚丙烯（PP）、聚氟乙烯（PVF）、聚偏二氯乙烯（PVDC）、聚砜（PSU）。

7.1.3　高耐热类高分子材料：热变形温度在（200～300）℃之间的高分子材料（或树脂）。具体品种包括但不限于：聚苯硫醚（PPS）、氯化聚醚（CPT）、聚芳酯（PAR）、聚醚醚酮（PEEK）、聚苯酯（POB）、可熔聚酰亚胺（PI）、氨基塑料（AF），环氧树脂（EP），酚醛塑料（PF），聚四氟乙烯（PTFE）等。

7.1.4　超高耐热类高分子材料：热变形温度大于 300 ℃的一类高分子材料（或树脂）。其种类很少，具体品种包括但不限于：聚苯酯（POB）、聚苯并咪唑（PBI）、不熔聚酰亚胺（PI）、聚硼二苯基硅氧烷（PBP）、液晶高分子（LCP）。

7.1.5　本文件 7.1.2、7.1.3、7.1.4 中的中、高、超高耐热级别的单一组分高分子材料可直接采用 60 ℃作为加速老化试验温度（宜考虑老化设备的温度误差波动），也可以通过本文件以下章节的研究方法进行研究，可适当提高加速老化试验温度以减少加速老化时间。

注：60 ℃是针对绝大多数高分子材料的一个保守选择，在很多情况下可以通过对高分子材料和包装材料的研究适当地提高老化温度。一些在高于 60℃下进行加速老化的案例可参见本文件有关参考文献。

7.1.6　本文件 7.1.1 中的低耐热的高分子材料宜按本文件 7.2～7.7 提供的方法考虑材料的耐热性能对加速老化试验温度的影响。

7.1.7　本文件 7.1.2、7.1.3、7.1.4 中的中、高、超高耐热级别的热塑性材料中添加了其他添加剂（例如：增塑剂、增强剂等其他助剂）或在制品加工中添加了其他高分子材料进行共混改性或原材料本身就是经接枝改性的聚合物，宜按本文件 7.2～7.7 提供的方法考虑材料的耐热性能对加速老化试验温度的影响。

7.1.8　对于橡胶类和热固性高分子材料（不包含弹性体材料），即使是同一种高分子材料，由于结构和组成可能不同，其耐热性能差别可能很大，宜按本文件 7.2～7.7 提供的方法考虑材料的耐热性能对加速老化试验温度的影响。

7.2　方案选择

7.2.1　由非晶态单一组分高分子聚合物构成的高分子和包装材料，查该聚合物的 T_g 来确定加速老化试验最高温度：查出该聚合物的玻璃化转变温度 T_g，加速老化试验最高温度保守选择 $T_{AA}=T_g-13$（℃）；极限选择 $T_{AA}=T_g-10$（℃）。高分子聚合物热转化温度见附录 B。一些常见的非晶态和含部分结晶或结晶的高分子聚合物的识别见附录 C。

7.2.2　由非晶态未添加有共混高分子聚合物构成的高分子和包装材料 T_g 计算方法见 7.3。加速老化试验最高温度保守选择 $T_{AA}=T_g-13$（℃）；极限选择 $T_{AA}=T_g-10$（℃）。

7.2.3　由含部分结晶或结晶的单一组分的高分子聚合物构成的高分子和包装材料可以通过查寻物化手册或供应商物化表确定该聚合物的热变形温度（HDT）或维卡软化温度（VST）确定加速老化试验温度，常见的高分子聚合物耐热温度见附录 D。由于热变形温度（HDT）和维卡软化温度（VST）有多种试验条件的选择，具体实验条件选择见 7.5 和 7.6。加速老化试验最高温度保守选择 T_{AA}=HDT–13（℃）或 T_{AA}=VST–13（℃）；极限选择 T_{AA}=HDT–10（℃）或 T_{AA}=VST–10（℃）。

7.2.4　由非晶态有添加或有共混高分子聚合物构成的高分子和包装材料可通过测定 T_g 确定加速老化试验温度，T_g 测试方法见 7.4；也可以通过测试聚合物的热变形温度（HDT）或维卡软化温度（VST）确定加速老化试验温度，相应测试方法分别见 7.5 和 7.6。

7.2.5　由含部分结晶或结晶的有添加或有共混的高分子聚合物构成的高分子和包装材料测试方法见 7.5 和 7.6。

7.2.6　对于硬质橡胶制品，按 7.5 和 7.6 试验时有困难的可参见 7.7。

7.3　玻璃化转变温度 T_g 的计算方法

7.3.1　由非晶态未添加有共混高分子聚合物构成的高分子和包装材料可通过公式（3）计算共混物的玻璃化转变温度。

7.3.2　计算公式：

$$\frac{1}{T_g}=\frac{W_1}{T_{g1}}+\frac{W_2}{T_{g2}}+\frac{W_3}{T_{g3}}+\ldots\ldots+\frac{W_n}{T_{gn}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots（3）$$

式中：

T_g ——共混物的玻璃化转变温度（开尔文温度 K）；

T_{gn}——共混物中其中一种高分子聚合物的玻璃化转变温度（开尔文温度 K）；

W_n——共混物中其中一种高分子聚合物所占的重量百分比。

注：共混物各个组分比例不确定的不可按上述公式计算，具体方法见 7.2.4。

7.3.3　共混物的玻璃化转变温度计算示例见附录 E。

7.4　玻璃化转变温度试验方法

测量玻璃化转变温度常用的方法有以下五种：

a)　热力学测试方法、差示扫描量热法（DSC），见 GB/T 19466.1、GB/T 19466.2；
b)　动态力学分析法（DMA），动力学测试方法，见 GB/T 33061.11；
c)　热机械分析法（TMA），见 GB/T 36800.2、GB 11998；
d)　膨胀计法；
e)　折光率法。

这些测试方法原理不同，因而测试结果相差很多。但前两种方法测试结果非常接近，结果一致性非常高，目前文献报道一般以前三种测试方法为主，我国一般采用第一种方法测试。

注：玻璃化转变温度测试过程中如出现多个温度值，以最低值为准。

7.5　热变形温度试验方法

7.5.1　负荷下热变形温度测定：热变形性能指材料在外力（如重力、弯曲力、剪切力等）作用下，由于温度升高而产生变形的一种性能。高分子材料的热变形性往往与其玻璃化转变温度、软化点、熔融等性能有关。为了测量材料随温度上升而发生的变形，最常用的方法是“热变形温度试验”、“维卡软化温度试验”和“马丁耐热温度试验”。这三种方法原理基本相同，都是将预定应力作用下的标准试样安放于等速升温体系中，然后测定其到达规定变形时的温度。

7.5.2　测量热变形温度常见的标准方法见 ASTM D648、ISO 75–2、GB/T 1634.2 和 GB/T 1634.3。

7. 5. 3　由于各标准所规定的测试方法、单位系统等有所区别，所以测试结果也有所不同的。

7. 5. 4　GB/T 1634.2 规定了三种使用不同恒定弯曲应力值测定条件：

a)　使用 1.80 MPa 弯曲应力的 A 法；

b)　使用 0.45 MPa 弯曲应力的 B 法；

c)　使用 8.00 MPa 弯曲应力的 C 法。

7. 5. 5　对于热塑性材料和橡胶类材料一般以 GB/T 1634.2 中 1.80MPa 下弯曲应力的 A 法录得的数据为准，ASTM D648 也要以和 GB/T 1634.2 方法试验条件相对应的数据为准。当采用 0.45 N/mm^2 的表面应力时，试样所受的力比较小，这样试验的相对误差较大。另外，采用较小表面应力时，仅仅对于常温下就比较软质的材料，才选用小负荷的表面应力；对于高强度热固性层压材料应以 GB/T 1634.3 中 8.0 MPa 下弯曲应力的 C 法录得的数据为准，采用 ASTM D648 也要以和 GB/T 1634.3 方法试验条件相对应的数据为准。B. 2. 1 已经明确热固性树脂聚合物均是非晶态高分子聚合物，所以这类材料也可以使用测试玻璃化转变温度 T_g 的方法确定老化试验温度。

7. 5. 6　不论何种材料，对于同一种塑料，比如尼龙，按照不同测试方法得到的结果确实存在一定差别，且有着相同的规律，GB/T 1634.2（平放）＜GB/T 1634.2（侧立）＜ASTM D648（侧立）。采用 ASTM D648 方法，施以 1.82 MPa 负荷时测出的温度一般情况下要比施以 0.45 MPa 负荷的低。对某些对压力敏感的更是如此。

7. 5. 7　热变形温度和维卡软化温度是在一台设备上测定的。

7. 6　维卡软化温度试验法

7. 6. 1　维卡软化温度常用试验方法见 ASTM D1525、GB/T 1633 和 ISO 306。

7. 6. 2　GB/T 1633 标准规定了四种测定热塑性高分子材料维卡软化温度（VST）的试验条件：

a)　A_{50} 法：使用 10 N 的力，加热速率为 50 ℃/h；

b)　B_{50} 法：使用 50 N 的力，加热速率为 50 ℃/h；

c)　A_{120} 法：使用 10 N 的力，加热速率为 120 ℃/h；

d)　B_{120} 法：使用 50 N 的力，加热速率为 120 ℃/h。

7. 6. 3　GB/T 1633 规定的四种方法仅适用于热塑性高分子材料，所测得的是热塑性高分子材料开始迅速软化的温度。仅阐述了测试的方法步骤等，未明确规定测试条件如何选择。针对不同的材料需查询相应的材料规范，GB/T 1633 材料规范中一般有明确的要求。有争议时仲裁方法为 B_{50} 法，B_{50} 法是最保守的数值。

7. 7　马丁耐热温度试验法

7. 7. 1　马丁耐热温度的测试方法有多种，其中最常用的是热失重法和热机械分析法。热失重法是通过将样品加热至一定温度，然后在空气中进行热失重实验，测定样品的质量变化率，从而确定马丁耐热温度。热机械分析法则是通过对样品进行热机械分析，测定样品的热膨胀系数和热变形温度，从而确定马丁耐热温度。

7. 7. 2　在按一定速度等速升温加热空气内试样承受一定的弯曲应力，测量试样自由端使加荷杠杆臂端产生规定下降高度时的温度，并以之作为评价高分子材料高温变形趋势的方法。HG/T 3847 给出了塑料（如尼龙）、橡胶等高分子材料耐热温度测试的方法。

附录 A
（资料性）
高分子聚合物热学测试标准清单

表 A.1 给出了常用的一些高分子聚合物热学测试标准。

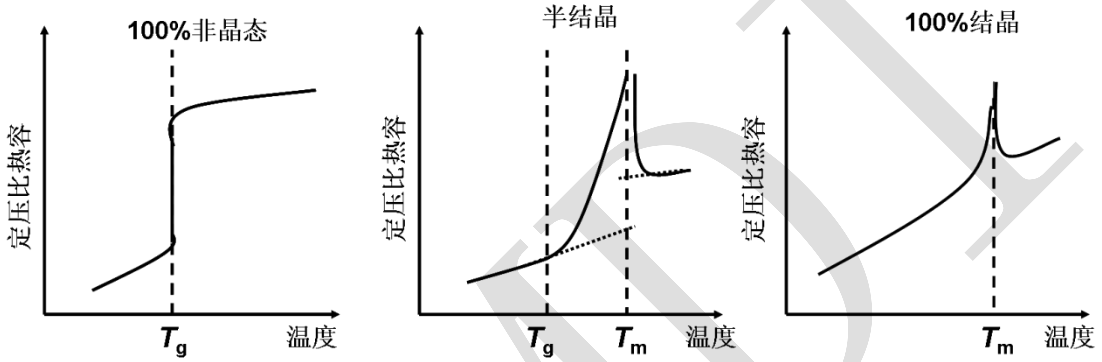
表 A.1 高分子聚合物热学测试标准清单

序号	测试项目	ASTM 标准	ISO 标准	国标
1	Melt–Mass Flow Rate（MFR） 质量流动速率	ASTM D1238	ISO 1133–1	GB/T 3682.1
2	Melt Volume–Flow Rate（MVR） 体积流动速率	ASTM D1238	ISO 1133–1	GB/T 3682.1
3	Deflection Temperature of Plastics 热变形温度	ASTM D648	ISO 75–2	GB/T 1634.1
4	Vicat Softening Temperature of Plastics 维卡软化温度	ASTM D1525	ISO 306	GB/T 1633—2000
5	Solid Electrical Insulating Materials 热失重温度	ASTM D3850	/	/
6	Rubber - Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA) 橡胶热重分析	ASTM D6370	/	/
7	Glass transition temperature 玻璃化转变温度	/	ISO 11357–1	GB/T 19466.2
8	Melting point 熔点	/	ISO 11357–1	GB/T 19466.3
9	Crystallization Temperature 结晶温度	/	ISO 11357–1	GB/T 19466.3
10	DSC 法 Heat of Crystallization 结晶热	/	ISO 11357–3	GB/T 19466.3
11	DSC 法 Heat of Fusion 熔融热	/	ISO 11357–3	GB/T 19466.3
12	Coefficient of Thermal Expansion 热膨胀系数	ASTM D696	/	/
13	Thermal Conduction Coefficient 热传导系数	ASTM C518 ASTM C177	ISO 8301–91	/
14	Thermal Stable property of PVC PVC 类聚合物热稳定性试验	/	ISO 305	GB 2917.1
15	Thermal Stable property of PE，PP PE，PP 热稳定性试验	/	ISO 4577	/
16	Thermal Stable property of Unsaturated Polyester 不饱和聚酯热稳定性试验	/	/	GB 7193

附录 B
（资料性）
高分子聚合物热转化温度

B.1 玻璃化转变温度

高分子聚合物有三种形态：非晶态（线型、不定型）、结晶态、部分结晶（半结晶）态。图 B.1 给出了三种形态高分子聚合物定压比热容随温度变化的情况，可以清楚的看到三种不同形态的高分子聚合物有着显著不同的热力学性质。



注：T_m 为熔融温度。

图 B.1 高分子聚合物定压比热容随温度变化图

B.2 非结晶态（线型、不定型）高分子聚合物受热变形图

B.2.1 线型非晶态高分子聚合物由于温度改变（在一定应力下），可呈现三种力学状态，即玻璃态、高弹态和粘流态，其形变－温度曲线见图 B.2，模量－温度曲线见图 B.3。当温度较高时，大分子和链段都能进行热运动。这时高分子聚合物成为粘流态，受外力作用时，分子间相互滑动而产生形变，除去外力后，不能恢复原状，所以形变是不可逆的，这种形变即为粘性流动形变或塑性形变。出现这种形变的温度为流动温度 T_f，这种状态即为粘流态（塑性态）。如果把处于粘流态的分子聚合物逐渐降低温度，粘度也就逐渐增大，最后呈弹性状态，加应力时产生缓慢的形变，解除外力后又能缓慢地恢复原状，这种状态即为高弹态。当温度继续下降，高分子聚合物变得越来越硬，在外力作用时只产生很小的形变这种状态即为玻璃态。一般非晶聚合物，软化点接近于 T_g。热固性树脂固化物均是非晶态高分子聚合物。

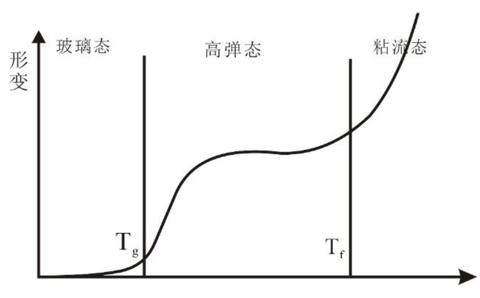


图 B.2 线型非晶态聚合物的形变－温度曲线

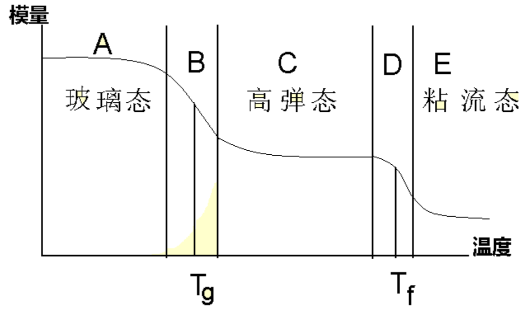


图 B.3　线形非晶态聚合物的模量－温度曲线

B.2.2 测量玻璃化转变温度常用的方法有热机械分析法（TMA）、差热分析法（DTA）和差示扫描量热法（DSC）三种。它们的测试方法原理不同，因而测试结果相差较大，不能相比。另外，经过退火（即加热后处理）的树脂制品，玻璃化转变温度会提高。

B.2.3 影响玻璃化转变温度 T_g 的因素有化学结构、共聚和交联、分子量、助剂（增塑剂等）以及加工成型条件。

B.3　热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度

B.3.1　高分子材料的耐热温度是指在一定负荷下，其到达某一规定形变值时的温度。发生形变时的温度即为高分子材料的维卡软化温度。常用热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度等测试方法测试高分子材料的耐热性能。不同方法的测试结果相互之间无定量关系，它们可用来对不同高分子材料做相对比较。

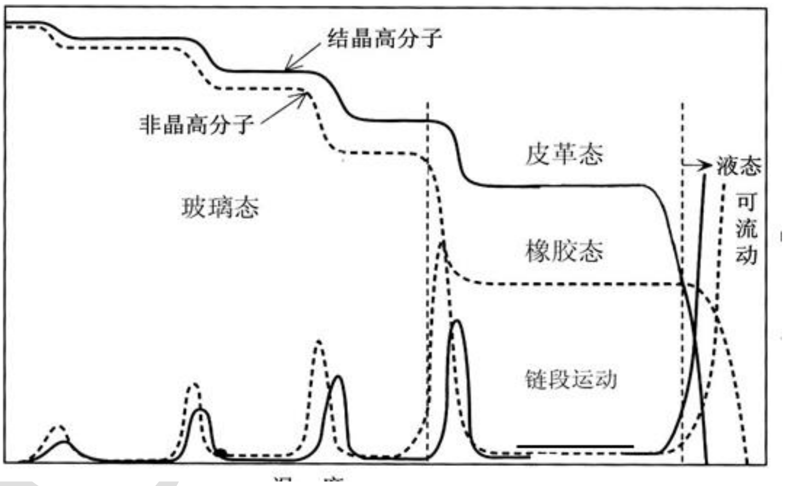


图 B.4　不同高分子材料温度形变曲线

B.3.2　温度对聚合物的分子运动影响显著。对于典型的线型、非晶态高分子聚合物试样，在一定的时间内对其施加一恒定的外力，其形状将发生变化。逐渐升高温度，重复上述实验，可以观察到高分子聚合物的形变与温度的关系曲线，该曲线称为温度形变曲线或热机械曲线。

B.3.3　衡量高分子材料的耐热性能的指标有热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度三种，其中以热变形温度最为常用。同一种高分子材料，上述三种耐热性指标的关系大致如下：维卡软化温度＞热变形温度＞马丁耐热温度。例如丙烯腈－丁二烯－苯乙烯共聚物（ABS），三种耐热温度的相应值分别为：160 ℃、86 ℃和 75 ℃。常见的高分子材料热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度见附录 D。

B.3.4　热变形温度（HDT）：指对浸在 50 ℃/h 或 120 ℃/h 的升温速率升温的导热的液体介质中的一

定尺寸的矩形树脂试样施以规定负荷，试样中点的变形量达到与试样高度相对应的规定值时的温度。要注意的是不同的负荷值所确定的热变形温度值不同，而且没有可比性，所以测定热变形温度值要指出所用规定负荷数值（即所采用的标准）。热变形温度为衡量高分子材料（树脂）耐热性的主要指标之一。现在大部分高分子材料（树脂）产品的标准中，都有热变形温度这一指标作为产品质量指标。热变形温度不是最高使用温度，最高使用温度根据制品的受力情况及使用要求等综合因素来确定。测量热变形温度的标准很多，由于各标准所规定的测试方法、单位系统等有所区别，所以测试结果也有所不同的。

B.3.5　维卡软化温度：在测试维卡软化温度时升温速率和载荷的不同分别有四种标准条件。

B.3.6　马丁耐热温度：马丁耐热温度是指试样在一定弯曲力矩作用下，在一定等速升温环境中发生弯曲变形，当达到规定变形量时的温度。热变形温度与马丁耐热都是检验高分子聚合物耐热性的方法之一，但由于试验方法的本质区别，没有任何可比性，没有转变公式。由于马丁耐热温度的测量是施加悬臂梁式弯曲力矩，操作不太方便，且施加的弯曲力矩数值较大，使很多塑料在加载后的初始挠度就十分可观，因而适用范围受到限制，一般多用于硬质塑料。另外，它使用空气作为传热介质箱体温度分布不均，对试样的传热慢，因而升温速度不宜过快。凡此等等，使这一方法在许多国家没有被采用，在我国也被逐渐的淘汰了。所以在检验高分子聚合物耐热性时，不能用马丁耐热与热变形温度比较。同时还要注意它们都不是高分子聚合物的最高使用温度，高分子聚合物的最高使用温度应根据制品的受力情况及使用要求等因素来确定。另外，热固性树脂经过退火处理，也就是日常所说的加热后处理，会使热变形温度和马丁耐热温度升高，一般退火处理可以使热变形温度提高 10 ℃。

附录 C
（资料性）
高分子聚合物的识别

C.1　结晶高分子聚合物的识别

有明显的熔点，固体时分子呈规则排列。规则排列区域称为晶区，无序排列区域称为非晶区，晶区所占的百分比称为结晶度，通常结晶度在 80%以上的聚合物称为结晶性高分子聚合物。常见的结晶性高分子聚合物包括但不限于 PE、PP、PA、POM、PBT、PET、PVDF、PTFE、LCP、PPS、PEEK。

C.2　非结晶高分子聚合物的识别

常见的非结晶高分子聚合物包括但不限于 ABS、PS、聚碳酸酯（PC）、PMMA、聚醚砜树脂（PES）、PSU、聚亚苯基砜（PPSU）、聚醚酰亚胺（PEI）、聚酰胺－酰亚胺（PAI）、PBI、PVC。经过加工过的部分结晶性高分子聚合物，例如 PET 和 PBT 等（加工过的高透明 PET 片材），由于加工塑化后结晶速度太慢，在通常情况下是不能产生结晶的聚合物，因此这种经加工过的 PET 和 PBT 成品属于非结晶性高分子聚合物。天然橡胶和顺丁橡胶在低温下可以产生结晶，但在常温下为高弹态的聚合物，因此在常温下使用的产品也可以按非结晶性高分子聚合物处理，另外热固性树脂固化物均是非结晶性高分子聚物。

在外观方面，非结晶性高分子聚合物透光性好，一般呈透明或半透明状；在力学性能方面，非结晶性高分子聚合物相对结晶性高分子聚合物更容易应力开裂，出现裂纹，后者的裂纹不容易扩张；热变形方面，一般来说，结晶性高分子聚合物比非结晶性高分子聚合物的热变形温度更高，但这只是从结构特点上来讲，不能一概而论，如 PI、PAI、PBI 热变形温度就远高于一般结晶性高分子聚合物。

C.3　含部分结晶的非结晶性高分子聚合物的识别

结晶度在 80%以下的高分子聚合物称为含部分结晶的非结晶性高分子聚合物。

附录 D
（资料性）
常见的高分子聚合物耐热温度一览表

表 D.1 给出了常见高分子聚合物热变形温度、维卡软化温度和马丁耐热温度（采用国标和 ISO 标准）。

表 D.1 常见高分子聚合物热变形温度、维卡软化温度、马丁耐热温度（采用国标和 ISO 标准）

序号	常见的高分子聚合物	热变形温度/℃	维卡软化温度/℃	马丁耐热温度/℃
1	ABS	86	160	75
2	EVA	—	64	—
3	HDPE	80	120	—
4	LCP	315	315	—
5	LDPE	50	95	
6	PA1010	55	159	44
7	PA6	58	180	48
8	PA66	60	217	50
9	PBT	66	177	49
10	PC	134	153	112
11	PET	70	—	80
12	PI	360	300	—
13	PMMA	100	120	—
14	POM	98	141	55
15	PP	102	110	—
16	PPO	172	—	110
17	PPS	240	—	102
18	PS	85	105	—
19	PSF	185	180	150
20	PTFE	260	110	—

表 D.2 给出了高分子聚合物采用 ASTM D648 测试时热变形温度对比。

表 D.2 高分子聚合物采用 ASTM D648 测试时热变形温度对比

1	ABS	95	84
2	ACRYLIC	99	91
3	CA	81	71
4	CAB	85	74
5	CAP	88	78
6	CLEAR ABS	89	83
7	Flame Retardant PP	110	70
8	High Heat Resistance PP	135	70

表 D.2 高分子聚合物采用 ASTM D648 测试时热变形温度对比（续）

序号	名称	热变形温度（低压）/℃	热变形温度（高压）/℃
9	Homo–polymer PP	105	65
10	K–RESIN	85	77
11	LCP+30%GF	265	265
12	m–PPO	92	80
13	PA 6	180	65
14	PA 66	220	75
15	PA66+13%GF	240	230
16	PA66+33%GF	250	245
17	PBT+20%GF	217	193
18	PBT+30%GF	220	195
19	PC	138	131
20	PC/ABS	104	95
21	PCT+30%GF	275	247
22	PCTA	73	65
23	PCTA+15%GF	259	202
24	PCTG	74	65
25	PES	208	195
26	PET	67	62
27	PET+30%GF	239	217
28	PETG	70	64
29	Polyster Elastomer	90	49
30	POM（Co–）	160	110
31	POM（Homo–）	170	124
32	PP+30%GF	165	155
33	PPS	260	260
34	PSU	179	167
35	PVC	70	67
36	SAN	92	80

附录 E
（资料性）
计算混合物的玻璃化转变温度示例

表 E.1 给出了计算混合物的玻璃化转变温度示例。

表 E.1 计算混合物的玻璃化转变温度示例

名称	缩写	T_g（K）	含量 W（%）	W/T_g（K）	含量 W（%）	W/T_g（K）
丙烯酸	AA	379	2.50	0.000 066	2.50	0.000 066
丙烯酸正丁酯	n–BA	219	46.50	0.002 123	37.70	0.001 721
甲基丙烯酸甲酯	MAA	378	10.00	0.000 265	12.00	0.000 317
苯乙烯	ST	373	41.00	0.001 099	47.80	0.001 282
合计	/	/	100	0.003 553	100	0.003 386
T_g（K）	/	/	/	281.45	/	295.30
T_g（℃）	/	/	/	8.3	/	22.2

注：T_g（0℃）=T_g（273.15 K）

参考文献

［1］ GB/T 1634.1 塑料 负荷变形温度的测定 第1部分：通用试验方法

［2］ GB/T 2917.1 以氯乙烯均聚和共聚物为主的共混物及制品在高温时放出氯化氢和任何其他酸性产物的测定 刚果红法

［3］ GB/T 3682.1 塑料 热塑性塑料熔体质量流动速率（MFR）和熔体体积流动速率（MVR）的测定 第1部分：标准方法

［4］ GB/T 7141 塑料热老化试验方法

［5］ GB/T 7142 塑料长期热暴露后时间–温度极限的测定

［6］ GB/T 7193 不饱和聚酯树脂试验方法

［7］ GB/T 11998 塑料玻璃化温度测定方法 热机械分析法

［8］ GB/T 19466.1 塑料 差示扫描量热法（DSC） 第1部分：通则

［9］ 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

［10］ GB/T 9633.1 最终灭菌医疗器械包装 第1部分：材料、无菌屏障系统和包装系统的要求

［11］ GB/T 33061.11 塑料 动态力学性能的测定 第11部分：玻璃化转变温度

［12］ GB/T 40396 聚合物基复合材料玻璃化转变温度试验方法 动态力学分析法（DMA）

［13］ HG/T 3847 硬质橡胶 马丁耐热温度的测定

［14］ 无源植入性医疗器械稳定性研究指导原则（2022年修订版）

［15］ ISO 75–2 Plastics–Determination Of Temperature Of Deflection Under Load – Part 2: Plastics And Ebonite

［16］ ISO 306 Plastics — Thermoplastic materials — Determination of Vicat softening temperature（VST）

［17］ ISO 2818 Plastics. Preparation of test specimens by machining

［18］ ISO 1133–1 Plastics – Determination of the melt mass–flow rate （MFR） and melt volume–flow rate （MVR） of thermoplastics Part 1: Standard method

［19］ ISO 8301 Thermal insulation — Determination of steady–state thermal resistance and related properties — Heat flow meter apparatus

［20］ ISO 11357–1 Plastics – Differential scanning calorimetry （DSC） – Part 1: General principles）

［21］ ISO 11357–3 Plastics. Differential scanning calorimetry （DSC）. Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization

［22］ ASTM C177 Standard Test Method for Steady–State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded–Hot–Plate Apparatus

［23］ ASTM C518 Standard Test Method for Steady–State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus

［24］ ASTM D648 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer

［25］ ASTM D696 Standard Test Method For Coefficient Of Linear Thermal Expansion Of Plastics Between 30°C And 30°C With A Vitreous Silica Dilatometer

［26］ ASTM D1238 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer

［27］ ASTM D1525 Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics

［28］ ASTM D3850 Standard Test Method for Rapid Thermal Degradation of Solid Electrical Insulating Materials By Thermogravimetric Method （TGA）

［29］ ASTM D6370 Standard Test Method for Rubber—Compositional Analysis by Thermogravimetry（TGA）

［30］ AAMI TIR 17–2017 Compatibility of materials subject to sterilization

［31］ ASTM F1980–2021 Standard Guide for Accelerated Aging of Sterile Barrier Systems and Medical Devices

［32］　Radiation Physics and Chemistry 57 (2000) 349-353 Rationale for practical medical device accelerated aging programs in AAMI TIR 17　Byron J. Lambert, Fuh–Wei Tang

［33］　Medical Engineering & Physics 30 (2008) 1270–1274 Accelerated aging for testing polymeric biomaterials and medical devices. Available online at www.sciencedirect.com.D.W.L. Hukins, A. Mahomed,S.N. Kukureka

［34］　IEEE Transactions on Device and Materials Reliability　DOI 10.1109/TDMR.2019.2907080. On Thermal Acceleration of Medical Device Polymer Aging .Jakob Janting, Member, OSA, Julie G. Theander and Henrik Egesborg