

DOI: 10.7652/xjtuxb201704003

温敏水凝胶释放润滑液的摩擦学性能

李月, 郭俊德, 董国忠, 董光能
(西安交通大学机械工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了改善人工关节的润滑性能、延长使用寿命,将温敏水凝胶作为载体释放人工关节润滑液,并通过磨损试验测试了释放液的摩擦学性能。采用开环聚合法制备了可在体温下实现溶胶-凝胶原位相变的聚己内酯-聚乙二醇-聚己内酯(PCEC)温敏水溶胶。将具有润滑作用的壳聚糖(CS)/牛血清白蛋白(BSA)混合液载入溶胶,在 37℃相变为凝胶状态下进行体外释放试验。通过 Bradford 法测试了 PCEC 水凝胶释放润滑液的释放性能,通过磨损试验得到了释放液的摩擦学性能。试验结果表明:释放液中 BSA 的浓度为释放前凝胶的 BSA 浓度的 1%左右;采用 Al₂O₃ 陶瓷球与 Co-Cr-Mo 盘作为配副时,释放液的摩擦系数仅为蒸馏水、生理盐水或模拟体液摩擦系数的 25%左右;释放液润滑下配副的磨损率比生理盐水低 73%左右,比蒸馏水低 50%左右,比模拟体液低 20%左右。

关键词: 人工关节;温敏水凝胶;摩擦学性能;体外释放;磨损率

中图分类号: TH117 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)04-0016-07

Tribological Properties of the Lubricant Released by Temperature-Sensitive Hydrogel

LI Yue, GUO Junde, DONG Guozhong, DONG Guangneng
(School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To improve the lubrication performance of artificial joint and to prolong its service life, temperature-sensitive hydrogel is taken as a carrier for releasing lubricants in artificial joint, and the tribological property of the released solution is investigated. The temperature-sensitive hydrogel of polycaprolactone-polyethylene glycol-polycaprolactone (PCEC) copolymer is synthesized by ring-opening polymerization method, and it can undergo the sol-gel transition at simulative body temperature. The release behavior of chitosan (CS)/BSA (bovine serum albumin) mixture carried by temperature-sensitive hydrogel is investigated by Bradford method in vitro. The tribological property of the release solution is measured by friction and wear tests. The concentration of BSA in the release solution is about 1% of the concentration of BSA before release. The friction coefficient of the release solution is about 25% of saline, distilled water or the simulation of body fluids. For Al₂O₃ ceramic ball and Co-Cr-Mo disc pair, the wear rate with the release solution is about 73% lower than that of the saline solution, about 50% lower than the distilled water and about 20% lower than the simulated body fluid.

Keywords: artificial joint; temperature-sensitive hydrogel; tribological property; in-vitro release; wear rate

据不完全统计,我国骨关节炎患者超过人口总数的10%,多达1亿以上,且发病率随年龄增加而增高^[1]。人工关节置换术的产生给骨关节炎患者带来了福音,如何延长人工关节的使用寿命是当前研究人工关节所面临的挑战。

为了延长人工关节的使用寿命,研究人员对人工关节材料以及润滑方式进行了探索。人工关节材料增韧陶瓷的产生克服了金属关节的过敏和聚合物关节的无菌性松动而受到高度重视,但由于其润滑性能不良而易产生“异响”。研究人员试图通过注射仿生润滑液来改善人工关节的润滑,如注射牛血清白蛋白(BSA)、透明质酸、模拟体液等,但直接注射的仿生润滑液容易流失而被人体体液所取代,润滑时效短,不能起到良好的润滑效果。上海大学张建华教授课题组长期研究仿生润滑液,提出了针对人工膝关节的关节囊技术^[2],即在关节囊内注入所研发的治疗性仿生润滑液,以达到润滑人工关节的目的^[3],可是人工关节囊由于安置问题及材料的降解问题导致实施困难。中国科学院兰州化学物理研究所安应飞等用氧化石墨烯(GO)作为填充剂可以显著改善人工关节材料超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的摩擦学性能^[4],但由于氧化石墨烯的成本较高,没有获得很好的应用。Sardinha等采用PVA水凝胶与关节软骨对磨,以模拟置换后关节软骨/PVA水凝胶摩擦副的真实工作条件,没有获得极低的摩擦系数(0.02~0.05)和极小的磨损量^[5],但PVA水凝胶植入人体难以实施。2014年,Kamata等在Science报道了通过对聚乙二醇(PEG)改性制成的水凝胶,由于其多孔性,可吸水使其含水率达90%^[6],这种水凝胶能保持一定的形状,并且具有很高的强度,可用于制作人工关节软骨材料。然而,纯聚乙二醇溶胶由于链段较长,聚合物链亲水性强,不利于胶束的形成,在胶束表面形成更厚的水化层,会抑制胶束的聚集,在体温下将不会相变^[7]。引入高结晶性的聚己内酯(PCL),与聚乙二醇结合生成两亲性三嵌段PCL-PEG-PCL(PCEC)聚合物,熔融状态下注射到体内,体温下即可形成凝胶^[8-9]。将PCEC水凝胶作为载体,利用其多孔性及形态稳定性,贮存并释放润滑液,对改善人工关节润滑性能具有重要意义。

牛血清白蛋白(BSA)是人工关节的有效润滑介质^[10],壳聚糖是制造蛋白多糖的主要元素,可增加骨滑液的浓稠度,加强骨膜的保护功能,减轻关节间的摩擦^[11],因此本文将BSA与壳聚糖结合作为仿

生润滑液,并将PCEC温敏水凝胶作为释放BSA与壳聚糖混合液的载体,在模拟体温下快速形成凝胶,该凝胶在挤压作用下释放出壳聚糖/BSA润滑液,从而实现润滑。体外释放试验结果表明,温敏水凝胶释放的润滑液具有良好的润滑效果,有望延长人工注射润滑液在体内的润滑时效。

1 试验

1.1 材料制备

1.1.1 原料 己内酯单体(ϵ -caprolactone),纯度(质量分数)大于99%,Aldrich公司生产;聚乙二醇,分析纯,美国Alorich公司生产;异辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{Oct})_2$),质量分数大于95%,美国Sigma公司生产;二氯甲烷,石油醚均为分析纯,北京化学试剂公司生产;壳聚糖,上海蓝季生物公司生产;BSA,北京奥博星生物技术有限公司生产。

1.1.2 PCEC共聚物的制备及表征 将一定量的 ϵ -己内酯、聚乙二醇和异辛酸亚锡添加到烧瓶中,在干燥的氮气环境中于130℃的条件下油浴加热6h,随后冷却到室温;将生成物溶解在二氯甲烷中,经足量石油醚沉淀过滤,反复3次;将所得的共聚物置于室温下24h,待石油醚完全挥发。最后将共聚物溶于蒸馏水中,经离心洗涤后放入真空干燥机中,于55℃干燥至质量恒定。

共聚物的官能团用AVATAR360型红外光谱仪(FT-IR,美国Nicolet公司生产)测定;聚己内酯-聚乙二醇-聚己内酯(PCEC)三嵌段共聚物组成用AVANCE 300型核磁共振仪(H-NRM,德国Bruker公司生产)测定;测定官能团时,以四甲基硅为内标,氘代氯仿为溶剂。

1.2 温敏水凝胶体外释放试验

1.2.1 壳聚糖/BSA的PCEC凝胶的制备 将干燥的2.26g PCEC制备成质量分数为30%的溶液,此比例的PCEC溶液在室温下呈液态,在体温下可形成凝胶。在配制好的PCEC溶液中加入质量浓度为15g·L⁻¹的干燥BSA和质量分数为1%的壳聚糖,混合后置于试管中,于振荡器中振荡10min。将盛有混合液的试管浸入到37℃的恒温水浴中,加热10min,得到凝胶样品。

1.2.2 释放试验 将盛放凝胶样品的试管中加入4mL生理盐水(质量分数为0.9%的NaCl溶液)作为缓冲介质,然后进行离心挤压,其示意图如图1所示。将样品置于离心机中,离心机的转速设定为1000r/min,启动离心机,每隔10min定时取样,每次取

样需将释放液完全取出,然后置换等量生理盐水。

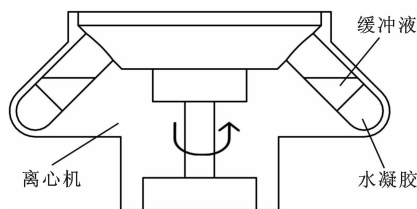


图1 离心挤压示意图

1.2.3 BSA 含量测定 采用 Bradford 法测定 BSA 含量,将考马斯亮兰(Coomassie brilliant blue) G-250 染料在酸性条件下与蛋白质反应,使染料的最大吸收峰位置由 465 nm 移动到 595 nm,且溶液颜色由原来的棕黑色变为蓝色,在 595 nm 下测定的吸光度值为 A_{595} ,与蛋白质浓度成正比^[12]。根据以上原理,试验配制一组质量浓度分别为 0.10、0.08、0.06、0.04、0.02、0 g · L⁻¹ 的 BSA 溶液,测定这组溶液的吸光度,得到蛋白质浓度与吸光度的一条标准曲线。然后,测定未知蛋白质浓度样品的吸光度,根据标准曲线得到样品中 BSA 的浓度。

1.3 摩擦磨损试验

在 UMT-II 摩擦磨损试验机上利用往复模块测得溶液的摩擦系数,试验装置示意如图 2 所示。摩擦配副为直径 10 mm、硬度 1.65 GPa 的 Al₂O₃ 陶瓷球以及 $\varnothing 30$ mm × 5 mm 的 Co-Cr-Mo 合金盘。摩擦试验条件:环境温度为 25~27 °C,相对湿度为 55%~65%,载荷为 5 N,频率为 2 Hz,行程为 6 mm,试验时间为 25 min。采用触针式表面粗糙度试验仪测得磨损试样截面形貌,通过积分法得出磨损体积,最后根据试验参数计算出磨损率。

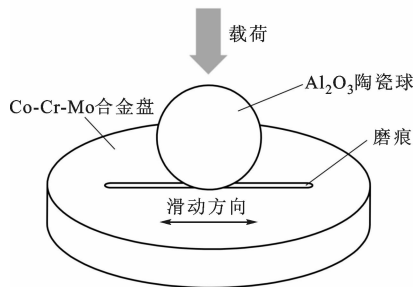


图2 摩擦磨损试验装置示意图

2 结果与讨论

2.1 PCEC 共聚物的表征

为了得到聚合物的组成成分,本文对聚合物进行了红外光谱分析,结果如图 3 所示。由图 3 可得: 2 940、2 870 cm⁻¹ 处为 —CH₂— 的伸缩振动峰;

1 724 cm⁻¹ 处为酯基中羰基的伸缩振动峰;1 246、1 170 cm⁻¹ 处为 C—O 的吸收峰;1 106、961 cm⁻¹ 处为聚乙二醇链段的特征吸收峰^[13]。说明聚乙二醇的醚键结构和聚己内酯的酯键结构已经形成,聚合反应发生,目标嵌段共聚物也已合成。

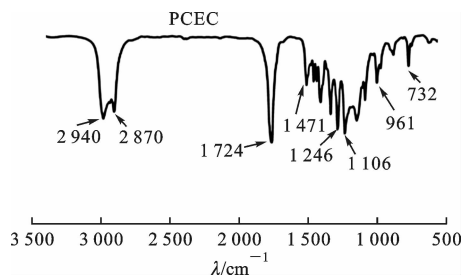


图3 PCEC 共聚物的红外光谱图

通过对共聚物的核磁共振波谱图分析,进一步得到了聚合物聚己内酯和聚乙二醇在聚合物中的组成形式,结果如图 4 所示。由图 4 可知:聚乙二醇的亚甲基—CH₂— 的特征峰出现在化学位移为 3.67×10^{-6} 处;—OCH₂—CH₂O—CO(CH₂)₅CO— 的特征峰出现在化学位移为 4.18×10^{-6} 处;由于酯键的吸电性强于醚键,结果出现了化学位移的移动^[14]。由核磁共振波谱图可以判定三嵌段共聚物 PCEC 已经形成。

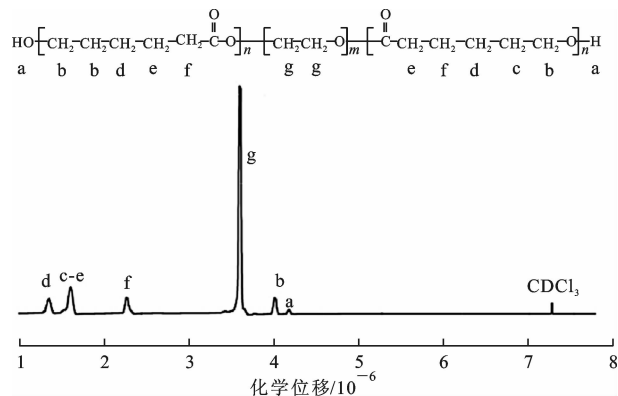


图4 三嵌段共聚物 PCEC 的核磁共振波谱图

2.2 壳聚糖浓度对摩擦系数的影响

壳聚糖溶液会影响材料的润滑性能^[15],为了探究壳聚糖浓度对摩擦系数的影响,试验测得了质量分数分别为 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5% 的壳聚糖的摩擦系数,结果如图 5 所示。由图 5 可知,当壳聚糖质量分数为 1% 时,摩擦系数最小。随着水溶性壳聚糖浓度的增加,溶液的摩擦系数先降低后上升。这主要是由于壳聚糖具有润滑性能,随着浓度的增加会降低摩擦系数,但当浓度增加到一定值时,壳聚糖溶液黏度会随着浓度的增加呈线性增长,黏度升

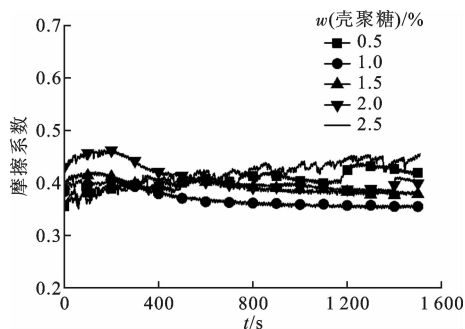


图5 不同浓度壳聚糖的摩擦系数

高,摩擦力矩增加,摩擦系数增大。

2.3 壳聚糖/BSA 混合液浓度对摩擦系数的影响

Al_2O_3 球和 Co-Cr-Mo 合金盘作为摩擦试验副时,质量分数为 1% 的壳聚糖溶液具有相对较好的润滑性能,BSA 同样具有较好的润滑性能^[16]。为了考察混合液配比对摩擦系数的影响,试验配制了质量分数为 1% 的壳聚糖基础液,分别与不同质量浓度的 BSA 混合,得到不同配比的壳聚糖/BSA 混合溶液。具体配方如下:基础液为质量分数为 1% 的壳聚糖溶液,添加质量浓度分别为 5、10、15 及 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BSA,试验结果如图 6 所示。由图 6 可知:随着 BSA 浓度的增加,混合液的摩擦系数先降低后增加,平均摩擦系数处于 0.17~0.25 之间;当 BSA 的质量浓度为 15 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,混合溶液摩擦系数最小,约为 0.17,比质量分数为 1% 的壳聚糖溶液的摩擦系数低约 54.1%。因此在释放实验中,本文选取质量分数为 1% 的壳聚糖与 15 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BSA 作为释放液配比。

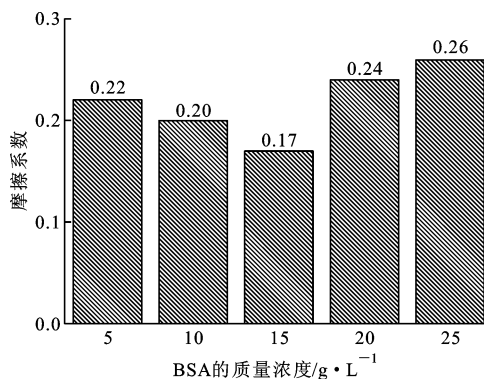


图6 不同浓度的 BSA 混合液对摩擦系数的影响

2.4 凝胶释放行为及释放液的摩擦学性能

2.4.1 凝胶的释放行为 由于无法对真实环境下载药制剂的释放行为进行测试,因此本文试验选取离心机来模拟肌肉组织对凝胶的挤压作用,从而探究水凝胶对药物及润滑介质的释放行为。每间隔

10 min 取出释放液,并补充等量的缓冲液,通过 Bradford 法测定释放液中 BSA 的质量浓度,结果如图 7 所示。

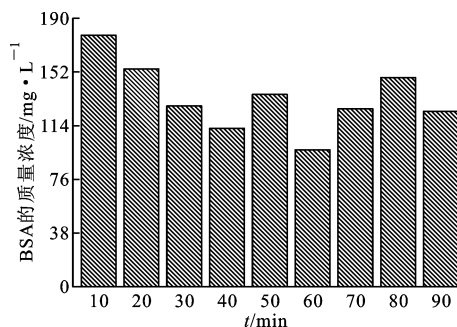


图7 不同时间内凝胶释放 BSA 的质量浓度

由图 7 可知:在前 40 min 的释放过程中,释放液中 BSA 的质量浓度依次减小;在前 10 min 内,BSA 的释放量最高,为 178 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;释放 60 min 后,BSA 释放量逐渐上升并趋于缓和;释放过程中 BSA 的平均释放量处于 100~180 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,小于释放前凝胶中 15 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含量。在载药制剂中,主要是通过扩散的方式进行传质^[17]。本文通过原位交联聚合包埋技术将释放制剂与溶胶相结合,在一定的条件下反应,使 BSA 被包埋于凝胶结构中^[18]。由于壳聚糖/BSA 均匀地分布在水凝胶载体中,在释放的初期阶段,外层的 BSA 与缓冲介质(生理盐水)的接触面积大,传质阻力很小,BSA 容易扩散,扩散速率较快;随着表层 BSA 的溶出,凝胶载体内部的 BSA 由于渗透压差减小并趋于稳定,因此经过一定时间后释放速率逐渐减缓至最终基本保持稳定。释放液中 BSA 的浓度为释放前凝胶中 BSA 浓度的 1%,由此说明水凝胶具有缓慢的释放作用,释放出的润滑剂可以对人工关节起到持久防护作用。

2.4.2 释放液的摩擦行为 由于往复运动是关节的主要运动形式,试验选取了摩擦磨损试验机的往复模块。将 BSA、模拟体液、生理盐水、蒸馏水作对比测试,探究了释放液的润滑性能。其中,BSA 的配制浓度与离心挤压释放 10、30、50 min 后释放液中 BSA 的浓度一致,分别为 178、128、136 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。模拟体液的主要组成为^[19]:NaCl, 8.035 g; NaHCO_3 , 0.355 g; KCl, 0.25 g; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.231 g; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.311 g; 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl, 40 mL; CaCl_2 , 0.292 g; $\text{TRS}(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$, 6.118 g; Na_2SO_4 , 0.072 g。将以上组分溶解到 1 L 的去离子水中,最后用 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 TRS 作为缓冲剂,调节 pH 值到 7.2~7.4。

BSA 与缓释液的摩擦系数对比试验结果如图 8 所示。采用离心挤压 10、50 min 后的释放溶液与蒸馏水、生理盐水、混合液(由质量分数为 30% 的 PCEC、质量浓度为 $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BSA 及质量分数为 1% 的壳聚糖组成)以及模拟体液的摩擦系数的对比结果如图 9、图 10 所示。

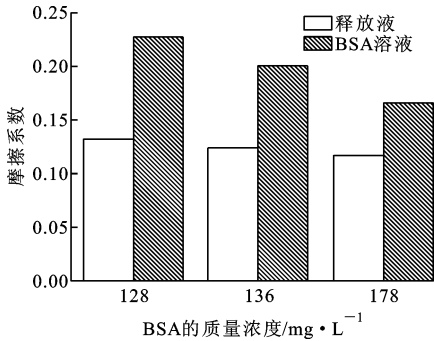


图 8 牛血清白蛋白溶液与释放液的摩擦系数

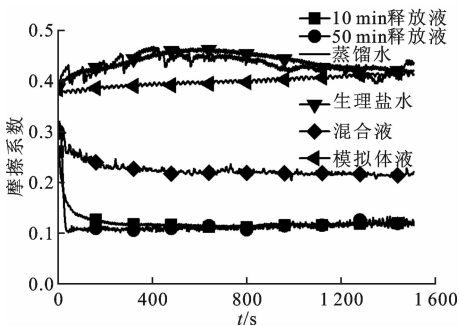
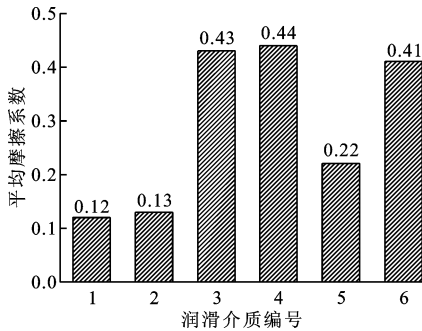


图 9 不同润滑介质的摩擦系数曲线



1:10 min 释放液;2:50 min 释放液;3:蒸馏水;
4:生理盐水;5:混合液;6:模拟体液

图 10 不同润滑介质的平均摩擦系数

由图 8 可知:当 BSA 的质量浓度为 $178\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,摩擦系数最小,缓释液的摩擦系数为 0.12 左右,BSA 溶液的摩擦系数为 0.17 左右;当 BSA 的质量浓度为 $128\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,摩擦系数最大,缓释液及 BSA 溶液的摩擦系数分别为 0.13 和 0.22。从图 8 中可以看出:随着 BSA 浓度的增大,摩擦系数逐渐减小;在相同 BSA 浓度下,释放液的摩擦系

数要小于 BSA 溶液的摩擦系数,体现出了相对较好的润滑性。

由图 9、图 10 可知:释放试验前混合液的摩擦系数为 0.22,释放后溶液中最大的平均摩擦系数为 0.13,最小的为 0.12;生理盐水的平均摩擦系数为 0.44,蒸馏水的平均摩擦系数为 0.43,模拟体液的平均摩擦系数为 0.41;三者的摩擦系数变化不大,均为释放液摩擦系数的 25% 左右。说明 PCEC 凝胶的释放液具有较低的摩擦系数,可以有效地为人工关节提供良好的润滑环境。

摩擦曲线不仅反映了摩擦系数的大小,同时还反映了跑合时间的变化。由于跑合阶段磨损的磨粒较大,磨损种类较多,摩擦副易受到损坏。因此,减小跑合时间对延长关节材料的使用寿命具有重要意义。由图 9 可知,释放液润滑条件下,试样磨损的跑合时间为 100 s 左右,生理盐水以及蒸馏水在 400 s 以上。这可能与 BSA 的吸附作用^[20]有关,由于蛋白分子吸附在材料表面,形成吸附膜,使其能够较快地起到润滑作用,从而减少了跑合时间^[21],延长关节材料的使用寿命。

2.4.3 磨损性能 将离心挤压 10 min 和 30 min 的释放液、蒸馏水、生理盐水分别作为润滑介质,对试样(Co-Cr-Mo 合金盘)的磨损情况进行扫描电镜(SEM)分析,结果如图 11 所示。

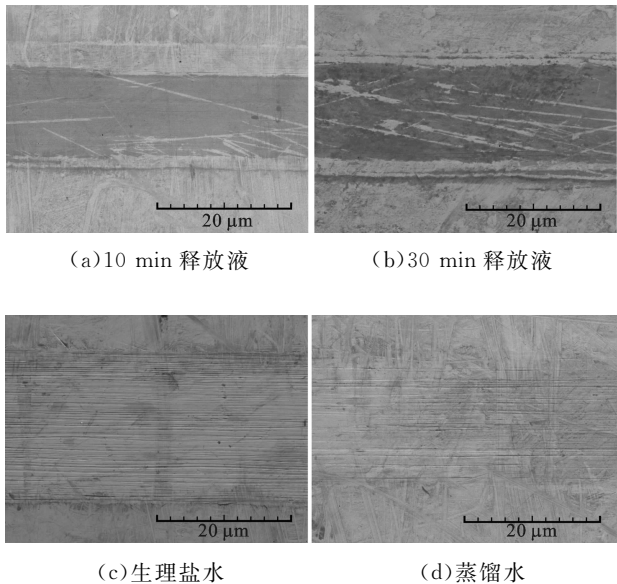
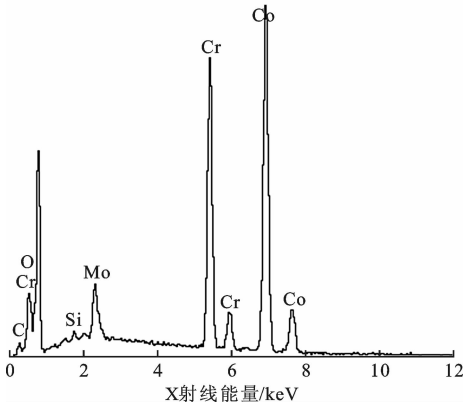


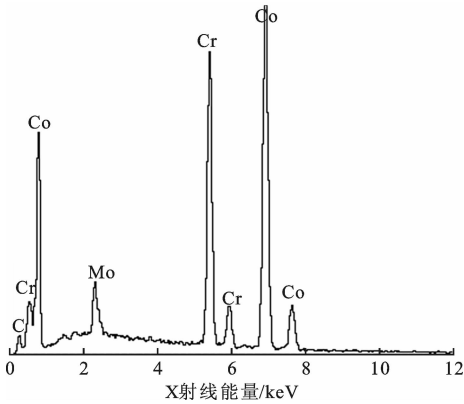
图 11 摩擦试验中试样的磨损状况 SEM 图

由图 11 可以看出,试样的磨损宽度值以生理盐水的最大,为 $345\text{ }\mu\text{m}$;30 min 释放液的磨损宽度最小,为 $272\text{ }\mu\text{m}$;释放液所在试样表面磨损后光滑,表面均产生了一层颜色略深于试样本身的物质。为了

探究深色物质的成分,本文对磨损表面进行了电子显微镜(EDS)表面成分分析,结果如图 12 所示。由图 12a、图 12b 的对比可以发现:释放液润滑后的试样磨损表面多了氧元素,这可能是磨损表面形成了吸附膜,而吸附膜的产生有利于降低材料的摩擦磨损,因此释放液润滑后的表面磨损率比生理盐水的磨损率降低了一个量级;生理盐水以及蒸馏水润滑后的试样表面呈现犁沟现象,磨损较严重。



(a) 释放液润滑后



(b) 释放液润滑前

图 12 释放液润滑前后 Co-Cr-Mo 合金盘的 EDS 图

不同溶液所在试样的表面磨损曲线如图 13 所示。由图 13 可见,蒸馏水和生理盐水所在试样划痕深度及宽度均大于释放液,进一步验证了图 11c、图 11d 的犁沟现象。计算得出溶液的磨损率如图 14 所示。比较不同润滑介质下的试样磨损率可得,释放液作为润滑介质所在试样的磨损率低于生理盐水、模拟体液以及蒸馏水,其值比生理盐水低 73% 左右,比蒸馏水低 50% 左右,比模拟体液低 20% 左右。由此说明,水凝胶的释放液比生理盐水、模拟体液的润滑性能更好,可以为人工关节材料提供更好的润滑防护。

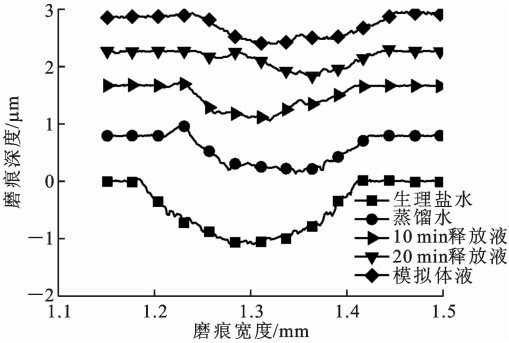
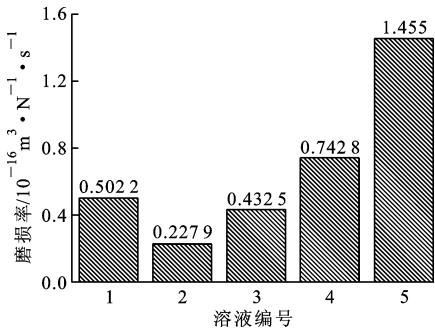


图 13 不同溶液润滑下试样的磨损曲线



1:模拟体液;2:10 min 释放液;3:30 min 释放液;
4:蒸馏水;5:生理盐水

图 14 不同溶液润滑下试样的表面磨损率

3 结 论

利用三嵌段共聚物 PCEC 的水溶胶与壳聚糖/BSA 混合,相变制备成温敏水凝胶,进行体外释放试验,可得如下结论。

(1)释放试验后释放液中 BSA 的浓度仅为释放前 PCEC 凝胶中 BSA 浓度的 1% 左右,由此说明 PCEC 温敏水凝胶对 BSA 溶液具有贮存及缓慢释放作用。

(2)释放液具有良好的润滑性能。释放液润滑后的磨损表面较光滑,形成了一层氧化膜,减少了关节材料的摩擦磨损;生理盐水以及蒸馏水润滑的 Co-Cr-Mo 合金盘磨损表面有犁沟产生,磨损较为严重。释放液的摩擦系数仅为蒸馏水、生理盐水以及模拟体液的 25% 左右,且释放液润滑下所在试样的磨损率小于蒸馏水、生理盐水和模拟体液,其值比生理盐水低 73% 左右,比蒸馏水低 50% 左右,比模拟体液低 20% 左右。

参考文献:

[1] 程虹. 绿澳青口贝养护关节好宝贝 [J]. 食品安全导刊, 2015(23): 74-75.

- CHENG Hong. Conservation joint by green Australian Qingkoubai [J]. China Food Safety Magazine, 2015 (23): 74-75.
- [2] SU S H, HUA Z K, ZHANG J H. Design and mechanics simulation of bionic lubrication system of artificial joints [J]. Journal of Bionic Engineering, 2006, 3 (3): 155-160.
- [3] HUA Z K, SU S H, ZHANG J H. Tribological study on new therapeutic bionic lubricants [J]. Tribology Letters, 2007, 28(1): 51-58.
- [4] 安应飞, 邵志新, 阎兴斌, 等. 在胎牛血清蛋白润滑环境下 GO/UHMWPE 复合材料的摩擦学性能研究 [J]. 摩擦学报, 2012, 32(6): 533-537.
AN Yingfei, TAI Zhixin, YAN Xingbin, et al. Tribological property of GO/UHMWPE composites under the lubrication of bovine serum albumin [J]. Tribology Letters, 2012, 32(6): 533-537.
- [5] SARDINHA V M, LIMA L L, BELANGERO W D, et al. Tribological characterization of polyvinyl alcohol hydrogel as substitute of articular cartilage [J]. Wear, 2013, 301(1): 218-225.
- [6] KAMATA H, AKAGI Y, KAYASUGA-KARIYA Y, et al. "Nonswellable" hydrogel without mechanical hysteresis [J]. Science, 2014, 343: 873-875.
- [7] 王标兵. 药物缓释载体用温敏性水凝胶 [J]. 高分子通报, 2006(11): 85-91.
WANG Biaoqing. Temperature-sensitive hydrogels suitable for drug controlled-release carrier [J]. Polymer Bulletin, 2006(11): 85-91.
- [8] GONG C Y, SHI S, WU L, et al. Biodegradable in situ gel-forming controlled drug delivery system based on thermosensitive PCL-PEG-PCL hydrogel: Part 2 Sol-gel-sol transition and drug delivery behavior [J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(9): 3358-3370.
- [9] KHODAVERDI E, HEIDARI Z, TABASSI S A S, et al. Injectable supramolecular hydrogel from insulin-loaded triblock PCL-PEG-PCL copolymer and γ -cyclodextrin with sustained-release property [J]. AAPS PharmSciTech, 2015, 16(1): 140-149.
- [10] GHOSH S, CHOUDURY D, PINGGUAN-MURPHY B. Lubricating ability of albumin and globulin on artificial joint implants: a tribological perspective [J]. International Journal of Surface Science and Engineering, 2016, 10(2): 193-206.
- [11] BONGAERTS J H H, COOPER-WHITE J J, STOKES J R. Low biofouling chitosan-hyaluronic acid multilayers with ultra-low friction coefficients [J]. Biomacromolecules, 2009, 10(5): 1287-1294.
- [12] 郭颖娜, 孙卫. 蛋白质含量测定方法的比较 [J]. 河北化工, 2008, 31(4): 36-37.
GUO Yingna, SUN Wei. Comparison of methods for determination of protein content [J]. Hebei Chemical, 2008, 31(4): 36-37.
- [13] 李海东, 官元, 辛贺, 等. PCL 及 PCL-PEG-PCL 共聚物的合成与表征 [J]. 合成树脂及塑料, 2012, 29(3): 5-9.
LI Haidong, GUAN Yuan, XIN He, et al. Synthesis and characterization of poly(ϵ -caprolactone) and block copolymers of ϵ -caprolactone with glycol [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(3): 5-9.
- [14] PIAO L, DAI Z, DENG M, et al. Synthesis and characterization of PCL/PEG/PCL triblock copolymers by using calcium catalyst [J]. Polymer, 2003, 44(7): 2025-2031.
- [15] BHUVANA G, RAGHUNATHAN S. Studies on frictional behaviour of chitosan-coated fabrics [J]. Autex Research Journal, 2006, 6(4): 216-222.
- [16] GUO F, HUA M, HO J K L, et al. Tribological performance and anti-corrosion stability of Co-Cr-Mo alloy with thermal oxidation layer under bovine serum albumin solution [J]. Tribology Transactions, 2016, 59 (6): 1070-1080.
- [17] 余灯广, 申夏夏, BRANFORD-WHITE C, 等. 药物纤维及其在新型给药系统中的应用 [J]. 合成纤维工业, 2008, 31(3): 57-61.
YU Dengguang, SHEN Xiaxia, BRANFORD-WHITE C, et al. Iatric fiber and its application in novel drug delivery system [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2008, 31(3): 57-61.
- [18] 杨桔. PLGA 微球/P(NIPAAM-CO-AAM)水凝胶复合体系的构建及药物缓释性能研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2011: 9-10.
- [19] CORDOBA L C, MONTEMOR M F, CORADIN T. Silane/TiO₂ coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid [J]. Corrosion Science, 2016, 104: 152-161.
- [20] GISPET M P, SERRO A P, COLACO R, et al. Friction and wear mechanisms in hip prosthesis: comparison of joint materials behaviour in several lubricants [J]. Wear, 2006, 260(1): 149-158.
- [21] VIDAL C V, MUNOZ A I. Study of the adsorption process of bovine serum albumin on passivated surfaces of CoCrMo biomedical alloy [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(28): 8445-8452.

(编辑 刘杨)