

天然生物材料 及其仿生工程材料

贾 贤 等编著



化学工业出版社

本书对研究较多的天然生物材料所取得的重要研究成果和仿生工程材料给予介绍,主要有天然生物材料的成分、组织结构、形成机制和性能,同时包括仿生工程材料的设计、制备、组织结构和性能。全书共分10章,详细介绍了天然生物材料和仿生工程材料的研究与发展概况,贝壳、竹材、木材、蜘蛛丝的组织、特性及其仿生材料,几种生物材料的表面特性及其仿生纳米界面材料,土壤动物体表特性及其仿生材料,长骨的组织结构及其仿生哑铃形碳化硅晶须和复合材料,天然生物材料的损伤自愈合性能及其仿生材料,其他天然生物材料及其仿生工程材料。

本书沿着仿生依据-仿生方法-仿生成果及应用这一主线来完成,既可供从事材料研究的科研人员参考,也可作为材料专业研究生教材或教学参考书,既有学术价值,又有实用价值。

图书在版编目(CIP)数据

天然生物材料及其仿生工程材料/贾贤等编著. —北京:
化学工业出版社, 2007. 7

ISBN 978-7-122-00610-3

I. 天… II. 贾… III. ①生物材料②仿生-生物材料
IV. Q81

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第082791号

责任编辑:杨 菁
责任校对:吴 静

文字编辑:朱 恺
装帧设计:潘 峰

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张16 $\frac{3}{4}$ 字数447千字 2007年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00元

版权所有 违者必究

参加编写人员名单

主 编 贾 贤

编 者 (以姓氏笔画为序)

冯 琳 (清华大学)

吕 珺 (合肥工业大学)

钱军民 (西安交通大学)

贾 贤 (北京科技大学)

蒋正武 (同济大学)

潘志娟 (苏州大学)

前 言

自然界中存在的天然生物材料经过亿万年的进化，形成了独特的结构和性能，迄今为止在许多方面，人工材料还无法与之相比。例如：蜘蛛丝是众多的天然生物材料中的一员，是世界上最结实坚韧的纤维之一，它比高强度钢或用来制作防弹服的凯夫拉尔纤维更坚韧，且更具有弹性，重量又轻，据科学家计算，一根铅笔粗细的蜘蛛丝束，能够承受使一架正在飞行的波音 747 飞机停下来的拉力；贝壳珍珠层的断裂韧性比人工结构陶瓷的高 2~3 个数量级，等等。但天然生物材料也都是由一些简单且廉价的无机材料和有机材料通过组装而形成，这些组分与人工材料常用的这类组分没有什么差别，却形成了多种多样功能的生物材料，这实在令人叹服！

材料科学是当前最重要的高科技之一，已取得了长足的发展。目前，人们已可以根据需要，设计和制造出来多种多样的材料。但是随着科学技术的不断发展，在许多领域对材料性能的要求越来越高，现有材料难以满足要求，科学家们正在不断探索设计和制备具有优异性能材料的新方法。在这方面，大自然为我们提供了可以借鉴的典范——天然生物材料，人们通过对天然生物材料的结构、性能和生长机理的分析，对其进行模仿或受其启发而制备具有特殊性能的材料，这是材料研究的一个有效途径，将给材料科学带来巨大的发展机遇。

实际上人类一直在向自己周围的自然世界学习，一直在仿生，例如鲁班造锯、莱特兄弟发明飞机等都是典型的仿生杰作。只是仿生材料的兴起稍晚一些，在 20 世纪 90 年代，美国、英国、日本等国家和我国的一些单位相继投入专门力量进行仿生材料的研究，并取得了一定的研究成果，在 1992 年的美国秋季材料研讨会上增加了“受生物系统启发的材料研究”（Materials Research Inspired by Biological Systems）这一分会，标志着材料的仿生研究受到广泛的关注。随着化学、生物学、材料学、医学、物理学等相关学科的发展，以及微观观察和表征技术、细胞工程技术和基因工程技术的进步，有力地促进了仿生材料的发展。近 20 年来，对天然生物材料和仿生材料的研究都取得了可喜的成绩。例如：美国著名的杜邦化学工业公司的科学家，已经成功开发利用人造基因制备的具有蜘蛛丝特性（包括结构、强度、化学性能）的蛋白质分子。他们取出蜘蛛的产丝腺体，查看它们制造蜘蛛丝的蛋白质代码，在破译的基础上制成人工合成基因。将这种人造基因移植至酵母或细菌中，便生长出一种球状材料。将这种蛋白质溶解在一种溶剂中，利用类似于蜘蛛吐丝的纺丝技术制成纤维。这种新型纤维比尼龙和现有其他产品的强度都高，更具弹性和耐磨性，而且重量也很轻，将在飞机、人造卫星等航空航天领域大有用武之地。

本书对研究较多的天然生物材料所取得的重要研究成果和仿生工程材料给予介绍，主要有天然生物材料的成分、组织结构、形成机制和性能，同时包括仿生工程材料的设计、制备、组织结构和性能。第 1~3 章、第 6 章、第 8 章、第 10 章由贾贤编写，第 4 章由钱军民编写，第 5 章由冯琳编写，第 7 章由潘志娟编写，第 9 章由吕珺、蒋正武编写。全书由贾贤统稿。

由于仿生材料是一门交叉科学，涉及范围非常广泛，研究发展日新月异，再加之作者精力与学识有限，书中疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。希望本书能对读者在天然生物材料和仿生工程材料方面的学习、教学与科研有所帮助。

编者

2007 年 3 月于北京

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 仿生学	1
1.2 天然生物材料的特点	1
1.3 仿生材料及其研究内容和方法	3
1.4 仿生材料的发展及现状	4
1.5 仿生材料发展展望	5
参考文献	6
第 2 章 贝壳的组织、特性及其仿生材料	8
2.1 贝壳的形态	8
2.2 贝壳对环境的自适应	9
2.3 贝壳的化学组成	10
2.3.1 元素组成	10
2.3.2 矿物组成	11
2.3.3 有机组成	11
2.3.4 有机质对生物矿化的作用	12
2.4 贝壳的组织结构及形成机理	13
2.4.1 棱柱层	13
2.4.2 珍珠层	18
2.4.3 交叉片层	24
2.5 贝壳的力学性能、断裂特征及韧化机制	26
2.5.1 力学性能	26
2.5.2 断裂特征及压痕形貌	29
2.5.3 韧化机制	31
2.6 仿贝壳材料的设计和制备	32
2.6.1 层状复合陶瓷的材料组成和结构设计	33
2.6.2 层状复合陶瓷材料的制备工艺	35
2.6.3 层状复合陶瓷的增韧机理	37
2.6.4 层状复合陶瓷材料的主要体系	37
2.6.5 微观层状仿生材料的制造与表征	48
2.6.6 仿生矿化沉积薄膜	51
2.6.7 仿贝壳材料的应用	57
参考文献	57
第 3 章 竹材的组织、特性及其仿生材料	60
3.1 竹子的化学组成	60
3.2 竹子的组织结构	61
3.2.1 组织构成	61
3.2.2 组织分布	62
3.3 竹子的力学性能	64

3.4	竹子的磨损性能	65
3.4.1	磨料磨损性能	66
3.4.2	滑动磨损性能	66
3.5	竹子结构的力学分析	69
3.5.1	竹秆中空结构的影响	69
3.5.2	竹秆锥形形状的影响	70
3.5.3	竹节的影响	71
3.5.4	竹纤维分布的影响	71
3.5.5	竹纤维空心螺旋形多层结构的影响	71
3.6	竹子组织结构的形成	72
3.7	竹纤维的种类、性能和制造方法	74
3.8	仿生双螺旋纤维束增强作用的理论分析	76
3.8.1	仿生模型及理论分析	76
3.8.2	仿生螺旋形纤维束模型的实验检验	77
3.9	宏观竹纤维仿生模型	77
3.10	仿生螺旋状碳纤维的制备新方法	79
3.11	仿生螺旋纤维增强复合材料	80
3.12	对竹纤维中过渡区域的仿生	81
3.13	仿竹材多孔金刚石膜	82
3.14	竹材上原位形成仿生磷酸钙涂层	84
3.15	仿竹材复合材料及其双螺旋纤维的应用	86
	参考文献	87
第4章	木材的组织、特性及其仿生材料	88
4.1	木材的组织结构及形成机理	88
4.1.1	木材分类	88
4.1.2	多级组织结构与形成机制	89
4.1.3	多级孔结构特征	91
4.2	木材的化学组成和性能	92
4.2.1	木材的化学组成	92
4.2.2	木材主要性能	93
4.3	木材结构仿生材料的设计和制备	98
4.3.1	木材结构仿生材料设计思路	98
4.3.2	木材仿生材料种类、制备与表征	98
4.4	木材结构仿生材料的主要性能和应用	118
4.4.1	力学性能	118
4.4.2	电学性能	119
4.4.3	吸附、分离与催化剂载体	120
4.4.4	医用材料	121
4.4.5	耐磨材料	121
4.4.6	高温吸收器	122
	参考文献	123
第5章	几种生物材料的表面特性及其仿生纳米界面材料	128
5.1	自然界中的特殊浸润性表面	128
5.1.1	荷叶表面的自清洁性	128

5.1.2	水稻叶表面的滚动各向异性	129
5.1.3	昆虫翅膀表面的多功能性	130
5.2	理论基础	131
5.2.1	接触角和 Young's 方程	131
5.2.2	非理想固体表面的接触角	131
5.2.3	接触角的滞后现象	132
5.3	仿生纳米界面材料	135
5.3.1	超疏水表面的制备方法	136
5.3.2	智能纳米界面材料	141
5.4	仿生纳米界面材料的应用	148
	参考文献	148
第6章	土壤动物体表特性及其仿生材料	152
6.1	土壤动物体表的减黏降阻功能	152
6.2	土壤动物的体表形态	154
6.3	土壤动物非光滑体表润湿性的理论分析	156
6.3.1	典型土壤动物非光滑体表形态	156
6.3.2	土壤动物非光滑体表的理论模型	157
6.3.3	液滴与非光滑体表之间形成非复合界面	158
6.3.4	液滴与非光滑体表之间形成复合界面	159
6.4	土壤动物体表物质的成分分析	160
6.5	仿生聚有机硅氧烷-T8 钢复合涂层	162
6.5.1	复合涂层的制备	162
6.5.2	复合涂层的磨料磨损性能	163
6.5.3	复合涂层的润湿性能	163
6.5.4	复合涂层的减黏降阻性能	163
6.6	仿生 Al_2O_3 -PA1010 和 Al_2O_3 -EP 复合涂层	164
6.6.1	复合涂层的制备	164
6.6.2	复合涂层的减黏降阻性能	165
6.6.3	复合涂层的磨料磨损性能	168
6.7	仿土壤动物体表的其它表面改性	170
6.7.1	表面改性材料	170
6.7.2	改性表面的减黏降阻性能	170
6.7.3	改性表面的耐磨性能	171
6.8	仿生减黏降阻涂层的应用	171
	参考文献	172
第7章	蜘蛛丝的组织、特性及其仿生材料	173
7.1	蜘蛛丝的结构和形成机理	173
7.1.1	蜘蛛的生物学概况	173
7.1.2	蜘蛛丝的种类及其功能	174
7.1.3	蜘蛛丝的微观结构	175
7.1.4	蜘蛛丝的形成机理	179
7.2	蜘蛛丝的组成和性能	182
7.2.1	蜘蛛丝的化学组成	182
7.2.2	蜘蛛丝的力学性能	182

7.2.3 蜘蛛丝的超收缩性能	188
7.2.4 蜘蛛丝的其他性能	189
7.3 仿蜘蛛丝材料的设计和制备	193
7.3.1 蜘蛛丝蛋白的氨基酸序列	193
7.3.2 蜘蛛丝蛋白的人工合成	194
7.3.3 基因移植制备蜘蛛丝蛋白	195
7.3.4 仿蜘蛛丝材料的制备	196
7.4 仿蜘蛛丝材料的结构和性能	199
7.4.1 再生蜘蛛丝材料的结构和性能	199
7.4.2 基因工程仿蜘蛛丝材料的结构和性能	202
7.5 蜘蛛丝材料的应用	202
参考文献	203
第8章 长骨的组织结构及其仿生哑铃形碳化硅晶须和复合材料	206
8.1 骨的功能和组织结构	206
8.2 长骨的形状特征、组织结构、形成机制及作用	207
8.2.1 形状特征和组织结构	207
8.2.2 形成机制和作用	208
8.3 仿动物长骨的哑铃形增强体模型的理论分析	210
8.3.1 仿生哑铃形增强体与基体形成理想黏结时的应力分析	211
8.3.2 仿生哑铃形增强体与基体形成弱结合界面时的应力分析	213
8.4 仿生哑铃形纤维与平直纤维增强的复合材料模型及实验验证	214
8.4.1 复合材料仿生模型的理论分析	214
8.4.2 复合材料仿生模型的实验验证	215
8.5 界面性能对哑铃状短纤维增强复合材料增强效果的影响	217
8.6 碳化硅晶须的研究	218
8.6.1 碳化硅晶须的制备方法	218
8.6.2 碳化硅晶须的生长机制	219
8.6.3 碳化硅晶须的结构和形貌	219
8.7 仿生哑铃形 SiC 晶须的制备	220
8.7.1 添加助剂的制备方法	220
8.7.2 不加助剂的制备方法	226
8.8 仿生哑铃形 SiC 晶须增强聚氯乙烯 (PVC) 复合材料	227
8.8.1 复合材料的力学性能	227
8.8.2 复合材料的组织结构	228
8.9 仿生哑铃形增强剂的应用	228
参考文献	229
第9章 天然生物材料的损伤自愈合性能及其仿生材料	231
9.1 天然生物材料的损伤自愈合性能	231
9.2 仿生自愈合陶瓷材料	232
9.2.1 陶瓷材料裂纹自愈合机理	232
9.2.2 自愈合的影响因素	235
9.2.3 仿生自愈合陶瓷材料的应用	238
9.3 仿生自愈合聚合物材料	239
9.3.1 聚合物材料裂纹自愈合机理	239

9.3.2	仿生自愈合聚合物材料的应用	243
9.4	仿生自愈合金属材料	243
9.4.1	裂纹愈合机理	244
9.4.2	裂纹愈合影响因素	244
9.4.3	自愈合金属材料的应用	245
9.5	仿生自愈合水泥基复合材料	245
9.5.1	聚合物固化自愈合水泥基复合材料	246
9.5.2	结晶沉淀自愈合水泥基复合材料	247
9.5.3	电化学沉积自愈合水泥基复合材料	247
9.5.4	仿生自愈合水泥基复合材料的应用	249
	参考文献	249
第 10 章	其他天然生物材料及其仿生工程材料	252
10.1	仿蜂巢结构的能量吸收材料	252
10.2	仿生分形结构金属材料	255
10.3	工程材料的仿生恢复	256
	参考文献	257

第 1 章 绪 论

科学技术是第一生产力，科学技术的创新与发展，将推动经济发展和社会进步。物质科学、生命科学、地球系统科学、认知神经科学、能源科学与技术、材料科学与技术、生物技术、信息技术、太空科学技术、环境保护技术是 21 世纪的十大重要科技领域，材料科学与技术作为其中之一，越来越受到重视，世界各国都投入了大量的人力和物力发展材料科学技术。由于天然生物材料是在自然条件下形成的，没有污染，并且利用最少的材料获得最佳的效果，废弃的生物材料又能自然分解，通过仿生的方法不仅可以获得性能特殊、功能优越的仿生材料，而且将对节省资源和环保做出贡献。同时，仿生材料学是一门新型的交叉学科，包括材料科学与工程、分子生物学、生物化学、物理学、力学及其他学科。仿生材料学的发展不仅能使材料的设计和制备技术产生飞跃，也将促进相关学科的发展，加快科学技术进步，增强国家的综合国力。因此，对天然生物材料及其仿生材料的研究正是当前材料领域研究的热点，将是科学和技术的源头创新之一。材料科学工作者试图揭示天然生物材料的结构特征、形成机制和特殊性能，并应用于现代材料的设计和制备。

1.1 仿生学

生物经过亿万年的进化，其结构和功能不仅适应了自然，而且其程度接近完善，有些远远超过人们的想象，人们试图模仿动物和植物的结构、形态、功能和行为或者从中得到启发来解决所面临的技术问题，这就是仿生学的思想。在 1960 年 9 月于美国召开的第一次仿生学讨论会上，由 J. Steele 正式提出仿生学 (Bionics)，它被定义为：仿生学是模仿生物系统的原理来建造技术系统，或者使人造技术系统具有类似于生物系统特征的科学。

仿生学是研究生物系统的组成和结构、形成机制、功能和性质、能量转换、信息传递与处理过程的一门交叉学科，涉及生命科学、物质科学、信息科学、脑与认知科学、工程技术、数学与力学以及系统科学等学科。目前仿生学研究主要集中在以下几个方面：①仿生结构与力学；②仿生材料；③仿生功能器件及控制；④分子仿生；⑤人工智能与认知等。通过仿生研究，为创造新的科学技术装置、建筑结构、材料和工艺等提供原理、设计思想和制造方法，或者用所获得的知识，用来改进和完善现有科学设备、装置和制备工艺。

仿生材料是参照生命系统的式样和器官材料的规律而设计制造的人工材料，包括仿生工程材料和仿生医用材料。近 20 多年来，人们不仅坚持不懈地通过仿生手段研制具有生物功能，甚至是真正具有生物活性的医用仿生材料，同时，为解决某些工程疑难问题，试图仿制天然生物材料来制备特殊功能或性能优异的仿生工程材料，并且已成为材料科学极为活跃的前沿研究领域。目前，人们已成功地把木、骨、韧带的力学性能及其结构应用到聚合物和复合材料学方面。

1.2 天然生物材料的特点

天然生物材料，是由生物过程形成的材料，如结构蛋白（胶原纤维、蚕丝、蜘蛛丝等）和生物矿物（骨、牙、贝壳等），它们为了适应环境，经过不断地演变和进化，常常形成了不同

的结构和性能，但也较为普遍地存在共同的特点。

(1) 构成物质简单而结构复杂 研究表明，这些天然生物材料的基本组成单元很平常，都是由少数很简单的物质构成的，诸如糖、蛋白质、矿物质和水之类。生物体的不同部分，从柔韧的皮肤、肌肉、须毛，到坚硬的骨骼、鳞角和甲爪等，材料性能如此多样和优异，关键在于从原子排列成分子，以及从分子组合成纤维、晶体等“半成品”在结构上的千差万别。就是这么几种很简单的“原材料”，由于结构的奇巧精致，具有各种优越奇特的性能，能适应环境及功能需要，这是传统人工合成材料无法比拟的。例如甲壳虫可以将糖及蛋白质转化为重量很轻而强度很高的坚硬外壳；蜘蛛吐出的水溶蛋白质在常温常压下竟变成不可溶的丝，而丝的强度却比防弹背心材料还要坚韧；鲍鱼利用约 95% 的碳酸钙和 5% 的有机物形成强度两倍于高级陶瓷的贝壳。

(2) 材料之间的界面是逐渐过渡的 生物结构的一个关键特点是生理系统缺乏类似螺钉或铰接的接头，不仅如此，通常从一种材料向另一种材料的变化（如从骨头到软骨）是在一个渐变的界面中发生，这有利于降低连接处的易损性。

(3) 自组装与生物矿化 由“无序”到“有序”、自下而上的自组装过程广泛地存在于天然生物材料的形成过程中，并且起着重要的作用，同时，生物矿化贯穿生物材料中无机相形成的全过程。贝壳内珍珠层的形成过程就是典型的有机大分子自组装和生物矿化过程，该过程由细胞分泌自组装的有机物对无机物（碳酸钙）的形成起模板作用，使无机物具有一定的形状、尺寸、取向和结构。与许多自上而下形成的人造材料相比，它们的强度更高，韧性更好。人们正致力于将生物矿化的机理引入到无机材料的合成，以有机物的组装体为模板，去控制无机物的形成，制备具有独特显微结构特点的无机材料。

(4) 复合特性 虽然天然生物材料的基本组成单元都是很平常的生物高分子材料和生物无机材料，但它们都具有符合环境要求、高度优化的复合结构，都具有优良的综合性能。例如，木材和竹材都是比较有代表性的天然纤维增强复合材料。纤维的体积分数、纤维壁厚以及微纤维在纤维中的取向角和这种生物材料的刚度与强度的关系甚为密切。骨骼是由羟基磷灰石和骨胶原纤维构成的复合材料，不仅具有高强度，而且韧性也好。对这种复合特性的研究将推动材料的微观和宏观优化设计。

(5) 功能适应性 无论是从形态学的观点还是从力学的观点来看，天然生物材料都是十分复杂的，这种复杂性是长期自然选择的结果，是由功能适应性所决定的。这种功能适应性只能通过进化而来，而自然进化的趋向是用最少的材料来承担最大的外力。例如，骨骼就是一种功能适应性天然生物材料，凡是骨中应力大的区域也正好配上强度高的区域。在外力作用下，骨以合适的截面承受外力，如外力增加，截面上与之平衡的应力也相应增加，增加后的应力对骨产生刺激，使骨内部组织可能发生两方面的变化：一是截面积增大，如长骨形成粗大的两端，以降低关节处的承载应力；二是截面上单位面积抗载能力增强，这就保证能在新情况下抵抗外力，如长骨中部的密度明显高于两端，以此提高其强度。反之，如果外力下降，在骨的截面上则出现相反的变化。同样，竹子的中空节状结构，以及纤维密度沿径向分布逐渐增加的特点，都使其用最少的材料获得最大的抗弯强度，具有优良的抗倒能力，这是适应自然的优化选择结果。通常树木生长挺直，一旦树木倾斜，偏离了正常位置，便会在高应力区产生应力木，使树干重新恢复正常位置，这无疑说明树木具有某种反馈功能和自我调节的能力。

(6) 创伤自愈合特性 天然生物材料的显著特点之一是具有再生机能，受到损伤破坏以后能自行调整创伤愈合。例如：树木除去一层树皮，在暴露的表面可以发育出愈伤组织，并部分填充空隙，韧皮部射线薄壁组织和木质部射线未成熟部分的薄壁组织，在产生愈伤组织中显得特别活跃。在愈伤组织中，开始发育出形成层，愈伤组织形成层的分化，从受伤的所有边缘向

着中心逐渐延伸,新的维管束形成层产生出木质部和韧皮部,与茎中未受伤部分的组织相连接,最后使创伤愈合。骨也有自然愈合的功能,其过程大致为:骨折发生后,断裂处周围血管破裂,形成以裂口为中心的血肿,在6~8d内血肿形成血凝块,使断裂处初步衔接;血凝块形成后,周围的毛细血管不断增生,且纤维母细胞和巨噬细胞等入侵以取代凝血块,形成由纤维组织组成的骨痂;断口附近的骨内膜和骨外膜开始增生和加厚,成骨细胞大量生长制造出新的骨组织,与此同时,断口内的纤维性骨痂逐渐变成软骨,进一步增生、钙化而形成骨质,经一定时间后,中间骨痂和内外骨痂合并形成,在成骨细胞和破骨细胞的共同作用下,使原始骨痂逐渐地改造成正常骨。

生物材料自愈合过程的共同特征是:①愈合过程是由损伤而引起的,在生命机能没有受到致命伤害的情况下,损伤是启动愈合机制的最基本条件;②在愈合初期,损伤逐渐被由损伤刺激而产生的增生组织所填充;③通过机体的输运、化学反应,填充在损伤部位的物质(如薄壁组织、凝块等)发生变化,强度提高,构成与周围组织的有效连接;④愈合过程需要一定的物质供应及能量供应,以产生填充损伤的组织。而向损伤处进行物质供应的输运过程都有液相的参与;⑤生物的愈合是使损伤处的有效连接恢复。

(7) 分级结构 天然生物材料为适应周围环境形成了错综复杂的内部结构和整体多样性,其复杂性是传统材料(如金属、陶瓷等)无可比拟的。尽管各种天然生物材料有其特定的组装方式,但它们都具有空间上的分级结构。分级结构指在不同尺度上,结构的组装规则不同。尽管组成生物材料的分子与构成无生命物质的分子没有本质上的差别,但生物材料却具有比无生命物质复杂得多的自组装分级结构和优异的功能,例如蛋白质就有几级结构。天然生物材料几乎都是自组装分级复合材料。探讨各种天然生物材料的分级结构和自组装方式以获得特定功能的规律是仿生材料研究的重要内容之一。

1.3 仿生材料及其研究内容和方法

现代材料科学研究已进入复合化、智能化和环境协调化的发展阶段,复合材料的仿生设计与探索正好体现了这一特点。天然生物材料,如贝壳、骨骼、蚕丝、竹、木材等都是经数亿年进化的产物,迄今已具有适应其环境与功能需求的最佳结构,都是天然的高度优化的复合材料,表现出传统人工合成材料无法比拟的优异的强韧性、功能适应性及损伤愈合能力等特性。从材料科学的观点仔细分析这些材料的构造与复合机理可以给材料科学工作者许多深刻的启示,有助于创造出性能优异的复合材料。

比较系统的现代仿生研究,从20世纪60年代开始逐步活跃起来,材料仿生研究则相对较晚,英文名称起初用Bionics,着眼于电子系统的研究;20世纪90年代出现了Biomimetics一词,意思是模仿生物;近年来国外出现“Bioinspired”一词,意为“受生物启发”而研制的材料或进行的过程,并逐渐为材料界所接受。因此,受生物启发或者模仿生物的各种特性而开发的材料称为仿生材料。从仿生材料使用的场合来看可分为医用材料、工程材料和功能器件等。从材料学的角度可以把材料仿生分为成分和结构仿生、过程和加工制备仿生、功能和性能仿生几大方面。仿生材料研究范围比较广泛,涉及天然生物材料的成分与结构、组织的形成机制、结构和过程的相互关系、材料的性能和生物功能等,并最终利用所获得的结果进行材料的设计与合成,包括研究人造生物材料的设计与制备、组织和性能,以及它们之间相互关系。

因此,仿生材料的研究就是要对天然生物材料进行观察、测试、分析、计算、归纳和抽象,从中接受更多的新理念和发掘更多的有用规律,充分利用经过亿万年进化所造就的种种优良结构形式及生化过程,并将其应用于材料的设计与制备过程。目前,仿生工程材料学的研究

内容和方法主要包括以下几个方面：①带着在目标工程材料中遇到的疑难问题、选择合适的天然材料作为研究和模仿的对象去寻找答案；②研究天然生物材料的成分与结构、组织的形成机制、结构和过程的相互关系、材料的性能和生物功能等；③从生物材料研究中受到启发，获得新概念，抽象出模型，进行实验验证和优化，设计新型合成材料；④模仿天然生物材料的组成、结构、形成机制和性能，进行人工材料的仿生制备与开发；⑤探讨仿生工程材料在工程领域中的应用。例如仿生哑铃形增强体的提出与制备就是一个典型的例子。动物骨骼作为运动器官的一部分要承受外力，特别是动物的长骨，其构造特点为中部细长，骨质致密；两端粗大，骨质疏松。生物力学分析表明，凡是骨骼中应力大的区域也正好是强度高的区域。长骨两端粗大，一方面在受压时减缓压应力的冲击，另一方面在与肌肉组织的协调配合上，粗大的端部有利于应力传递，更有效地发挥骨质致密的中段骨头的承力作用。这种骨头与肌肉的有效配合，使得肢体的比强度和持重比提高。受此启发，研究者把复合材料的增强短纤维设计成“哑铃形”，并对模型进行理论计算和实验验证，与相应的平直短纤维增强复合材料相比，哑铃形短纤维增强复合材料的拉伸强度提高 115%。同时制备出了仿生哑铃形碳化硅晶须及其增强树脂复合材料，收到了明显的增强效果。

1.4 仿生材料的发展及现状

天然生物材料可根据外部条件变化所提供的异常情况做出相应的改变，生存下来的生物材料的结构和性能大都符合环境要求，并成功地达到了优化的水平，进化成高度复杂和精巧的微观结构。从未来材料开发的观点出发，要搞清这些巧妙结构，使之反馈到以材料研究与开发为主的有关问题上，进行材料的成分和结构仿生、制备方法仿生和功能仿生。人们通过不懈的努力，取得了许多发明和创新，使许多实际问题得到了解决。

20 世纪以来，人们模仿蚕吐丝的过程研制了各种化学纤维的纺丝方法，此后又模仿生物纤维的吸湿性、透气性等性能研制了许多新型纤维，如牛奶蛋白质与丙烯腈共聚纤维等。这些产品的出现，标志人类仿造生物纤维表面细微形态与内部构造取得了成功。

20 世纪 40 年代初，瑞士发明家乔治·麦斯特拉尔一次带小狗散步，在路上，他对粘在自己衣服以及小狗皮毛上的芒刺产生了好奇。于是，他在显微镜下仔细地观察了芒刺这种自然演化而来的、通过“钩住并缠绕”在途经动物身上来帮助授粉的特点，并从中受到启发，发明了维可牢尼龙搭扣。这也许是生物模仿中最著名也是最成功的例子。

美国加州大学伯克利分校的科学家罗伯特·福尔等人发现，壁虎能够在垂直的光滑表面上来去自如，依靠的是其脚底部数百万根极细的刚毛所产生的极其微弱的分子引力。英国曼彻斯特大学的物理学家安德烈·盖姆及其同事受此启发，研制出了一种名为“壁虎带”的干燥、非黏性黏合剂，借助两个物体接触时表面产生的分子引力，它可以使人在光滑的天花板上疾步如飞，成为名副其实的“蜘蛛侠”。

美国海军研制了一种水下人造仿生“鳗鱼”。该人造仿生鳗鱼以一个水下信号发送器为基础，该信号发送器仅有 2mm 厚，由一种称为聚偏氟乙烯的压电性聚合物制造而成的，这种材料在进行弯曲拐折运动时能产生出一股股的电流，当它被放置在汹涌的激流中时极易产生颤动而产生电流，从而对蓄电池进行连续的补充充电。能够较好地解决海底、水中监控装置的能源问题，为收集情报提供有力保证。

加拿大魁北克的科学家，将人工合成的蜘蛛丝蛋白质基因植入山羊的乳腺细胞中，不久，基因被改变的山羊产出的奶中就含有蜘蛛丝的蛋白质了，这种蛋白质能够制造出轻得令人难以置信的织物，而且其强度可挡住子弹，还可降解，这种材料被称之为“生物钢”。生物化学家

们认为，“生物钢”有广阔的应用前景，它在任何方面都优于石油化工产品。

日本一家公司通过模仿乌贼等动物的变色机制，开发成功仿生调光材料，制成“智能玻璃”等产品。据该公司发表的研究报告指出，乌贼和章鱼等头足纲动物之所以会改变体色，是因为它们的皮肤里有色素细胞。这家公司分析并且模仿色素细胞的变色机制制成一种材料，并把这种材料置于透明物质的夹层之中，就会发挥调光作用。该公司使用这一技术开发出一种“智能玻璃”，能够感知温度的变化，把它应用在建筑物上，可发挥空调器的作用，并收到节能效果。

体育界有一个非常出名的仿鲨鱼皮游泳衣，穿上这种游泳衣可以有效地提高运动员的游泳速度，这也是一种仿生概念所得到的仿生材料。此外，还有模仿贝壳建造的大跨度薄壳建筑，模仿股骨结构建造的立柱，既消除了应力集中的区域，又可用最少的建材承受最大的载荷；模仿海豚皮肤的沟槽结构，把人工海豚皮包覆在船舰外壳上，可减少航行湍流，提高航速；在搞清森林害虫舞毒蛾性引诱激素的化学结构后，合成了一种类似有机化合物，在田间捕虫笼中使用千万分之一微克，便可诱杀雄虫；根据动物长骨形状研制出了仿生哑铃形碳化硅晶须；根据土壤动物体表对土壤的减黏降阻功能，研制出触土部件的仿生减黏降阻涂层；仿造萤火虫的荧光，人类制成了冷光源；仿贝壳珍珠层结构，成功地研制出多种层状增韧陶瓷复合材料，等等。

另外，目前从无机盐溶液中在金属、高分子基质上仿生沉积陶瓷膜方面已经有了成熟技术。这些技术依赖于在功能材料的界面上晶体成核和长大的原理，成功的仿生合成需要控制无机晶体的异质成核长大而抑制均相成核。因此，成功仿生合成的关键在于了解溶液中晶体异质成核和长大的控制因素。已经知道，如果基质成核中的界面能低于溶液与成核的界面能，那么异质成核将容易发生。近年来，通过研究牙、骨、贝壳中的生物陶瓷生长机理，采用化学改性或在溶液中加入添加剂的方法以改变高分子基质表面能，以控制形成晶体相的种类、形貌、晶体取向，甚至晶体生长的属性。用这种仿生合成技术已制备出高质量、致密的晶态氧化物陶瓷膜、氢氧化物陶瓷膜及硫化物陶瓷膜，这些陶瓷膜可在接近室温的温度下长在塑料等高分子材料上。用这种技术可做出纳米陶瓷及择优取向的陶瓷晶体。

目前，虽然仿生材料的研究取得了一些可喜的结果，但总体来看仿生材料的研究还处在初级阶段，对天然生物材料结构的形成过程，以及它们是如何感知外界条件变化，并作出相应的选择来适应这些变化的机制，都还没有认识清楚。比如，关于贝壳珍珠层微观结构的形成机制，至今尚无统一认识，有“隔室说”、“模板说”、“矿物桥说”、“细胞内成核，细胞外组装说”等多种观点。所以，从仿生学的角度来说，距离制造一种有生理活性和智能响应的材料，还有相当遥远的距离。我们现在做的智能材料仅仅是机敏材料，只能够随着环境的变化产生响应。环境的一个刺激响应，机敏材料可以有一定的响应，而真正的智能材料，是随着环境响应还具有学习、选择适应和进一步改造自己的能力，这是天然生物材料最突出的一个特点。迄今为止，智能材料这个概念，仍是一种设想，还不是一种现实。

1.5 仿生材料发展展望

材料科学是当前最重要的高科技之一，是现代航空航天、能源、军工、电子、医疗、环保、建筑、化工、机械等行业科学技术的先导，而仿生材料是 21 世纪材料研究中最具潜力、最具希望的研究方向之一，备受人们关注。几十亿年的进化历程使得天然生物体的某些部位巧夺天工，具有一些常人难以想象的特性。简单的原材料，经活的有机体合成后，其性能远远优于当今利用高科技生产出的高级人工合成物。天然生物材料是设计和制备高性能和特殊性能

材料的信息宝库,科学家们企盼能从天然生物材料中获得启示并设法解开这一自然界隐藏很久的奥秘,并通过仿生手段使得某些材料设计和制备过程的难题得到解决。

天然生物材料几乎都是复合材料,不同材质、不同结构、不同功能的复合使得天然生物材料的特性远远超过单一常规材料,其结构和功能合理,具有很高的比强度和比模量。不论是从形态学,还是从力学的观点看,生物的结构和功能都既是非常复杂的,又是那样精巧绝伦。这种复杂性是长期自然进化的结果,是功能适应性所决定的。生物体普遍存在以较大的密度和较高强度的材料配置在高应力区,并以最少的结构材料来承受最大的外力,而且能根据外界条件的变化,部分地调整和改变组织结构,并具有再生的机能。而人类生产制造合成材料的过程与此有着本质的不同,人类是利用相对简单的工艺对大量复杂的混合物进行加工处理。材料微观结构控制组装在自然材料界是极普遍的,而对现代材料工程学来讲还是可望而不可及的,是目前人工工程材料难以做到的。总结生物材料的有用规律,建立模型,为复合材料的研究和设计提供依据是一种有效的方法。随着材料科学和仿生学的发展,作为交叉学科的仿生材料学经过不断积累和发展,并在材料科学家、生物学家、医学专家的密切配合下,材料的仿生制备研究必将成为当今材料科学研究最活跃的前沿领域之一。

仿生材料为集复合化、智能化、能动化、环境化等特征为一体的新型材料。仿生材料学的发展及成功将影响到社会的各个角落。仿生医用材料将对人体器官的置换带来变革及对生物体系统可进行人为地改良;同时,仿生工程材料将使目前在许多工程中难以解决的材料问题迎刃而解。材料的仿生研究将为材料的设计、制备及性能带来革命性的变化,如利用生物合成技术在常温常压水介质中完成目前必须在高温高压恶劣环境下才能合成出的产品,而且能够使材料自愈化、智能化和环境化等,这将极大改变人类社会的面貌,对国防和综合国力的提高起到至关重要的作用。同时我们也必须承认仿生材料学尚处于探索时期,目前付诸实施的工程十分有限,科学家们正带着定向、导航、探测、能量转换、信息处理、生物合成、结构力学和流体力学等众多的科学难题,到生物界中去寻找启示和答案。有一点可以明确,如果科学家们能够找到一些控制自然过程的诸多因素,那么一个科学变革时代的到来将指日可待,仿生材料前景诱人。

参 考 文 献

- [1] Mark J E, Calvert P D. Biomimetic hybrid and in situ composites. *Materials Science and Engineering*, 1994, C1 (3): 159~173.
- [2] Bond G M, Richman R H, McNaughton W P. Mimicry of natural material designs and processes. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1999, 4 (3): 335~345.
- [3] Calvert P. Biomimetic mineralization: processes and prospects. *Materials Science and Engineering*, 1994, C1 (2): 69~74.
- [4] 崔福斋, 冯庆玲. 生物材料学. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [5] 周本濂. 材料仿生研究的一些新进展. 98中国材料研讨会论文集(上卷): 生物及环境材料, 1999, 6: 35~53.
- [6] 李世普. 生物医用材料. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000.
- [7] 周本濂. 新型复合材料研究的一些进展. *材料研究学报*, 1991, 5 (6): 524~531.
- [8] 王立铎, 孙文珍, 梁彤翔, 王英华, 李恒德. 仿生材料的研究现状. *材料工程*, 1996, (2): 3~5.
- [9] 周本濂, 冯汉宝, 张弗天, 师昌绪. 复合材料的仿生探索. *自然科学进展——国家重点实验室通讯*, 1994, 4 (6): 713~725.
- [10] 冯庆玲. 生物矿化与仿生材料的研究现状及展望. *清华大学学报(自然科学版)*, 2005, 45 (3): 378~383.
- [11] 崔福斋, 郑传林. 仿生材料. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [12] 毛传斌, 李恒德, 崔福斋, 冯庆玲, 王浩. 无机材料的仿生合成. *化学进展*, 1998, 10 (3): 246~254.
- [13] 王玉庆, 周本濂, 师昌绪. 仿生材料学——一门新型的交叉学科. *材料导报*, 1995, (4): 1~4.
- [14] Zhou B L. Some progress in the biomimetic study of composite materials. *Materials Chemistry and Physics*, 1996, 45: 114~119.

- [15] Mohsen Shahinpoor. Ionic polymer-conductor composites as biomimetic sensors, robotic actuators and artificial muscles—a review. *Electrochimica Acta*, 2003, 48: 2343~2353.
- [16] Shigeo Asai, Kunihito Koumoto, Yushu Matsushita, et al. Advances in nature-guided materials processing. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, 4: 421~433.
- [17] Paine M L, White S N, Luo W, et al. Regulated gene expression dictates enamel structure and tooth function. *Matrix Biology*, 2001, 20: 273~292.
- [18] Louloudi M, Deligiannakis Y, Hadjiliadis N. Design and synthesis of new biomimetic materials. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2000, 79: 93~96.
- [19] Tan J, Saltzman W M. Biomaterials with hierarchically defined micro-and nanoscale structure. *Biomaterials*, 2004, 25: 3593~3601.
- [20] Noriko Saito, Hajime Haneda, Kunihito Koumoto. Pattern-deposition of light-emitting ZnO particulate film through biomimetic process using self-assembled monolayer template. *Microelectronics Journal*, 2004, 35: 349~352.
- [21] Arias J L, Fernández M S. Biomimetic processes through the study of mineralized shells. *Materials Characterization*, 2003, 50: 189~195.
- [22] Li C M, Kaplan D L. Biomimetic composites via molecular scale self-assembly and biomineralization. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2003, 7: 265~271.
- [23] Grassmann O, Obmann P L. Biomimetic nucleation and growth of CaCO₃ in hydrogels incorporating carboxylate groups. *Biomaterials*, 2004, 25: 277~282.

第 2 章 贝壳的组织、特性及其仿生材料

贝类的种类很多,至今已记载的约有 11.5 万多种,其中化石种类有 3.5 万种,仅次于节肢动物,为动物界的第二大门。贝类分为有壳和无壳两大类,无壳类包括没有外壳和只有内壳的种类,有壳类包括多壳的、双壳类、单壳类等。贝类从外表上看,它们的形态差别很大,但基本的结构是相同的,它们的身体柔软、不分节或假分节,通常由头部、足部、躯干部(内脏囊)、外套膜和贝壳五部分构成。贝类按其体制是否对称,以及壳、鳃、外套膜、神经、行动器官等的性质,可分为 7 个纲,即无板纲、多板纲、单板纲、瓣鳃纲、掘足纲、腹足纲和头足纲。绝大多数贝类具有 1 个、2 个或多个贝壳,例如瓣鳃类为 2 个呈瓣状,腹足类一般是单一呈螺旋形,掘足类为 1 个呈象牙状,多板类有 8 块壳板,等等。贝类由于种类和生长环境的不同,成体个体大小有很大差异。例如瓣鳃类,小的体长不超过 2~3mm,大的壳长可达 1m,体重超过 250kg;对于腹足类,小的体高不超过 1/3mm,大的体高可达 75cm。

2.1 贝壳的形态

贝壳的形态繁多,如扇形、陀螺形、纺锤形、笠形、象牙形、盾形、头盔形等,图 2-1 给出了部分代表性贝壳形态。不仅不同类贝壳外形之间有明显差别,即使同一类里也有一定差别。例如,瓣鳃类具有 2 片贝壳,所以又称为“双壳类”。有左右相称的,即左右两壳的大小、

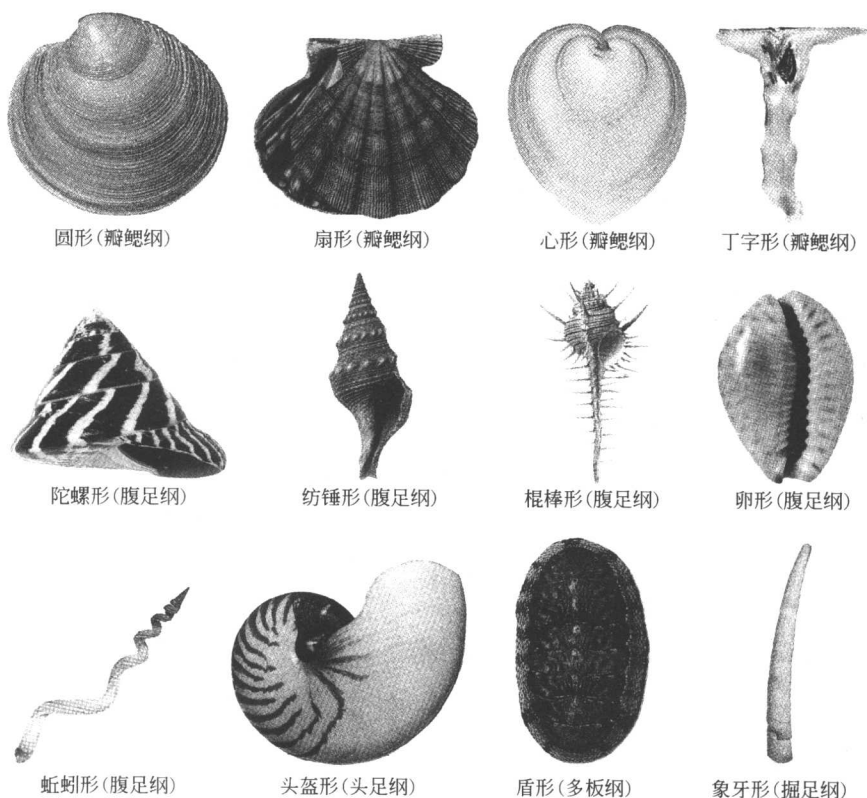


图 2-1 代表性贝壳形态