

## 高分子材料涂覆生物镁合金心血管支架的研究与应用\*

崔新战, 黄霞, 关绍康, 侯树森, 姚惠峰

**文章亮点:** 目前镁合金常用的涂覆高分子材料有胶原蛋白、壳聚糖、聚乳酸及其共聚物、有机化合物转化膜、聚氨酯。这些高分子材料均具有好的生物性能, 作为镁合金的涂层可以改善镁合金的生物相容性, 延缓镁合金的降解时间。

**关键词:** 镁合金; 表面涂层; 高分子材料; 生物医用

### 摘要

**背景:** 以高分子材料作为镁合金支架的涂层可改善支架的降解性能及生物相容性。

**目的:** 综述镁合金心血管支架表面高分子涂层材料的特点及研究进展。

**方法:** 由第一作者检索 1995 至 2010 年 Elsevier 数据库及 CNKI 数据库有关生物可降解血管支架、生物医用高分子材料和镁合金表面改性等方面的文献。

**结果与结论:** 目前镁合金常用的涂覆高分子材料有胶原蛋白、壳聚糖、聚乳酸及其共聚物、有机化合物转化膜、聚氨酯。这些高分子材料均具有好的生物性能, 作为镁合金的涂层可以改善镁合金的生物相容性, 延缓镁合金的降解时间。但有机物与镁合金之间的结合强度主要依靠物理机械力和化学键合, 物理机械力不能够满足要求, 必须要对镁合金表面和有机物进行处理, 应用合适的表面活性剂使镁合金与有机物之间产生化学键合, 从而达到要求。

郑州大学材料科学与工程学院, 河南省郑州市 450001

崔新战★, 男, 1985年生, 河南省安阳市人, 汉族, 郑州大学在读硕士, 主要从事心血管支架用镁合金表面改性方面的研究。  
cxzwhn@163.com

通讯作者: 黄霞, 博士, 副教授, 郑州大学材料科学与工程学院, 河南省郑州市 450001  
happyxia@163.com

中图分类号: R318  
文献标识码: B  
文章编号: 2095-4344  
(2012)51-09635-05

收稿日期: 2012-04-16  
修回日期: 2012-05-16  
(20120401004/GW-W)

### Research progress of polymer coated biological magnesium alloy coronary stents

Cui Xin-zhan, Huang Xia, Guan Shao-kang, Hou Shu-sen, Yao Hui-feng

### Abstract

**BACKGROUND:** Polymer coating can improve the degradation and biocompatibility of magnesium alloy stents.

**OBJECTIVE:** To review the properties of polymer coating for magnesium alloy coronary stents.

**METHODS:** The first author searched Elsevier and CNKI databases for relevant articles about biodegradable coronary stents, biomedical polymer materials and surface modification of magnesium alloys published from 1995 to 2010.

**RESULTS AND CONCLUSION:** Polymer materials for coating magnesium alloy include collagen, chitosan, polylactic acid and its copolymers, organic compound conversion coatings, polyurethane. These polymer materials have good biological performance, and can improve the biocompatibility and slow degradation time of the magnesium alloy. However, the bonding strength between the organic and magnesium alloy mainly depends on the physical force and chemical bonding. As the mechanical force cannot meet the requirements, we must deal with the surface of magnesium alloy and organic, and adopt suitable surfactant to produce chemical bonding between the organic and magnesium alloy in order to meet the requirements.

Cui XZ, Huang X, Guan SK, Hou SS, Yao HF. Research progress of polymer coated biological magnesium alloy coronary stents. Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu. 2012;16(51): 9635-9639.

School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan Province, China

Cui Xin-zhan★, Studying for master's degree, School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan Province, China  
cxzwhn@163.com

Corresponding author: Huang Xia, Doctor, Associate professor, School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan Province, China  
happyxia@163.com

Received: 2012-04-16  
Accepted: 2012-05-16

### 0 引言

目前用于临床的生物医用材料主要包括生物医用金属材料、生物医用高分子材料、生物医用无机非金属材料 and 生物医用复合材料等<sup>[1]</sup>。生物医用金属材料具有高的强度, 优

良的韧性、抗弯曲疲劳强度及良好的加工成型性能, 在临床中一般用作临床外科植入材料<sup>[2]</sup>。其中冠状动脉支架材料作为血管植入物要满足以下条件<sup>[3]</sup>: 良好的生物相容性, 优良的综合力学性能, 足够的柔韧性, “X射线”可视性和良好的扩张性。不可降解金属内支架作为一种永久性的异物在血管内长期存留

可引起血管慢性损伤, 后期可造成血管中层的萎缩、动脉瘤形成及反应性内膜增生<sup>[4]</sup>。

镁是人体所必需的元素之一, 是人体内含量仅次于钾的细胞内正离子, 参与体内一系列新陈代谢过程, 镁的化学性质十分活泼, 易与水溶液发生反应而腐蚀, 在富含Cr离子的人体生理环境中耐蚀性差, 可利用其不耐腐蚀的特点将镁及其合金发展为可降解硬组织植入材料, 在应用的过程中材料被逐步降解并为人体所吸收或代谢。但镁在腐蚀介质中产生的氧化膜疏松多孔(PBR=0.8), 尤其在含有Cl离子的腐蚀介质中, 镁合金的化学稳定性差, 在使用环境中容易发生氧化, 在湿热条件下会发生严重的电化学腐蚀, MgO表面膜的完整性会遭到破坏, 导致腐蚀加剧, 使镁合金植入材料在人体内不能维持足够的时间而提前失效, 因此, 提高镁及镁合金耐蚀性是确保其在该领域获得良好应用效果的前提条件<sup>[5]</sup>。

镁合金的耐蚀性直接关系到镁合金的发展及应用, 已经成为国内外关注的焦点, 因此研究镁合金的表面防护具有十分重要的理论价值和实际意义。生物高分子材料具有好的血液相容性, 且已经广泛应用于支架涂层实验中<sup>[6]</sup>, 所以运用高分子材料做生物医学镁合金支架的涂层会有很好效果, 整个支架具有可降解性, 且生物相容性很好, 下面介绍几种生物相容性好且用于表面改性潜力较大的高分子材料。

## 1 资料和方法

**1.1 资料来源** 由第一作者检索 1995 至 2010 年 Elsevier 数据库及 CNKI 数据库, 英文检索词为 “magnesium alloy, surface modification, polymer materials, biomedical”, 中文检索词为 “镁合金; 表面涂层; 高分子材料; 生物医用”。

### 1.2 纳入与排除标准

**纳入标准:** ① 文章所述内容需与可降解心血管支架, 以及镁合金表面改性、生物医用高分子等方面的研究密切相关。② 同一领域选择近期发表或在权威杂志上发表的文章。

**排除标准:** 重复性研究。

**1.3 数据提取** 共检索到文献 108 篇, 其中中文文献 80 篇, 英文文献 28 篇, 排除与研究目的相关性差及内容陈旧、重复的文献 61 篇, 纳入 47 篇符合标准的文献进行综述。

**1.4 质量评价** 符合纳入标准的 47 篇文献中, 文献

[1-6]探讨了心血管支架材料的要求及镁合金的优势和存在的问题, 文献[7-46]探讨了几种医用高分子的优缺点及研究现状, 文献[47]探讨了镁合金表面有机改性存在的结合力问题。

## 2 结果

**2.1 胶原蛋白** 胶原是生物体内一种具有高抗张强度的硬蛋白, 由 3 条肽链拧成螺旋形的纤维状糖蛋白质, 在体内以胶原纤维形式存在, 大量存在于骨、软骨、肌腱和皮肤中, 是最为丰富的蛋白质之一, 占哺乳动物所有蛋白质的 30%。由于独特的结构、生化和生物学性质, 胶原作为医学材料, 有其自身的一些优势和特点: ① 低免疫原性。胶原作为医学材料最大的特点是免疫惰性, 如果去除端肽, 其免疫原性更低。② 生物相容性。因为胶原本身就是构成人体组织的物质, 其本身独特的结构使其不论是构成细胞外基质, 还是被吸收成为宿主的一部分, 都与细胞周围的基质有很好的相互作用, 表现出相互影响的协调性, 并成为细胞与组织正常生理功能整体的一部分。③ 可生物降解性。由于胶原蛋白紧密的螺旋结构, 大多数蛋白酶只能打断胶原侧链, 只有特定的蛋白酶才能把蛋白肽键打断, 造成肽链断裂, 破坏螺旋结构, 彻底水解胶原, 这就是其可降解性。胶原这种蛋白酶降解的特性, 以及促进细胞生长代谢的特点, 使之成为组织工程中很重要的一种材料。④ 凝血作用。胶原蛋白以血液接触, 引起血小板凝聚, 产生血栓, 进而血浆凝块阻止血液流动。当利用胶原或胶原复合物做心血管装置时要注意防止凝胶与血小板的作用。⑤ 力学性能。胶原是为结缔组织提供强度的主要蛋白成分, 其紧密的螺旋结构, 天然的交联是力学强度的主要保证, 这种结构特点确保在胶原受到外力时能量耗散, 避免破裂, 满足肌体对机械强度的要求。另外, 胶原能与细胞相互作用, 影响细胞的形态、增殖和分化, 有利于细胞的存活和生长, 且对细胞的分裂功能也有影响<sup>[7-9]</sup>。

胶原蛋白用于血管、皮肤、骨等组织修复方面的研究很多。刘生和等<sup>[10]</sup>以胶原蛋白-硫酸软骨素共混溶液将猪小肠黏膜下层黏成小口径(内径 3.0 mm)管型支架, 并用碳化二亚胺交联, 得到粘接交联小肠黏膜下层管。粘接交联法得到的支架具有良好的生物相容性, 且血管重建过程中小肠黏膜下层的力学性能得到了改善, 显著提高了利用小肠黏膜下层修复小口径血管缺损的成功率。王永胜等<sup>[11]</sup>制作几丁质-胶原蛋

白膜, 利用戊二醛交联得到的膜具有较好的物理和生物学性能, 组织相容性好, 血管化能力强, 体内外降解缓慢, 具有良好的真皮替代功能。谈伟强等<sup>[12]</sup>以胶原膜为载体, 复合 3.5 mg 人基因重组骨形成蛋白 2, 制备胶原蛋白/骨形成蛋白复合材料, 植入兔背阔肌 4-6 周成骨, 胶原蛋白在 3-5 周降解, 新形成骨为编制骨, 可见明显的微血管分布, 6 周缺损区为骨性愈合, 新生骨可作为供骨修复一定范围的缺损。

胶原蛋白也存在一些缺点, 如成膜性能不好, 膜延展性差, 容易干燥, 在体内降解快, 抗水性差, 遇水易膨胀, 在潮湿环境中容易感染细菌, 还可能引起副反应, 如组织钙化等<sup>[9]</sup>。

**2.2 壳聚糖** 甲壳素又名甲壳质、几丁质, 广泛存在于蟹、虾壳中, 在自然界中的含量仅次于纤维素。壳聚糖为甲壳素脱乙酰化产物, 是目前研究最广的多糖类天然高分子<sup>[13]</sup>。它虽然不是人体中细胞外基质的构成物, 但其结构和性质与细胞外基质中的主要成分氨基葡萄糖极其相似, 且表面带有高密度的正电荷, 有利于黏附表面带负电荷的细胞。壳聚糖具有来源丰富、好的生物相容性和生物可降解性等优点, 在药剂中用途广泛, 且可以作为药物缓释载体进行应用<sup>[14-15]</sup>, 在骨组织工程中可加工成细胞移植和组织再生的多孔支架、生长因子的缓释载体及外源基因的递送载体, 也可加工成微球和水凝胶等形式用作骨组织工程的注射性支架<sup>[16]</sup>, 在其他方面也应用广泛, 如降低胆固醇、抗菌、增强免疫力、抗肿瘤、抗癌、促进钙与铁的吸收、抗炎作用及关节炎组织修复<sup>[17]</sup>。由于壳聚糖只溶解于乙酸等几种稀酸溶液中, 限制了它的应用, 因此通过化学改性来拓展其应用空间引起了研究者的兴趣, 如由自由基、辐射、酶和阳离子引起的接枝共聚; 甲壳素和壳聚糖的磷酸化; 壳聚糖衍生物和环糊精的结合; 含巯基的壳聚糖等。改性壳聚糖在药物缓释、组织工程、抗菌等医学领域得到应用, 另外在金属离子吸附和染料废水方面也作出了贡献<sup>[18]</sup>。

壳聚糖作为涂层材料已有学者进行了研究。许鑫华等<sup>[19]</sup>以壳聚糖为涂层材料, 对不同的镁合金以不同结合方式制得了可降解生物镁合金心血管支架, 壳聚糖涂层会对镁合金的腐蚀产生影响, 使自然腐蚀点位升高, 腐蚀电流减弱, 壳聚糖与镁合金结合方式不同影响也不同, 然而其作用效果还是有限的, 关键是结合强度和壳聚糖本身的腐蚀问题, 进行深入研究可能会达到比较理想的效果。Wu 等<sup>[20]</sup>利用一种新复合技术在 AZ91D 镁合金表面得到了羟基磷灰石-壳聚糖

涂层, 先对镁合金进行微弧氧化, 得到 MAO-AZ91D, 然后以 MAO-AZ91D 为负极, 表面涂有铂钉的钛合金为正极, 进行电泳沉积, 得到羟基磷灰石-壳聚糖涂层。洪奕等<sup>[21]</sup>采用氨解技术在聚乳酸微球表面引入自由氨基, 利用戊二醛将氨基转化为醛基, 最后采用接枝涂层技术将壳聚糖固定到聚乳酸微球表面, 制备了壳聚糖表面改性的聚乳酸细胞微载体, 与空白聚乳酸微球相比, 软骨细胞在壳聚糖改性聚乳酸微球表面能够更有效黏附和生长, 分布更为均匀。

**2.3 聚乳酸及其共聚物** 根据聚乳酸的结构, 可分为 4 种不同构型的聚合物, 分别是右旋聚乳酸(D 构型)、左旋聚乳酸、外消旋聚乳酸和内消型聚乳酸。其中左旋聚乳酸和外消旋聚乳酸是最常用、研究最多、应用最成熟的聚乳酸产品<sup>[22]</sup>。聚乳酸是一种真正的生物塑料, 其无毒、无刺激性, 具有良好的生物相容性, 可生物分解吸收, 强度高, 不污染环境, 可塑性好, 易于加工成型。由于聚乳酸优良的生物相容性, 其降解产物能参与人体代谢, 已被美国食品药品监督管理局(FDA)批准, 可用作医用手术缝合线、注射用胶囊、微球及埋植剂等<sup>[23]</sup>。聚合物在体内的降解是由酶和其他化学因素导致的化学键断裂引起的, 材料的组成、结晶形态、合成方式和几何形状均会对其产生影响<sup>[24]</sup>。目前, 聚乳酸类产品在医学领域广泛应用于药物控制释放载体、组织工程、骨内固定、修复、手术缝合线、人造皮肤及三维多孔支架等<sup>[25]</sup>。

聚乳酸及其聚合物用于表面涂层的研究相对较多。黄晶晶等<sup>[26]</sup>利用浸涂法在 Mg 植入材料表面得到了聚乳酸涂层, 在浸涂时间和聚合物浓度一定时, 通过改变浸入次数控制涂层厚度, 通过硅烷偶联剂处理表面增强其与金属的结合力, 有聚乳酸涂层的镁耐蚀性明显提高。李绮等<sup>[27]</sup>利用浸涂法在镁合金表面成功得到了携带雷帕霉素的聚乳酸-聚三亚甲基碳酸酯共聚物涂层, 聚乳酸-聚三亚甲基碳酸酯具有良好的柔韧性, 表面均匀光滑, 降解周期超过 1 个月, 血液相容性良好, 雷帕霉素的缓释周期超过 1 个月, 可在内膜增生期内有效抑制支架置入后再狭窄的产生, 满足冠状动脉支架表面载药层的要求。赵常利等<sup>[6]</sup>采用浸涂提拉法在镁合金表面得到了聚丙交酯-乙交酯聚合物涂层, 所得涂层致密均匀, 耐腐蚀性好, 降解周期长, 可在镁合金植入初期使其不发生腐蚀降解, 延长镁合金作用时间, 达到良好的医学适用性。邢滨等<sup>[28]</sup>在 316 不锈钢表面得到了聚丙交酯-乙交酯高分子载药涂层, 通过控制空气湿度、涂膜液浓度, 可在基体上制备出孔径均匀的聚丙交酯-乙交酯高分子微孔涂层, 其在模拟体液中的初期降解过程主要是

沿着孔洞的边缘进行的。

**2.4 有机化合物转化膜** 植酸又名环己六醇六磷酸酯,是从粮食中提取的天然无毒化合物。植酸有独特的结构和很强的螯合性,当其在金属表面与金属产生络合时,容易在金属表面产生一层致密的单分子保护膜,阻止  $O_2$  的进入,从而保护金属不受腐蚀,另外,植酸还有好的成膜性能,且无毒无污染,广泛应用于食品、医药、化工、机械、冶金和环保等领域<sup>[29-30]</sup>。植酸类物质在医药方面的应用历史悠久,集多种疗效于一身,具有抗炎作用、抗病毒作用、免疫调节作用、抑菌作用、抗溃疡作用、对糖尿病并发症的治疗作用和治疗腹泻作用<sup>[31]</sup>。陈东初等<sup>[32]</sup>利用正交实验对镁合金植酸处理工艺进行了优化,得到了影响植酸转化膜耐腐蚀性能的因素排序,即处理时间>温度>浓度>溶液 pH 值,植酸转化膜有良好的抗腐蚀性能,腐蚀电流小于铬酸盐转化膜,在氯化钠溶液中保持钝化状态。崔秀芳等<sup>[33]</sup>在 AZ91D 镁合金上得到比较理想的植酸转化膜,该膜致密,覆盖度高,可明显提高镁合金的耐腐蚀性能,其自腐蚀电流降低约 6 个数量级。郑润芬等<sup>[34]</sup>利用植酸对 AZ91D 镁合金进行化学转化处理,得到一层致密的具有网状裂纹的转化膜,该转化膜能够有效阻止浸蚀性阴离子与金属基体接触,提高了镁合金的耐蚀性能。植酸转化膜耐蚀性好,且无毒无害,将成为研究热点。

单宁酸又名丹宁、鞣酸,无毒,易溶于水,水解可得到无食子酸和葡萄糖,属于水解性单宁,是一种多元苯酚的复杂化合物,其多酚羟基的结构赋予了它一系列独特的化学特性和生理活性,如能与蛋白质、生物碱、多糖结合,使其物理化学行为发生变化。单宁酸具有很强的生物和药理活性,在医药、食品、日化等方面具有广泛的应用<sup>[35]</sup>。韩茂生等<sup>[36]</sup>实验证明,单宁酸处理的带瓣牛颈静脉符合国家医用材料的要求,可以植入人体。王济奎等<sup>[37]</sup>用单宁酸溶液处理 A3 钢,在其表面得到了具有明显耐蚀性的蓝色化学转化膜,膜层为非晶态的均相膜,是单宁酸与  $Fe^{3+}$  形成的具有网状结构的配合物膜。单宁酸与  $Mg^{2+}$  不能形成难溶解盐,但镁合金中存在其他元素如锌、铝等元素,这使镁合金表面形成单宁酸系转化膜存在可能<sup>[38]</sup>。

**2.5 聚氨酯** 聚氨酯全称为聚氨基甲酸酯,是主链上含有重复氨基甲酸酯基团的大分子化合物的统称。聚  $mpv$  酯是由多元醇构成的软段和由异氰酸酯与小分子扩链剂构成的硬段聚合形成的共聚物<sup>[39]</sup>。通过选择适当的软、硬链段结构及其比例,就可合成出既具有

良好的物理机械性能,又具有血液相容性和生物相容性的医用高分子材料<sup>[40]</sup>。有微相结构的嵌段型聚氨酯具有良好的力学性能、高弹性、耐磨性、润滑性、耐疲劳性、生物相容性,生物稳定性,机械强度高等特点,被广泛应用于医学生物材料上<sup>[41]</sup>。用作体外的医学器材,如绷带、敷料、止血棉等,用作体内的如人工器官、药物载体、人工血管等<sup>[39,44]</sup>。魏靖明等<sup>[42]</sup>利用凝聚相分离法合成了外表光滑的球形聚氨酯微胶囊,可用于包裹药物,减缓药物释放,减小药物刺激作用,增加药物稳定性,增加药效。祝国成等<sup>[43]</sup>通过在玻璃棒模具上复合均匀厚度的聚氨酯膜,制出小口径聚氨酯人造血管,具有良好的径向顺应性,且聚氨酯有良好的高弹性能,通过结构的合理设计,有望成为小口径血管的取代物。聚氨酯本身虽然具有较好的生物相容性,但是长期植入到体内还是会产生炎症,因此需要通过物理和化学手段对聚氨酯进行改性,以改善它的生物性能,通常用的改性方法有表面活性端基法、聚氨酯表面接枝聚合法、半互穿网络法、表面活性添加剂法及纳米无机材料共混法<sup>[44]</sup>。

楼白杨等<sup>[45]</sup>在 AZ91D 表面得到聚氨酯涂层和环氧聚氨酯涂层,两种涂层均显著提高了镁合金的耐腐蚀性能,且与基体的结合良好,其中环氧聚氨酯是在聚氨酯中加入环氧树脂,除了聚氨酯中极性基团—NCO 与镁合金基材形成化学键外,环氧提供的醚键、环氧键等也与金属基材表面形成化学键结合,另外会增加聚氨酯的脆性,故环氧聚氨酯涂层的附着力较聚氨酯的附着力和力学性能要好,对镁合金的保护和防腐效果好。夏兰廷等<sup>[46]</sup>在 AZ91D 镁合金表面得到锰酸盐转化膜,然后在其表面涂聚氨酯,得到的聚氨酯涂层与基体的结合力得到了很大提高,转化膜可不经任何粗化而直接进行有机涂层防护。

### 3 讨论

以上几种高分子材料均具有好的生物性能,且在医学领域发挥了一定作用,用它们作为镁合金涂层可改善镁合金的生物相容性,延缓镁合金降解时间。但有机物与镁合金之间的结合强度是目前需要解决的问题,它们之间的结合主要依靠物理机械力和化学键合<sup>[47]</sup>,物理机械力不能够满足要求,必须要对镁合金表面和有机物进行处理,应用合适的表面活性剂使镁合金与有机物之间产生化学键合,从而达到要求。表面有机改性的医用镁合金用作心血管支架有很大的

优势, 会成为将来研究的热点之一。

#### 4 参考文献

- [1] 任伊宾, 杨柯, 梁勇. 新型生物医用金属材料的研究和进展[J]. 材料导报, 2002, 16(2): 12-15.
- [2] 余琨, 陈良建, 雷路, 等. 镁合金作为生物医用植入材料的研究进展[J]. 金属功能材料, 2009, 16(4): 61-64.
- [3] 张春怀, 许鑫华, 朱天兵, 等. 冠状动脉支架材料的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(2): 120-124.
- [4] 肖越勇, 张金山. 生物可降解性支架的现状与展望[J]. 中华放射学杂志, 2002, 36(5): 459-460.
- [5] 赵常利, 张绍翔, 何慈晖, 等. 生物医用镁合金表面PLGA涂层研究[J]. 功能材料, 2008, 39(6): 987-989.
- [6] 谭丽丽, 梁勇, 杨柯. 血管内支架表面生物涂层的发展[J]. 材料导报, 2002, 16(9): 65-68.
- [7] 刘白玲. 胶原在生物医学领域的应用[J]. 皮革科学与工程, 1999, 9(3): 35-41.
- [8] 朱梅湘, 穆畅道, 林炜, 等. 胶原作为生物医学材料的优势与应用[J]. 化学世界, 2003, 44(3): 161-164.
- [9] 王碧, 叶勇, 程劲, 等. 胶原蛋白制备生物医学材料的特征及改性方法[J]. 化学世界, 2003, 44(11): 606-609.
- [10] 刘生和, 王建广, 范存义, 等. 小肠黏膜下层粘接交联制作小口径血管支架[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2007, 11(32): 6374-6378.
- [11] 王永胜, 侯春林, 肖仕初, 等. 几丁质-胶原蛋白膜的制作及皮下埋植实验[J]. 中国修复重建外科杂志, 2003, 17(3): 233-236.
- [12] 谈伟强, 徐靖宏, 刘友山, 等. 胶原蛋白/BMP复合材料的制备和成骨性能研究[J]. 生物工程学报, 2008, 24(2): 272-277.
- [13] 朱孔营, 渠荣遴, 李方. 低分子量壳聚糖制备与应用研究进展[J]. 高分子通报, 2006, 19(2): 41-45.
- [14] Kurita K. Chemistry and application of chitin and chitosan. Polym. Degrad. Stabil. 1998; 59: 117-120.
- [15] 陈文平, 江贵林, 汪超, 等. 天然高分子材料作为药物缓控释载体应用的研究进展[J]. 海峡药学, 2009, 21(11): 5-9.
- [16] 卢迪, 赵宇, 汪春兰. 壳聚糖及其衍生物在骨组织工程中的应用[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2009, 13(47): 9309-9312.
- [17] Xia W, Liu P, Zhang J, et al. Biological activities of chitosan and chitooligosaccharides. Food Hydrocolloids. 2010; 25(2): 1-10.
- [18] Alves NM, Mano JF. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications. Int J Biol Macromol. 2008; 43(5): 401-414.
- [19] 许鑫华, 程静, 张春怀, 等. 医用镁合金的生物腐蚀及高分子涂层处理[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(7): 1225-1228.
- [20] Wu C, Wen Z, Dai C, et al. Fabrication of calcium phosphate/chitosan coatings on AZ91D magnesium alloy with a novel method. Surf Coat Technol. 2010; 204: 3336-3347.
- [21] 洪奕, 龚逸鸿, 高长有, 等. 壳聚糖涂层聚乳酸细胞微载体的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2005, 19(6): 589-593.
- [22] 李玉宝. 生物医学材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 220-221.
- [23] 曹燕琳, 尹静波, 颜世峰. 生物可降解聚乳酸的改性及其应用研究进展[J]. 高分子通报, 2006, 84(10): 90-96.
- [24] 刘建伟, 赵强, 万昌秀. 医用聚乳酸体内降解机理及应用研究进展[J]. 航天医学与医学工程, 2001, 14(4): 308-312.
- [25] 樊国栋, 陈佑宁, 张光华. 医用聚乳酸类高分子材料的应用[J]. 中国组织工程研究和临床康复, 2007, 11(18): 3617-3620.
- [26] 黄晶晶, 任伊宾, 张炳春, 等. 可降解镁植入材料表面涂层的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(9): 1465-1469.
- [27] 李绮, 汤岩, 谭丽丽, 等. 可降解镁合金表面载药涂层的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2009, 23(3): 300-304.
- [28] 邢滨, 赵红, 齐民, 等. 生物医用微孔高分子涂层的制备及其初始降解形貌的研究[J]. 功能材料, 2004, 35(z1): 2307-2309.
- [29] 张洪生. 无毒植酸在金属防护中的应用[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(4): 38-41.
- [30] 胡会利, 程瑾宁, 李宁, 等. 植酸在金属防护中的应用现状及展望[J]. 材料保护, 2005, 38(12): 39-43.
- [31] 谢晓锐, 易菊珍, 张黎明. 医用腐植酸类物质的研究展望[J]. 腐植酸, 2006, 28(4): 1-5.
- [32] 陈东初, 吴建峰, 龚伟慧, 等. AZ91D镁合金表面植酸转化膜的正交实验优化研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2009, 32(2): 4-7.
- [33] 崔秀芳, 李庆芬. 镁合金表面植酸转化膜研究 I 植酸转化膜成膜机理与耐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(3): 203-206.
- [34] 郑润芬, 梁成浩, 邵林. AZ91D镁合金植酸转化膜组成与耐蚀性能研究[J]. 大连理工大学学报, 2006, 46(1): 16-19.
- [35] 马志红, 陆忠兵, 石碧. 单宁酸的化学性质及应用[J]. 天然产物研究和开发, 2003, 15(1): 87-91.
- [36] 韩茂生, 周建业, 胡盛寿, 等. 单宁酸处理带瓣牛颈静脉的生物学评价[J]. 中华胸心血管外科杂志, 2007, 23(5): 332-334.
- [37] 王济奎, 刘宝春, 蔡璐, 等. A3钢表面的单宁酸化学转化膜[J]. 南京化工大学学报, 1996, 18(3): 54-57.
- [38] 程玮璐, 王桂香. 镁合金表面有机物转化膜的研究进展[J]. 电镀与环保, 2009, 29(4): 5-9.
- [39] 王强, 李瑞欣, 封严, 等. 医用聚氨酯的改性及其在生物医学中的应用进展[J]. 塑料科技, 2010, 38(9): 91-96.
- [40] 张素文, 赵成如. 医用聚氨酯表面改性研究进展[J]. 中国医疗器械信息, 2009, 15(8): 1-7.
- [41] 黎兵, 张海龙, 李智华, 等. 聚氨酯材料在生物领域上的研究进展及应用[J]. 聚氨酯, 2008, 8(4): 96-100.
- [42] 魏靖明, 林松, 邓阳全, 等. 聚氨酯微胶囊的合成、结构及形态研究[J]. 功能材料, 2008, 39(11): 1876-1878.
- [43] 祝国成, 杨红军, 徐卫林, 等. 小口径医用聚氨酯人造血管径向顺应性研究[J]. 医用生物力学, 2009, 24(3): 216-221.
- [44] 谭红梅, 汪建新, 张俊良. 医用聚氨酯的改性及应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(2): 23-26.
- [45] 楼白杨, 高贵斌, 缪克在, 等. AZ91D镁合金表面聚氨酯涂层耐腐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(5): 196-200.
- [46] 夏兰廷, 郭志丹, 杨娜. AZ91D镁合金表面锰酸盐化学转化膜的研究[J]. 中国铸造装备与技术, 2010, 48(1): 9-11.
- [47] 翟兰兰, 凌国平, 酃剑. 金属/高分子涂层附着机理的研究方法[J]. 材料导报, 2006, 20(S2): 274-277.

#### 来自本文课题的更多信息——

**作者贡献:** 第一作者和通讯作者构思并设计本综述, 分析并解析数据, 所有作者共同起草, 经通讯作者审核, 第一作者对本文负责。

**利益冲突:** 课题未涉及任何厂家及相关雇主或其他经济组织直接或间接的经济或利益的赞助。

**伦理要求:** 无涉及伦理冲突的内容。

**作者声明:** 文章为原创作品, 数据准确, 内容不涉及泄密, 无一稿两投, 无抄袭, 无内容剽窃, 无作者署名争议, 无与他人课题以及专利技术的争执, 内容真实, 文责自负。