



# 從滑液關節到仿生磨潤工程技術

方治國

國立宜蘭大學機械與機電工程學系(所)教授

## 摘要

在大自然生物中，常可看到許多能量效率高、設計精緻、及材料使用最佳化的實例。因此，在人造系統中模仿大自然已是由來已久的觀念——此即所謂「生物模擬」。在科學與工程文獻上，通常使用「仿生學」一詞指探討生物法則並將其應用於人類所設計之物品上。仿生學在工程上已成功地應用在材料工程、力學、及機器人學等領域。

人類關節是一種完美的軸承，透過「滑液」潤滑，能運作相當長的時間而不失效。本文探討滑液關節之運動機構以及滑液與關節軟骨之成分、結構、與磨潤特性，著重於思考仿生學在工程磨潤學之應用，包含工程系統之摩擦、磨耗、與潤滑，及將相關生物系統技術轉換至工程磨潤應用之潛力。

**關鍵詞：**仿生學、磨潤學、摩擦、磨耗、潤滑、滑液關節。



# From Synovial Joints to Biomimetic Tribological Engineering

**Chih-Kuo Fang**

Professor, Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering, National Ilan University

## ABSTRACT

Numerous examples of systems in the creatures show energy efficiency, elegance in their design and optimum use of materials. Imitating nature in man-made systems is thus an ancient concept named “biomimicry.” The term “biomimetics” is often used in scientific and engineering literature to denote the investigating and applying biological principles to human product designs. Successes of biomimetics in engineering have been documented in the diverse fields of materials engineering, mechanics, robotics, and many more.

Joints in the human body are perfect bearings. They can operate for a very long time without failures. In this paper, the motion mechanism of synovial joints, and the contents, structures, and tribological characteristics of synovial fluid and joint cartilage are investigated. They are focused on the applications of biomimetics to engineering tribology, which involves the study of friction, wear, and lubrication in engineering systems. The potential for transferring technologies from biotribology systems into engineering tribological applications is studied as well.

**Keywords:** Biomimetics, Tribology, Friction, Wear, Lubrication, Synovial Joint

**\*Corresponding author E-mail:** [ckfang@niu.edu.tw](mailto:ckfang@niu.edu.tw)

## 一、前言

由於自然界在系統設計上及材料運用上所呈現出之精緻性、節能性、及耐久性，工程師對於一些具挑戰性之工程問題開始轉向自然界尋求更有效之解決方案，此即所謂生物模擬(Biomimicry)。Biomimicry 這個字源於 Bios (生命)及 Mimesis (模仿)，它其實是一個古代就有的概念，近年才賦予科學思維：觀察自然及其運作模式、系統、程序、及要素，進而仿真(Emulate)或由其獲取靈感，以有效解決人類之相關問題。科學與工程文獻通常以「仿生學」(Biomimetics)一辭，指對於生物法則(Biological principles)之理解，並將其應用與人類之設計範疇。此新興領域在工程上已有初步之成就，並對材料工程、生醫元件、機器人學、力學等造成一些衝擊。

然而目前在仿生學的研究上，將生物系統技術轉至工程「磨潤學」上之研究尚不多見。本文將探討關於利用仿生學之概念，將自然界有效的潤滑系統及特有的磨潤材料運用於工程膜潤系統之改進、評估開發模仿關節潤滑之合成材料及工程系統之可能性、以及以天然成分取代目前潤滑機油配方，這在環保概念上，具有其重要性。

## 二、「磨潤學」與「生物磨潤學」

「磨潤學」(Tribology)衍生自希臘字 *Τριβω* (動詞 Tribos = “I rub”，按字面翻譯為摩擦) 之字根 *τριβ*，加上字尾 -logy。故磨潤學係探討相對運動之表面間之相互作用的科技，包含摩擦(Friction)、磨耗(Wear)、及潤滑(Lubrication)原理之研究及應用。一面來說，摩擦造成運動體運動之阻力，該阻力來自與物體產生機械性接觸之底材及周圍介質(如空氣、水等流體)；另一面來說，吾人需要足夠之摩擦以移物體，或克服其他摩擦造成之阻力(Drag)。

除一般物質間之摩擦外，生物體本身亦有摩擦及磨耗的現象。例如人體皮膚須持續提供稱作「皮脂」(Sebum)之油脂性分泌物(Fatty excretion)作為潤滑並避免碰觸固體表面時之黏著現象。肺泡(Pulmonary alveoli)表面覆蓋一層表面活性劑(Surfactants)，以避免肺部分枝狀組織(Branch-form tissue)構成之緻密網狀結構在呼吸過程中發生糾纏的現象。此

外，人類關節是一種完美的軸承，透過「滑液」(Synovial fluid)潤滑，能運作相當長的時間而不失效，圖 1 顯示膝關節之結構。

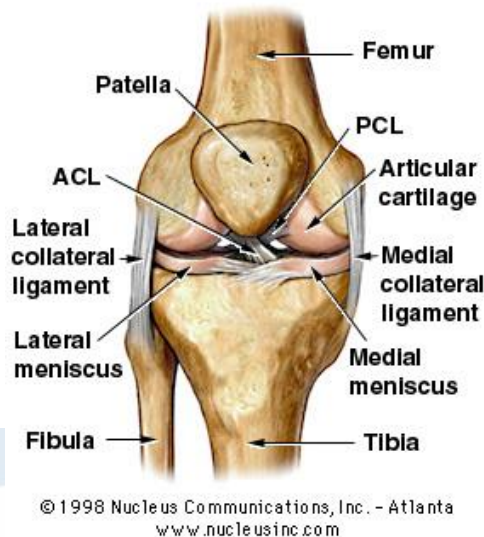


圖 1. 膝關節結構。(圖片來源：The Center for Orthopaedics & Sports Medicine)

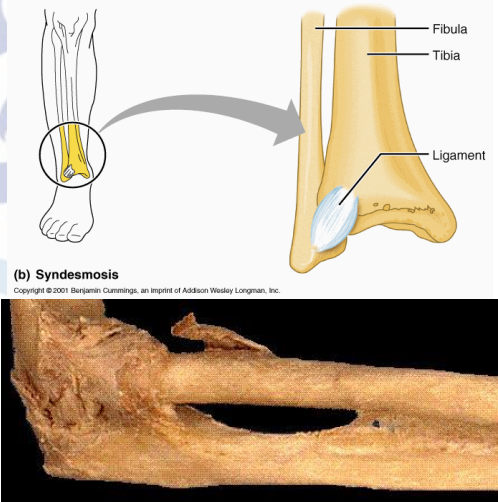
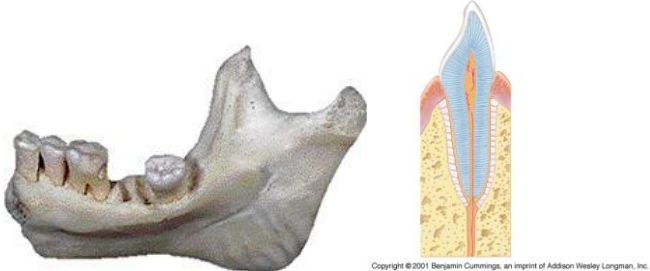
前述將磨潤學應用在如人類等生物體上，稱作「生物磨潤學」(Bio-tribology)。Radhakrishnan (1998)認為「生命系統」之最佳化在於一方面能將系統某部分之摩擦最小化；而另一面又能將系統另一部分之摩擦最大化。最大化之摩擦可用來作加速、減速、及操控(Maneuvering)；而最小化之摩擦(如關節)則具節能效果(Scherge and Gorb, 2001)。

生物磨潤學在替換性關節之改良研發上具有關鍵性之地位。人體有 143 個不同關節將整個骨架(Skeleton)之骨骼(Bones)聯接起來。這些關節根據其「結構」及「功能」可分為不同的類別。「結構性分類」(如表 1)係依據骨骼彼此連結的方式，特別是按其「連結組織」(Tissue)之型態，將關節分為三類：

- (a) 纖維性關節(Fibrous joints) – 僅藉韌帶(Ligaments)連結。註：「韌帶」為連結骨骼與骨骼的緻密組織，有別於連結肌肉與骨骼的「腱」(Tendons)。
- (b) 軟骨關節(Cartilaginous joints) – 藉軟骨(Cartilage)連結，骨骼間無關節囊(Joint cavity)。
- (c) 滑液關節(Synovial joints) – 骨骼間未直接連接，而是經由骨骼間之關節囊，藉滑液膜(Synovial membrane)內之滑液(Synovial fluid)達潤滑效果。

表 1. 關節之型態(結構性分類)

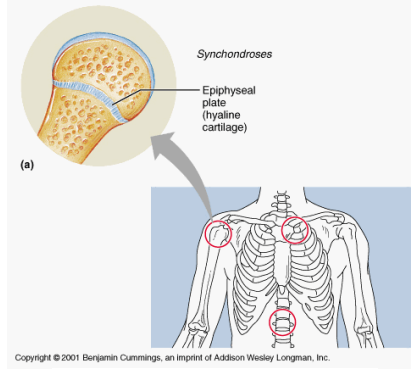
(圖片來源：[http://anatomy.med.umich.edu/modules/joints\\_module/joints\\_01.html](http://anatomy.med.umich.edu/modules/joints_module/joints_01.html) 及 <http://www.octc.kctcs.edu/gcaplan/anat/Notes/API%20Notes%20I%20Types%20of%20Joints.htm>)

<p>纖維性關節 (運動量根據 組織纖維之 長度)</p>	<p>骨縫 (Sutures)</p>	 <p>(a) Suture</p> <p>Dense fibrous connective tissue</p> <p>Suture line</p> <p>Sutures</p>
<p>(運動量根據 組織纖維之 長度)</p>	<p>韌帶聯合 (Syndesmoses)</p>	 <p>Fibula</p> <p>Tibia</p> <p>Ligament</p> <p>(b) Syndesmosis</p>
	<p>釘狀嵌合 (Gomphose) (如牙根與齒 槽之關係)</p>	 <p>Gomphose</p>

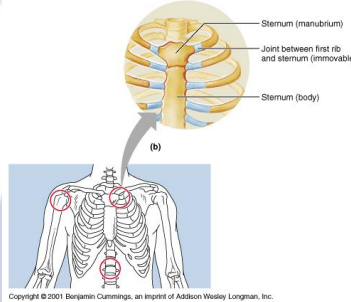


軟骨關節  
(Cartilaginous  
Joints)

Symphysis  
(軟骨結合)

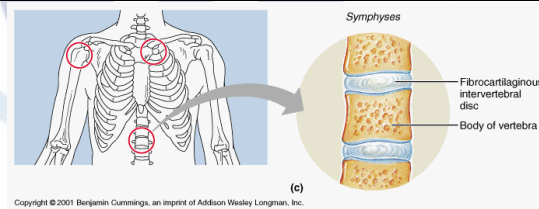


Synchondroses 為發育中骨骼的一種暫時性軟骨結合，連結骨幹 (Diaphysis) 與末端之骺板 (Epiphyseal plates) 或生長板 (Growth plates)，材質為透明軟骨 (Hyaline cartilage)，生長完成後轉為骨質之骨性接合 (Synostoses)。



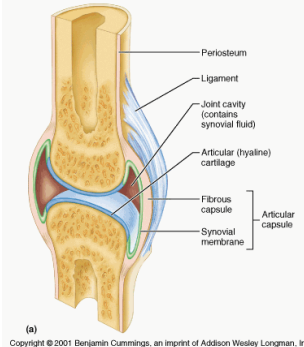
Synchondroses 亦出現在第一肋骨 (First rib) 與胸骨 (Sternum) 之連結處。

Symphyses  
(中央聯合)



Symphyses 為永久性之軟骨聯結，經由纖維軟骨盤 (Fibrocartilage disks) 將覆蓋透明軟骨之骨骼結合起來。屬高強度之微動關節。例如恥骨聯合 (Pubic symphysis) 及脊椎段 (Vertebral segments) 與其強韌椎間盤 (Intervertebral disks) 之關節。

滑液關節  
(Synovial  
Joints)



滑液關節 (Synovial Joints) 由兩骨端之關節面 (Articular surfaces) 組成，關節面被透明軟骨 (Articular cartilage) 覆蓋。關節面被纖維性關節囊 (Fibrous articular capsule) 包圍，關節囊內有滑液 (Synovial fluid)。

至於「功能性分類」係根據關節的運動程度(Degree of mobility)區分為：

- (a) 不動關節(Synarthrosis 或 Immoveable joints) – 不動或僅容許極小之運動。大部分的不動關節屬纖維性關節，如顱骨(Skull)之 Suture joints。
- (b) 微動關節(Amphiarthrosis 或 Slightly moveable joints) – 容許輕微之運動。大部分的微動關節屬軟骨關節，如兩塊脊椎骨(vertebrae)間之 Symphysis。
- (c) 可動關節(Diarthrosis 或 Freely moveable joints) – 容許多種運動。所有可動關節均為滑液關節，如肩、肘、腕、髖、及膝關節等。

本文著重於探討滑液關節及其中的軟骨與滑液之生物磨潤主題，以及其相關仿生工程在磨潤技術上之應用潛力。

### 三、滑液關節

在所有人體關節中，滑液關節佔大部分，它通常能容許骨骼間作較大、較自由之運動(Gaudin, 1991)，因而必須能承受滑動及滾動摩擦條件下的各種靜態及動態負荷(Stachowiack, 1994)。人類關節中，最重要的滑液關節當屬髖(Hip)及膝(Knee)關節。髖關節係由兩個互相匹配的關節面構成，其間有關節軟骨及滑液，其滑液 pH 值約為 7.29 – 7.45 (Katti, 2004)。人類滑液關節須承受複雜、多變、甚至嚴酷之負荷條件，例如在正常行走中，髖關節所承受之尖峰合力(Peak resultant forces)可達體重的七倍；正常髖關節所承受之最大接觸壓力甚至高達 3 MPa (Little et al., 1969; Merkher et al. 2006)。

圖 2 顯示滑液關節之結構，包含以下部分：(A)關節軟骨(Articular cartilage)、(B) 滑液腔(Synovial cavity)、(C)關節囊(Articular capsule)、(D)滑液、(E)加強韌帶(Reinforcing ligaments)、(F)脂肪墊(Fatty pads)或關節盤(Articular disks)、(G)滑液囊(Bursae)：flattened sacs、及(H)腱鞘(Tendon sheath)。關節囊內膜為光滑之結締組織，稱作滑液膜(Synovial membrane)或滑膜，由膠原纖維(Collagen fibers)、彈性纖維(Elastic fibers)、及滑液細胞(Synovial cells)組成，它實際上是由膠原纖維嵌入於高含水之蛋白醣凝膠體(Proteoglycan gel)所構成之纖維性複合材料(Fibrous composite material) (Buckwalter, 1983; Aspden, 1994;

Scherge and Gorb, 2001)。

根據運動型態，滑液關節可區分為五類(如表 2)：(1) 平面(Plane)、滑動(Gliding)、或摩動(Arthrodia)關節、(2) 鉸鏈(Hinge)、屈戌或滑車(Ginglymus)關節、(3) 樞軸或車軸(Pivot)關節、(4) 髁狀(Condylloid)、或橢圓(Ellipsoidal)關節、(5) 鞍狀(Saddle) 關節、及(6) 球窩(Ball-and-socket)、球臼、或杵臼關節。

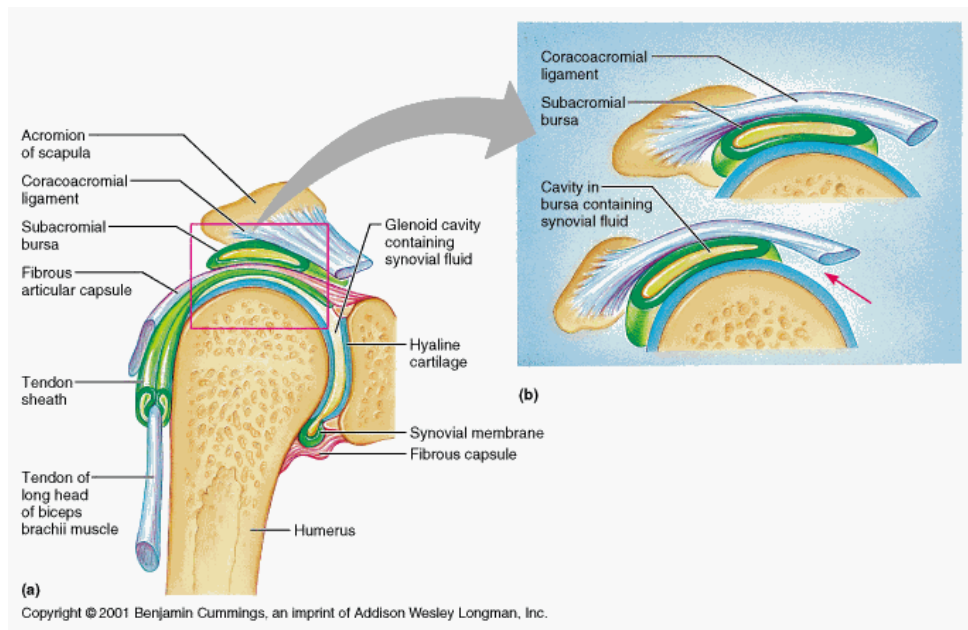


圖 2. 滑液關節之結構

(圖片來源：<http://www.octc.kctcs.edu/gcaplan/anat/Notes/API%20Notes%20I%20Types%20of%20Joints.htm>)

表 2. 滑液關節種類 (圖片來源：

<http://www.octc.kctcs.edu/gcaplan/anat/Notes/API%20Notes%20I%20Types%20of%20Joints.htm>)

Plane Joints	Hinge Joints	Pivot Joints
<p>● Nonaxial ● Uniaxial ● Biaxial ● Multiaxial</p> <p>Copyright © 2001 Benjamin Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, Inc.</p> <p>Flat articular surfaces.</p>	<p>● Nonaxial ● Uniaxial ● Biaxial ● Multiaxial</p> <p>Copyright © 2001 Benjamin Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, Inc.</p> <p>Cylindrical projections (condyles) fit into concave shapes.</p>	<p>● Nonaxial ● Uniaxial ● Biaxial ● Multiaxial</p> <p>Copyright © 2001 Benjamin Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, Inc.</p> <p>The rounded end of one bone fits into the sleeve of bone or ligaments.</p>



Condyloid or Ellipsoidal Joints	Saddle Joints	Ball-and-Socket Joints
<p>Copyright © 2001 Benjamin Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, Inc.</p> <p>The oval surface of one bone fits into the depression of another bone.</p>	<p>Copyright © 2001 Benjamin Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, Inc.</p> <p>Both concave and convex surfaces that allow for more movement.</p>	<p>Copyright © 2001 Benjamin Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, Inc.</p> <p>Spherical head of bone articulates into a cup like surface of another.</p>

#### 四、軟骨之成分、結構、與磨潤特性

關節軟骨(Articular cartilage, AC)是在關節骨骼表面的一種特殊連結組織，作為骨骼接觸的緩衝墊及關節的滑動面。它是一種白色柔軟的多孔性複合材料，表面平滑、有光澤。軟骨主要的組成包括膠原(Collagen)、蛋白醣(Proteoglycans，為結締組織成分)、及水。軟骨中 80% 是水份，軟骨乾重(Dry weight)的 50-75% 是膠原，15-30% 是蛋白醣。軟骨具有最佳化之大分子成分及結構(Buckwalter et al., 2005)以承受關節運動時複雜的壓力、剪力、及拉力組合(Eberhardt et al., 1990; Dunbar et al., 2001)。

軟骨由軟骨細胞(Chondrocytes)與細胞外基質(Extracellular matrix)所構成。軟骨細胞散佈嵌入於含膠原纖維(Collagen fibers)的細胞外基質中，如圖 3 所示(圖上方為富含膠原包裹軟骨之軟骨膜)。軟骨中的膠原及蛋白醣形成交織網路，構成很強的固態基質。其中，膠原是一種類白蛋白物質，多分佈於皮膚肌腱、骨牙、軟骨以及結締組織；而蛋白醣為大分子(Macromolecular)結構，其濃度在軟骨表面最低，並隨深度遞增。當關節受到壓力及剪力負荷時，軟骨是否能具有適當的生物機械運作(Biomechanical functioning)，蛋白醣扮演重要的角色。基質的蛋白醣(Proteoglycan) 主要是軟骨蛋白聚醣(Aggrecan)，它是一種具罐刷狀結構(Bottlebrush-like structure)之高分子電解質(Polyelectrolyte)，其結構係以蛋白

質為核心，有 50-100 個葡萄糖胺聚醣鏈(Glycosaminoglycans chains) – 包括硫酸軟骨素(Chondroitin sulfate)及硫酸角質素(Keratan sulphate) – 結合於其上構成罐刷狀結構，這些結構聚集(Aggregate)於玻尿酸(Hyaluronic acid，玻璃醣羧基酸，一種粘多糖)之骨幹(如圖 4)而形成一個大分子，其分子量高達 200，長度約 2  $\mu\text{m}$  (Mansour, 2003; Mow et al., 1984)。蛋白醣帶負電，可吸引水分子的氫原子，因此有蛋白醣的區域會產生水合作用(Hydrating)，它從滑液關節中吸收水份後，造成膠原纖維的膨脹(Swelling) (Loret and Simoes, 2004; Mansour, 2003)。關於軟骨的耐壓性一部分是由蛋白醣所提供，由於其葡萄糖胺聚醣鏈帶負電而彼此排斥，因而使其具有抗壓能力(Loret and Simoes, 2004)。由於蛋白醣的吸水性及彼此排斥性提供關節軟骨有效潤滑所需要的重要黏彈(Viscoelastic)特性。

軟骨與骨骼之機械性質差異極大，如何將機械性質差異大的兩種材質完美的結合起來在工程技術上是一大挑戰。人類軟骨與骨骼結合的方式如圖 5 所示，軟骨中的膠原纖維方向依離表層深度而異。圖 5 顯示根據膠原纖維排列方向，軟骨可分三層結構(Dumbleton, 1981)：第一層(表層)之纖維較小，以平行於表面的方向緊密排列；第二層(中間層)之纖維直徑約 900 nm，由於呈 S 型且各纖維方向與表面所成角度為隨機，故具有吸收能量(避震)的效果；第三層(深層)之膠原纖維較大(直徑約 1400 nm)，依徑向排列，即垂直於骨骼與軟骨之界面，並延伸進入骨骼以達到有效的錨定效果(Aanchorage)。



圖 3. 脊椎動物軟骨切片，顯示軟骨細胞(球狀)、基質(淺色)、及軟骨膜(上方深色)。(圖片來源：

[http://tw.image.search.yahoo.com/search/images?\\_adv\\_prop=image&fr=yfp&va=Cartilage&sz=all&ei=UTF-8](http://tw.image.search.yahoo.com/search/images?_adv_prop=image&fr=yfp&va=Cartilage&sz=all&ei=UTF-8))

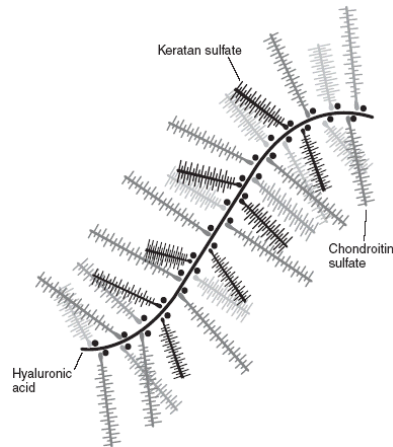


圖 4. 蛋白醣結構聚集於玻尿酸骨幹 (Mansour, 2003).

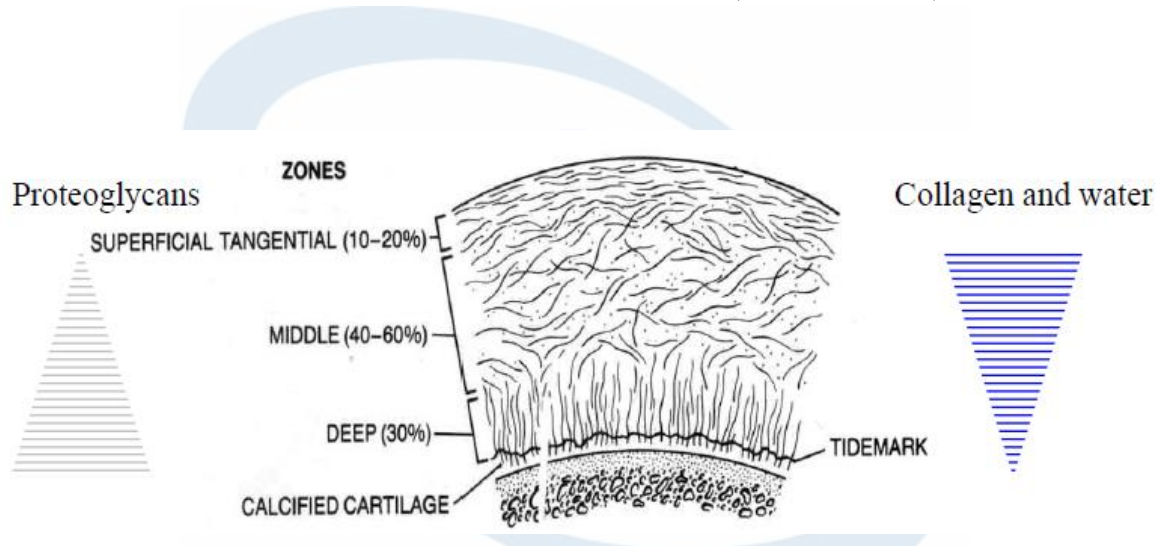


圖 5. 關節軟骨內部結構以及蛋白醣、膠原、與水之含量與深度之關係(Dumbleton, 1981).

軟骨關節係靠透明軟骨(Hyaline cartilage)或纖維軟骨(Fibrocartilage)連結。其中透明軟骨受壓時變得既滑且強(High compressive strength)，但其抗拉強度(Tensile strength)卻不佳；而纖維軟骨無論受壓力或拉力，均表現出既韌(High toughness)且強之特性。纖維軟骨可進一步分為黃色彈力纖維軟骨(Elastic fibro-cartilage)及白色富膠原纖維軟骨(Collagen-rich fibro-cartilage)。圖 6 顯示三種型態之軟骨。從磨潤學觀點來看，白色纖維軟骨是最值得注意的，因為它主要出現在椎間板(Intervertebral disks)及關節盤(Articular or joint disks)，如圖 7、8 所示。白色軟骨材料在受到應力(Stress)時，顯出黏彈性質(Viscoelastic



properties)，即具固體之彈性及液體之黏滯性組合。因此白色纖維軟骨關係到關節的運動性，不但提供接觸面的潤滑(Ateshian, 1997)，並充當動態負荷下的一種阻尼裝置(Damper)。

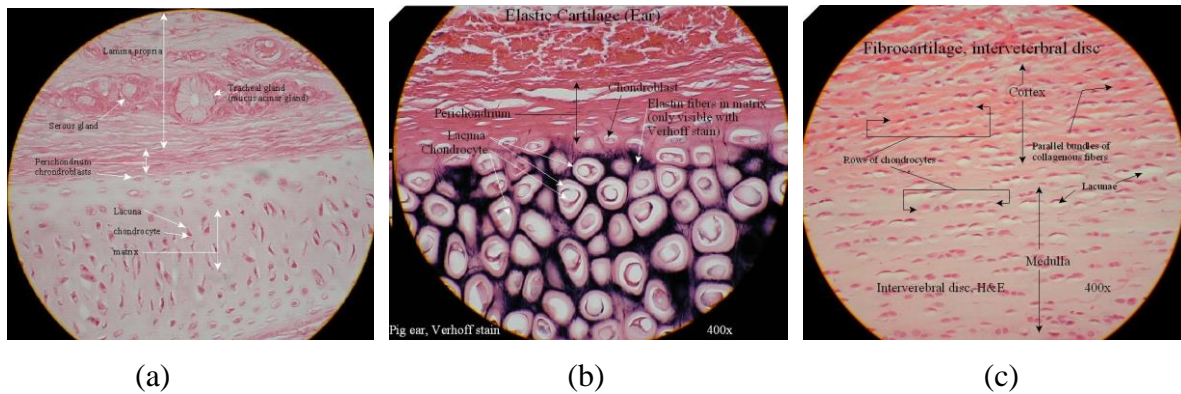


圖 6. 三種型態之軟骨：(a)透明軟骨，(b)彈力軟骨，及(c) 纖維軟骨(圖片來源：[http://biology.clc.uc.edu/fankhauser/Labs/Anatomy & Physiology/A&P201/Connective\\_Tissues/Cartilage.htm](http://biology.clc.uc.edu/fankhauser/Labs/Anatomy & Physiology/A&P201/Connective_Tissues/Cartilage.htm))

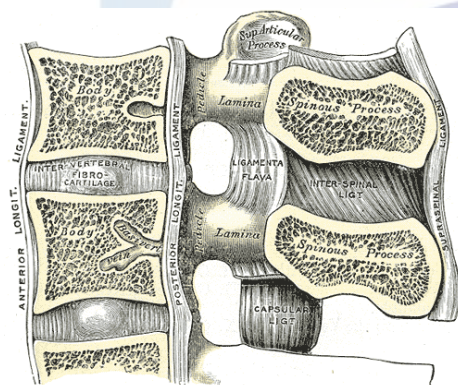


圖 7. 椎間板(Intervertebral disks)  
(圖片來源：[http://en.wikipedia.org/wiki/Intervertebral\\_discs](http://en.wikipedia.org/wiki/Intervertebral_discs))

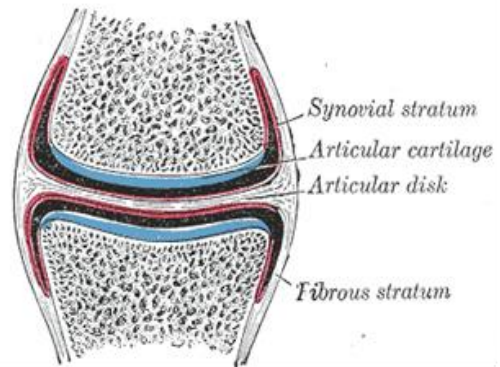


圖 8. 關節盤(Articular disks)  
(圖片來源：[http://en.wikipedia.org/wiki/Articular\\_disc](http://en.wikipedia.org/wiki/Articular_disc))

軟骨本身是一種多孔性(Porous)材質，其微孔之孔徑約  $60\text{\AA}$ ，其內充滿滑液(Synovial fluid) (Date, 1979; Leach et al., 1988)，隨著所受應力大小之變化，滑液流出/流入軟骨組織，造成其內滑液含量之變化，因而改變軟骨之機械性質。可將其想像為將玻璃纖維複合材料去除纖維後留下具有導管(Ducks)的組織，故其表面呈現許多細孔。軟骨滑動層之細孔吸滿作為潤滑劑之滑液，當軟骨受到壓力時滑液經由導管被擠出，產生類似氣墊船(Air-cushion vehicle, ACV) 之原理。因此關節軟骨展現出獨特之潤滑特性，遠勝於目前最佳之人造抗摩擦(Anti-friction)材料(Scherge and Gorb, 2001)。

根據軟骨材料理論(Cartilage Material Theory) (Fung, 1993)，軟骨的黏彈機械性質使其受負荷時產生局部變形(Dowson et al., 1968; Ateshian and Wang, 1997)，此變形按接觸應力及局部流體壓力使負荷重新分佈。軟骨材料另一個效果可能是由軟骨表面之化學成份造成，具推斷：滑液分子與軟骨表面某些分子互相反應，而在表面形成一種作為邊界潤滑劑(Boundary lubricant)之鍍膜(Radin, 1970)。Swann 等人(Swann et al., 1981)提出：至少LGP-I glycoprotein (醣蛋白)部分之潤滑能力受到其與軟骨之結合能力影響。此外，軟骨表面覆蓋有多層膜不連續結構，每層 12 nm – 14 nm 厚，各層易與軟骨本身脫離，其成分包括磷脂類(Phospholipids)、葡萄糖聚醣、及蛋白質。這些膜狀結構可能扮演保護軟骨以免接觸到滑液之毒劑之角色，並提供關節潤滑效果(Guerra et al., 1996)。原子力顯微鏡觀察證實這種非晶態(Amorphous)、非纖維性表面之存在，它在活體(in vivo)關節中保持正常之潤滑及抗磨耗性質可能非常重要(Jurvelin et al., 1996)。

一個健康的人類關節能保持相當低的摩擦係數，甚可低至 0.0026 (Fung, 1993)。軟骨表面並非完全光滑，其表面粗糙度影響關節摩擦係數。典型的胎兒軟骨(Fetal cartilage)表面粗度約為 1  $\mu\text{m}$ ；健康成人約為 2.7  $\mu\text{m}$ 。其表面突點(Asperities)斜度為 2°，間距 0.2  $\mu\text{m}$  – 0.9  $\mu\text{m}$ 。然而對於(非發炎性)骨關節病之軟骨，表面粗度增至 5.3  $\mu\text{m}$  (Smeathers, 1992)，因而關節軟骨之潤滑品質降低，其平均摩擦係數增至 0.01 – 0.09。而關節軟骨之退化使得摩擦及磨耗增加(Little et al., 1969)，因而降低關節之運動能力(Mobility) (Furey, 2000)。軟骨之退化之特徵包括軟化及微纖維之生成(Fibrillation)，因而造成關節疼痛。因此如何利用仿生磨潤技術進行治療，甚至開發出有效的人工關節將是一項挑戰。

## 五、滑液之成分與潤滑特性

欲使關節有足夠之運動能力而能正常運作，需要極低之摩擦係數，而滑液正可防止關節面間之直接接觸而達到有效的潤滑效果。滑液本身為透明到淡黃色之黏稠液體，狀似蛋白，因此名為”Synovia”，意為“egg white”。滑液關節之優異潤滑特性與滑液之成分有關。它是一種血漿(Blood plasma)滲析物(Dialysate)，內含帶許多負電荷之長鍊蛋白質分



子、磷酸類、及玻尿酸。滑液所含之蛋白質比血清(Blood serum)略低，但它攜帶長分子有機酸，此有機酸有可與蛋白質聯結。

滑液經離心機分離(Centrifugation)後可分為兩層：一層是「玻尿酸鹽層」(Hyaluronate layer)，另一層是「蛋白質層」(Proteinaceous layer)。摩擦試驗結果指出：蛋白質(lubricin MW 227500)—滑液中主要承受負載的成份—是存在於蛋白質層，而非在玻尿酸鹽層。而 Lubricin 中 11% 是表面活性磷酸類 (Surface-active phospholipid, SAPL)。活體關節及運動部位(Moving sites)的潤滑系統之滑動面之最外層均被覆有這種 SAPL 構成之襯層，稱為 Oligolamellar lining。它不但含有濕潤劑(Wetting agent)以促進液動潤滑，且在滑動面滑液不足時賦予該表面疏水性(Hydrophobicity)，並提供邊界潤滑。因此，當液膜足以支撐負載時，由液膜提供潤滑；當生理速度低時(根據工程標準)，液膜厚度不足以進行液動潤滑，此時由 SAPL 擔負起邊界潤滑的主要角色，特別是在承受負載的關節(Schwarz and Hills, 1998; Ozturk et al., 2004; Hills and Crawford, 2003)。不過這種觀點仍受到一些學者質疑(Krishnan et al., 2004a)。SAPL 作為邊界潤滑劑之能力最早是在胸腔(Thoracic cavity)被發現，它使肺能有近乎零摩擦之滑動效果，以減低呼吸時所需作的功(Hills, 2003)。科學家推測 SAPL 存在於人體所有需要滑動的組織，以作為邊界潤滑劑以及抗黏劑(Antistick agent) (Hills, 2003)。

由滑液萃取之磷酸類因具表面活性(Surface-active)，可降低水之表面張力，並且它容易吸附於親水性(Hydrophilic)固體，而使其表面變為疏水性(Hydrophobic)。在試管試驗中發現，這些吸附的滑液表面活性劑單分子膜(Monolayers)是絕佳之潤滑劑。在乾燥狀態及生理性負荷(Physiological loading)下，萃取液可將動摩擦係數(Coefficient of kinetic friction)降低 97%；若單獨使用磷酸醯膽鹼(Phosphatidyl choline，又名卵磷脂)，甚至可降低 99%，使摩擦係數降至  $\mu = 0.01$ 。表面活性磷酸類作為關節潤滑之活性成分(Hills and Bulter, 1984)，具有驚人的抗磨耗(Anti-wear)效果(Hills, 1995)。磷酸類雖為高度不溶性，但因玻尿酸具有很好的潤濕特性(Wetting properties)，故玻尿酸具有攜帶磷酸類之功效，而有助於液動潤滑(Hydrodynamic lubrication)(Scherge and Gorb, 2001)。

Hills (2000)曾探討滑液成分之影響。過去多年來玻尿酸一直被認為是關節的主要潤滑劑，然而其負載承受能力甚差，僅有  $0.4 \text{ kg/cm}^2$ ，遠低於一般成人站立時膝關節所承受的  $3 \text{ kg/cm}^2$ 。但玻尿酸在保存水份上卻佔有重要地位。此外，根據關節之「滾子軸承理論」(Roller Bearing Theory) (Fung, 1993)，並非玻尿酸本身具有潤滑能力，而是滑液內之蛋白質複合體(Protein complex) (Chikama, 1985)擔負潤滑之任務。電子顯微鏡觀察顯示：玻尿酸為  $200 - 500 \text{ nm}$  無特定形狀之團塊(Formless mass)，而蛋白質複合體為  $20 - 30 \text{ nm}$  之球狀顆粒。故推斷玻尿酸將球狀之蛋白質顆粒包圍於其網狀結構，功能如同滾子軸承(Roller-bearing)之滾籠(Cage)或保持架器(Retainer)一般，而其內之顆粒可自由轉動。圖 9 為工程用滾動軸承(Rolling-element bearing)結構，其中滾籠可使滾動元件(如滾珠、滾子)分離，以減低滾動元件彼此間之摩擦及磨耗，並避免滾動元件發生卡住(Jamming)之狀況。由於工程上之滾珠及滾子分別為圓球狀及圓柱狀，而關節滑液中之蛋白質複合體為球狀顆粒，故吾人以為關節之「滾子軸承理論」應改稱「滾珠軸承理論」較為貼切。

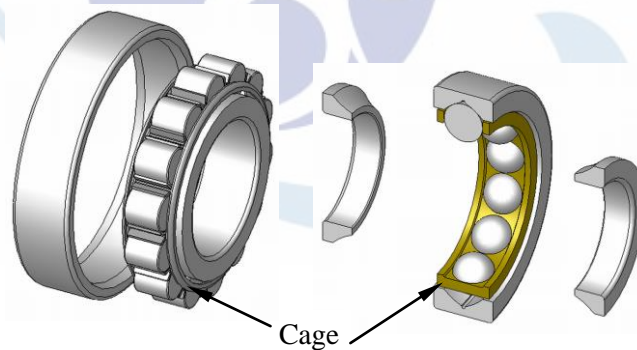


圖 9. 滾動軸承之 Cage (圖片來源：[http://en.wikipedia.org/wiki/Roller\\_bearing](http://en.wikipedia.org/wiki/Roller_bearing))

由於黏滯性流體(Viscous fluid)在高壓下可作為一負載支撐層(MacConaill, 1932)，根據液動潤滑(Hydrodynamic lubrication)原理，關節運動時提高之滑液剪切率(Shear rate)造成之收斂流(Convergent flow)產生之液動壓(Hydrodynamic pressure)具有支撐負荷之效果。但當關節運動速度低甚至靜止時，滑液剪切率低，支撐負荷之效果減小，此時滑液中高濃度的玻尿酸使得滑液具有較高之黏度(Viscosity, 黏滯性)以支撐負荷。

液動潤滑適用之潤滑薄膜厚度通常在 100  $\mu\text{m}$  以上；彈液潤滑(Elastohydrodynamic, EHD)膜厚度通常在 0.1 $\mu\text{m}$ ~1 $\mu\text{m}$  之數量級；而邊界潤滑(Boundary lubrication)之潤滑膜厚度則介於 0.005 $\mu\text{m}$ ~0.01 $\mu\text{m}$  之範圍。然而以電子顯微鏡觀察受負荷狀態下之關節，其液膜遠薄於一般所接受的液動潤滑膜厚。例如 Clark 等人(Clark et al., 1999) 在 40,000 倍之放大倍率下，觀察到關節面間有一 100 nm 的均勻含液空間，故推斷屬於彈液潤滑。較嚴格判斷潤滑機制的的方法是根據「比膜厚」(Specific film thickness)，其定義為潤滑劑最小膜厚除以兩摩擦面之複合粗度(Composite roughness, 為兩摩擦面平均粗度平方和開根號)，彈液潤滑之比膜厚為 3-5，超過 5 以上屬液動潤滑，若低於 1 則屬邊界潤滑之範疇。

彈液潤滑通常發生在關節的快速運動，而由於軟骨之設計對此等彈液潤滑亦有所貢獻，因此脊椎動物關節(Vertebrate joint)潤滑通常稱作彈液潤滑。整體而言，滑液具有顯著降低彈液潤滑摩擦力之效果，而前述之「滾子軸承理論」可與彈液潤滑並行(Scherge and Gorb, 2001)。

根據流體輸送理論(Fluid Transport Theory) (Fung, 1993)，由於軟骨複合材料之黏彈特性(Viscoelastic properties)，使其在支撐負載時主要是靠液體之黏滯反應，而非靠固態基質材料之彈性反應。因此，當軟骨材料含有某一定量之滑液時，可維持很低的摩擦力；而當軟骨受到負載，其內滑液被擠出，此時軟骨滑液含量減少，摩擦力隨之增加。然而，滑液被擠出軟骨之外需要一段時間，因此對於短時間之動態負載，關節表面仍有足夠之潤滑。當負載除去後，先前受壓之軟骨將滑液吸回其微孔內(Fein, 1967; Kwan et al., 1984; Mow, 1969; Hou et al., 1992)。

Krishnan 等人(2004) 根據其實驗結果提出「縫隙流體加壓」(Interstitial fluid pressurization)是關節軟骨調節摩擦反應之主要機制，他們認為關節受到負載時滑液由微孔被擠出產生「縫隙流體加壓」之效果，以支撐接觸界面大部分的負載而減少膠原-蛋白醣基質之負荷，因而大幅降低摩擦力。然而，McCutchen (1962)曾指出此等「液膜模式」(Fluid-film models) 潤滑方式的問題是：假如一個人站立 30 分鐘，所有的滑液將被擠出承受負荷的膝蓋關節面之外，然而對一個健康的人，當他開始運動時，其膝關節卻仍可

完美地潤滑，這暗示邊界潤滑仍可能發生。

## 六、從滑液關節到仿生磨潤工程技術

哺乳動物關節是一個完美的軸承，摩擦係數低，具有自行作動(Self-acting)及能承受動態負載之結構。它使用多孔性彈性生物材料(如：關節軟骨)及非牛頓性潤滑劑(如：滑液)達到其功效(Mow and Ateshian, 1997)。關節通常可運作相當久的時間而不失效，例如人類天然滑液關節，在一生中能低摩擦及低磨耗地自由運轉達七千五百萬個負載循環>Loading cycle)。此外，哺乳動物關節摩擦係數(0.002-0.006)更是遠低於目前工程技術所能達到的程度。圖 10 為哺乳動物關節與內燃機磨潤系統摩擦係數之比較。

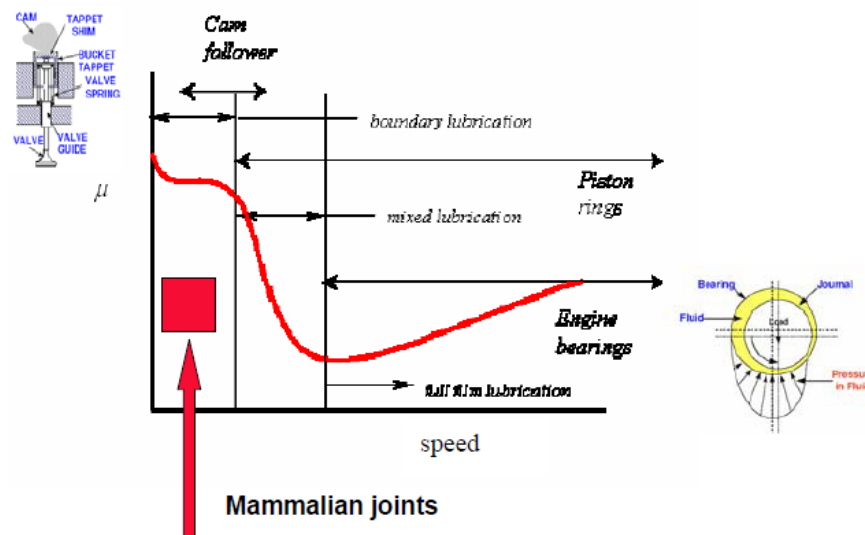


圖 10. 哺乳動物關節與內燃機磨潤系統摩擦係數之比較(Hills, 2000)。

究竟哪些因素造成滑液關節優異之磨潤特性？表 3 顯示關節與引擎磨潤參數之對照。比較關節滑液與潤工程潤滑劑，不難發現其間有相當大之差異。滑液之黏滯係數(Viscosity，剪應力/速度梯度)不受液壓影響，此與一般工程潤滑油之正「壓力-黏滯係數」(Pressure-viscosity coefficients)明顯不同(Cooke, 1978)。此外滑液具有「剪薄性」(Shear-thinning)，即黏滯係數隨著剪切率(Shear rate，即剪應變率、速度梯度)之增加而降低(Mazzucco et al., 2002)，呈現非牛頓性流體黏滯性(Non-Newtonian viscosity)特徵(Smeathers, 1992)，即黏滯係數於定溫下非常數(剪應力與剪切率不呈線性關係)。滑液的



另一個重要性質是罕見的流凝性(Rheopexy) (Oates et al., 2006)，此與一般工程潤滑油常見的觸變性(Thixotropy)相反。在黏度與時間之相關性上，流凝性流體承受剪力時間愈久，其黏度愈高(觸變性流體則反之)，此種流體僅發生於少數非牛頓性流體。而觸變性流體(Thixotropic fluid)受到搖動、攪動、或其他應力時，其黏度隨時間而降低，當其受到剪切率(Shear rate)呈階梯變化(Step change)時，其黏度須歷經一段時間方可達到平衡值。關節滑液之流凝性係歸因於蛋白質聚集(Protein aggregation)，咸認其對滑液之黏彈特性有大為加強之效果。

表 3. 關節與引擎磨潤參數之比較(Neville et al., 2007)

	關節	軸承	活塞環/汽缸	凸輪/凸輪從動件
摩擦方式	滑動/滾動	滾動	滑動	滑動/滾動
潤滑機制	液動/邊界潤滑	液動/彈液潤滑	混合/液動潤滑	邊界/彈液潤滑
速度	0.03-0.3 m/s	15 m/s	0-25 m/s	7 m/s
接觸壓力	Max 18 MPa	60 MPa	10 MPa	Max 1 GPa
溫度	25-40 °C	120-150 °C	125-200 °C	~ 100°C
潤滑劑特性	滑液	觸變性	油-彈液潤滑時為觸變性	油-彈液潤滑時為觸變性

機械性軸承若欲達到像關節那麼低的摩擦係數，必須在液動潤滑(全液膜)下才有可能，亦即摩擦面間須存在厚膜，其摩擦反應主要由體積黏滯性(Bulk viscosity or Volume viscosity)支配。然而以關節如此慢的運動速度，難以形成並保持液膜來提供液動潤滑。工程系統在這種慢速運動下將呈現邊界潤滑(Boundary lubrication)機制，其潤滑膜厚度小於表面突點(Asperities)高度，此時須靠表面突點上的「摩擦化學反應膜」(Tribochemical films)提供有效的潤滑。以上分析暗示兩種可能性：(1)關節軟骨與滑液間的相互作用(而非藉高速運動)產生液動潤滑，或(2)在滑液中存在一種極其有效的邊界潤滑劑。當然，以上二者同時發生亦有可能。若屬前述第二種狀況，則關節表面所形成之邊界膜(Boundary film)必



遠勝於(具極低摩擦係數)人工合成品。

雖然目前對關節確切之潤滑機制仍有很大爭議(Furey, 2000; Fisher, 2001)，但仿生工程，尤其是模仿滑液關節，被認為是建立更有效、更耐久之工程磨潤系統的方法(Neville et al., 2007)，特別是在材料之選用、材料技術之整合、固/液界面技術上。其原動力在於提供「綠色」潤滑對策(Green lubrication strategies) (Neville et al., 2007)，尤其在節能與環保方面。

在節能方面：例如若能將前述內燃機的摩擦係數明顯降低，必可大幅增加燃油效率、減少二氧化碳排放。是否可能將工程上的邊界潤滑摩擦係數(約 0.12)降至滑液關節之摩擦係數值(0.002-0.006)、是否可根據滑液關節之觀念建立潤滑系統，以便使用黏度較低之潤滑劑，因而在工程系統之液動潤滑機制中提高能量效率，這都是仿生磨潤學值得探討的課題。

在環保方面：取自天然 (Furey, 2000; Jay, 1998)及複製自天然(Schwarz and Hills, 1998; Müller, 2003)的潤滑劑已有一些進展。「人造潤滑劑」與「天然潤滑劑」主要的差異在於前者通常屬於「油基」(Oil-based)，而後者屬「水基」(Water-based)系統。水基潤滑比起油基有很多好處，特別是在環保方面，未來天然關節滑液可能加入工程潤滑劑之競爭市場。此外，過去六十年來，潤滑油大量使用化學添加劑(Additives)以降低摩擦及減少磨耗。其作用為在摩擦面或滑動面上形成一層奈米尺度之摩擦膜(Tribofilm)。該薄膜有幾個關鍵性特徵：摩擦時自動產生薄膜、具奈米結構之成分、自癒(Self-healing)能力、機敏型(Smart)等。然而欲以環保「綠色」化合物達成上述功能，對潤滑添加劑調配者是一大挑戰，Morina 等人(2007)在潤滑添加劑上有新穎之設計：他們根據天然滑液關節所得的靈感，探討使用仿生途徑開發新穎潤滑策略之可行性。

由於工程磨潤系統與滑液關節在「功能」上具有其相似性，因此生物模擬概念具其開發潛力。然而吾人不太可能直接將生物材料直接轉化至工程系統，但可從以下兩方面著手：(1)設計具有滑液關節磨潤功能元件之工程「材料」，(2)組立一個工程磨潤「系統」，

使其具有接近滑液關節的摩擦係數及耐久性。表 4 為滑液關節應用於仿生磨潤工程之的一些構想。

表 4. 滑液關節應用於仿生磨潤工程之構想 (Neville et al., 2007)

摩擦系統單元	性質	功能	可能之替代品	可能之仿生系統
材料：關節軟骨	多孔性	使產生縫隙流 (Interstitial flow of fluid)	金屬或高分子多孔性材料 (Cellular materials)	水基流體潤滑之高彈性及多孔性材料
	彈性	藉由結構之變形以吸收能量	軟金屬、聚合物、橡膠	
	吸液性	卸載下可吸收流體	親水性結構	
	勁度(Stiffness)	受力時，藉由上層材料局部萎陷(Collapse)，以避免整個結構之塌陷(Compaction)	具有可變(可控制)之孔隙(Porosity)	
	滲透性(Permeability)	上層材質具有較高之滲透性以快速滲出流體	化學官能基改質 (Chemical functionalization)	
液體：滑液	黏度/液壓關連性 (Viscosity/pressure dependence)	滑液黏度受液壓影響小	可選用之流體範圍較大-水基潤滑有潛力	
添加劑： 表面活性磷酯類 玻尿酸脂 (Hyaluronan)	低摩擦之表面膜	當液膜失敗(Fluid film breaks down)而造成表面接觸時提供減摩效果	聚電解質複層 (Polyelectrolyte multilayers, PEMS)	
	黏彈性	玻尿酸脂-在受到應力下，阻止剪切流(Shear flow)及剪應變(Shear strain)隨時間線性增加	具黏彈性之添加劑(可能不適用於水基潤滑劑)	

在工程用軸承技術上，為減小摩擦，需要把軸承材料—高硬度金屬—儘可能拋光至表面非常光滑。然而大自然的設計是在接觸面上被覆一層類似海綿的物質—軟骨組織，但具有高勁度(Stiffness)及彈性，其與骨骼的差別在於無鈣結晶之沈積。由於軟骨除靠近邊界區外，本身無血管(Avascular)、無神經(Anervous) (Loret and Simoes, 2004)，如此增加了模仿關節軟骨之結構及特性以製作人造結構之可能性。值得注意的是骨骼之彈性模數(Modulus of elasticity)比軟骨高出甚多，兩種機械性質差異甚大的材料接合在一起在工程磨潤應用上尚不多見，而骨骼/軟骨之結合方式正可提供工程設計上的一些啟發(Tirell, 1994)。

## 七、結論

大自然中有許多現代工程技術所望塵莫及之傑作，例如：哺乳動物關節摩擦係數遠低於目前工程技術所能達到的程度，關節軟骨展現出獨特之潤滑特性，更是遠勝於目前最佳之人造抗摩擦材料。由觀察天然關節結構、運作、與功能，人類可從中學學習許多設計法則。然而大自然中許多建構法則必須同時並存，因此正如許多工程解決方案很難在生物系統上實現；同樣地，許多自然界設計法則也不見得能夠應用在工程技術上。但針對磨潤工程系統，可從人體滑液關節得到一些靈感，開發以下幾方面之仿生技術：(1)多孔性材料、(2)水基功能性流體(Aqueous functional fluids)、(3)可變形固體材料。

## 参考文献

- Aspden, R.M., 1994, "Fibre reinforcing by collagen in cartilage and soft connective tissues," *Proceedings of the Royal Society B*, Vol. 258, pp. 195-200.
- Ateshian, G., 1997, "A theoretical formulation for boundary friction in articular cartilage," *J. Biomech. Eng.-T. ASME*, Vol. 119, pp. 81-86.
- Ateshian, G. and Wang, H., 1997, "Rolling resistance of articular cartilage due to interstitial fluid flow," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H*, Vol. 211, pp. 419-424.
- Ateshian, G.A. and Mow, V.C., 1997, "Friction, lubrication, and wear of articular cartilage and diarthrodial joints," *Basic Orthopedic Biomechanics*, eds. V.C. Mow and C. Wilson, Lippincott-Raven, Philadelphia, pp. 447.
- Buckwalter, J.A., Mankin, H.J., and Grodzinsky, A.J., 2005, "Articular cartilage and osteoarthritis," *Instructional course lectures*, Vol. 54, pp. 465-480.
- Chikama, H., 1985, "The role of protein and hyaluronic acid in the synovial fluid in animal joint lubrication," *Nippon Seikeigeka Gakkai Zasshi*, Vol. 59, pp. 559-572.
- Clark, J., Norman, A., Kaab, M., and Notzli, H., 1999, "The surface contour of articular cartilage in an intact, loaded joint," *Journal of Anatomy*, Vol. 195, pp. 45-56.
- Cooke, A.F., Dowson, D., and Wright, V., 1978, "The rheology of synovial fluid and some potential synthetic lubricants for degenerate synovial joints," *Biorheology*, Vol. 15, pp. 129-135.
- Date, K., 1979, "Scanning electron microscope studies on the synovial membrane," *Archivum histologicum Japonicum*, Vol. 42, pp.517-531.
- Dumbleton, J.H., 1981, *Tribology of Natural and Artificial Joints*, Amsterdam, Elsevier.
- Dunbar, W.L., Un, K., Donzelli, P.S., and Spilker, R.L., 2001, "An evaluation of three-dimensional diarthrodial joint contact using penetration data and the finite element method," *Journal of Biomechanical Engineering-Transactions of The Asme*, Vol. 123, pp. 333-340.
- Eberhardt, A. W., Keer, L. M., Lewis, J. L., and Vithoontien, V., 1990, "An analytical model of joint contact," *Journal of Biomechanical Engineering-Transactions of The Asme*, Vol. 112, pp. 407-413.
- Fein, R., 1967, "Are synovial joints squeeze film lubricated?" *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers.*, Vol. 181, pp. 125-128.
- Fisher J., 2001, "Biomedical applications," *Modern Tribology Handbook*, Ed. Bhushan B., Vol. II, CRC Press LLC.

- Fung, Y.C., 1993, *Biomechanics: Mechanical Properties of Living Tissues*, 2<sup>nd</sup> edn., Springer-Verlag, Berlin.
- Furey, M.J., 2000, *The Biomedical Engineering Handbook*, Ed. Bronzino, J.D., Boca Raton, CRC Press LLC.
- Gaudin, J.A. 1991, "Joint lubrication," *Encyclopedia of Human Biology*, Vol. 1, eds. R. Dulbecco, Academic press, INC. San Diego) p. 371.
- Guerra, D., Frizziero, L., Losi, M., Bacchelli, B., Mezzadri, G., and Pasquali-Ronchetti, I., 1996, "Ultrastructural identification of a membrane-like structure on the surface of normal articular cartilage," *Journal of Submicroscopic Cytology and Pathology*, Vol. 28, pp. 385-393.
- Hills, B., 1995, "Remarkable anti-wear properties of joint surfactant," *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 23, pp. 112-115.
- Hills B.A., 2000, "Boundary lubrication in vivo," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Part H, Vol. 214, pp. 83-94.
- Hills, B.A., 2003, "Surface-active phospholipid: a Pandora's box of clinical applications. Part II. Barrier and lubricating properties," *Internal Medicine Journal*, Vol. 32, pp. 242-251.
- Hills, B., Butler, 1984, "Surfactants identified in synovial fluid and their ability to act as boundary lubricants," *Annals of the Rheumatic Diseases*, Vol. 43, pp. 641-648.
- Hills, B.A., Crawford, R.W., 2003, "Normal and prosthetic synovial joints are lubricated by surface-active phospholipid: a hypothesis," *The Journal of Anthropology*, Vol. 18, pp. 499-505.
- Hou, J.S., Mow, V.C., Lai, W.M., Holmes, M.H., 1992, "An analysis of the squeeze-film lubrication mechanism for articular cartilage," *Journal of Biomechanics*, Vol. 25, Iss. 3, pp. 247-259.
- Jay, G.D., Haberstroh, K., Cha, C.J., 1998, "Comparison of the boundary-lubricating ability of bovine synovial fluid, lubricin, and Healon," *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 40, pp. 414-418.
- Jurvelin, J., Muller, D., Wong, M., Studer, D., Engel, A., Hunziker, E., 1996, "Surface and subsurface morphology of bovine humeral articular cartilage as assessed by atomic force and transmission electron microscopy," *Journal of Structural Biology*, Vol. 117, pp. 45-54.
- Katti, K.S., 2004, "Biomaterials in total joint replacement," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 39, pp. 133-142.
- Krishnan, R., Caligaris, M., Mauck, R.L., Hung, C.T., Costa, K.D., Ateshian, G.A., 2004, "Removal of the superficial zone of bovine articular cartilage does not increase its frictional coefficient," *Osteo Arthritis and Cartilage*, Vol. 12, pp. 947-955.



- Krishnan, R., Kopacz, M., Ateshian, G.A., 2004, "Experimental verification of the role of interstitial fluid pressurization in cartilage lubrication," *Journal of Orthopaedic Research*, Vol. 22, pp. 565-570.
- Kwan, M., Lai, W., Mow, V., 1984, "Fundamentals of fluid transport through cartilage in compression," *Journal of Biomechanical Engineering*, Vol. 12, pp. 537-558.
- Leach, D., Caldwell, S., Ferguson, J., 1988, "Ultrastructural study of synovial membrane from the antebrachio-carpal joint of calves," *Acta anatomica*, Vol. 133, pp. 234-246.
- Little, T., Freeman, M., and Swanson, S.A.V., 1969, "Experiments on friction in the human hip joint," *Lubrication and Wear in Joints*, eds. V. Wright, Sector, London, pp. 110.
- Loret, B., Simoes, F.M.F., 2004, *Mechanics of Materials*, Vol. 36, pp. 515-541.
- MacConaill, M., 1932, "The function of articular fibrocartilages," *Journal of Anatomy*, Vol. 66, pp. 210-227.
- Mansour, J.M., 2003, "Biomechanics of cartilage," In *Kinesiology: The Mechanics and Pathomechanics of Human Movement*, C.A. Oatis, Ed., Philadelphia: Lippincott Williams and Wilkins, Chapter 5.
- Mazzucco, D., McKinley, G., Scott, R.D., and Spector, M., 2002, "Rheology of joint fluid in total knee arthroplasty patients," *Journal of Orthopaedic Research*, Vol. 20, pp. 1157-1163.
- Merkher, Y., Sivan, S., Etsion, I., Maroudas, A., Halperin, G., and Yosef, A., 2006, "A rational human joint friction test using a human cartilage-on-cartilage arrangement," *Tribology Letters*, Vol. 22, No. 1, pp. 29-36.
- McCutchen, C.W., 1962, "The frictional properties of animal joints," *Wear*, Vol. 5, p. 1.
- Morina, A., Liskiewicz, T., Yan, Y., Neville, A., 2007, "Opportunities and challenges for obtaining effective lubricated engineering systems inspired by the lubrication of synovial joints," *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part A, Vol. 146, pp. S129-S141.
- Mow, V., 1969, "The role of lubrication in biomechanical joints," *J. Lubrication Technology -T. ASME*, Vol. 91, pp. 320-329.
- Mow, V.C., Holmes, M.H., Lai, W.M., 1984, "Fluid transport and mechanical properties of articular cartilage: A review," *J. Biomechanics*, Vol. 17, 1984, pp. 377-394.
- Müller, M., Lee, S., Spikes, H.A., Spencer, N.D., 2003, "The influence of molecular architecture on the macroscopic lubrication properties of the brush-like co-polyelectrolyte poly(L-lysine)-g-poly(ethylene glycol) (PLL-g-PEG) adsorbed on oxide surfaces," *Tribology Letters*, Vol. 15, pp. 395-405.
- Neville, A., Morina, A., Liskiewicz, T., Yan, Y., 2007, "Synovial joint lubrication – does nature teach more effective engineering lubrication strategies?" *Proceedings of the Institution*

of *Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Vol. 221, No. 10, pp. 1223-1230.

Oates, K.M.N., Krause, W.E., Jones, R.L., Colby, R.H., 2006, "Rheopexy of synovial fluid and protein aggregation," *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 3, pp. 167-174.

Ozturk, H.E., Stoffel, K.K., Jones, C.F., Stachowiak, G.W., 2004, "The effect of surface-active phospholipids on the lubrication of osteoarthritic sheep knee joints: Friction," *Tribology Letters*, Vol. 16, 2004, pp. 283-289.

Radhakrishnan, V., 1998, "Locomotion: dealing with friction," *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, Vol. 95, pp. 5448-5455.

Radin, E., Swann, D., Weisser, P., 1970, "Separation of a hyaluronate-free lubrication fraction from synovial fluid," *Nature*, Vol. 228, p. 377.

Scherge, M., Gorb, S., 2001, *Biological Micro- and Nano-tribology*, Springer, Berlin.

Schwarz, I.M. and Hills, B.A., 1998, "Surface-active phospholipid as the lubricating component of lubricin," *British Journal of Rheumatology*, Vol. 37, pp. 21-26.

Smeathers, J., 1992, "Cartilage and joints," *Biomechanics – Materials: A Practical Approach*, ed. by J.F.V. Vincent, IRL Press, Oxford, pp.99-132.

Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W., Griffiths, L.J., 1994, "Friction and wear changes in synovial joints," *Wear*, Vol.171, p. 135.

Swann, D., Hendren, R., Radin, E., Sotman, S., Duda, E., 1981, "The lubricating activity of synovial fluid glycoproteins," *Arthritis Rheum*, Vol. 24, pp. 22-30.

Tirell, T.A. (Coord.), 1994, *Hierarchical structures in biology as a guide for new materials technology*, National Material Advisory Board, The National Academic press, Washington DC, pp.1-71.