

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

· 北 京 ·

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 16³/₄ 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

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科学方面。

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通过机体的运输、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,从中接受更多的新概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，其性能竟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合化、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] 周本灏. 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] 周本灏. 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] 周本灏, 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, 周本灏, 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] Louludi 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 CaCO_3 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、

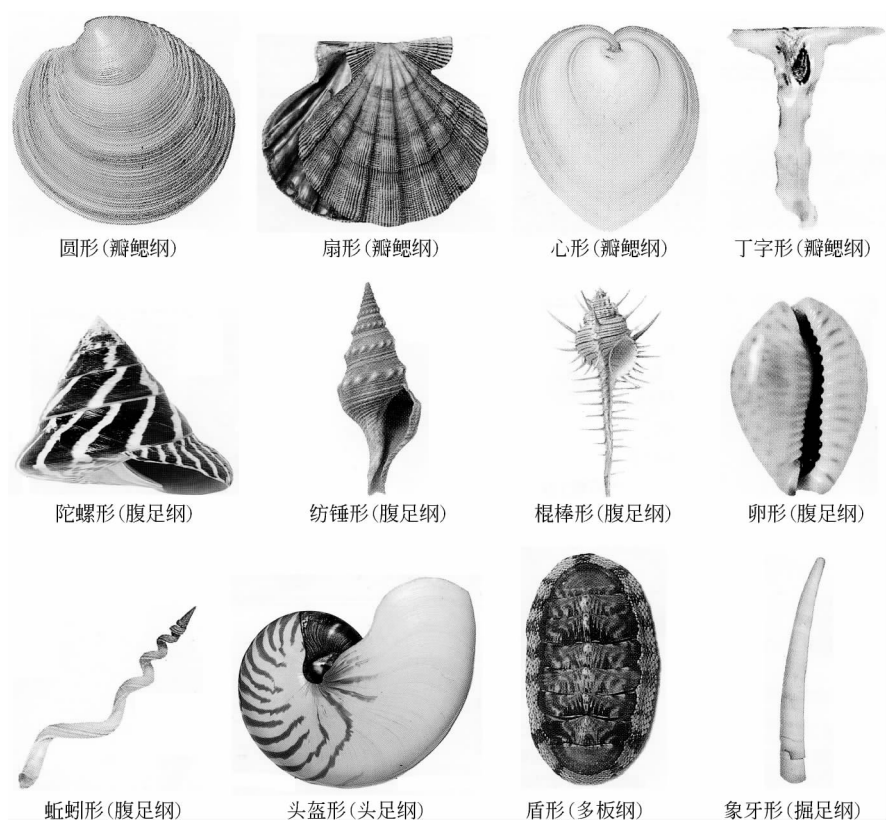


图 2-1 代表性贝壳形态

形状相同；也有左右不相称的，即左右两壳大小、形状不同；又有两侧相等，即贝壳的前、后两侧等长；两侧不相等，即贝壳的前后两侧不等长之分。对于腹足类通常有 1 枚贝壳，仅少数种类具有双壳（如双壳螺），也有些种类在成体时贝壳完全消失（裸鳃类）。有壳的种类，多数为外壳，少数为内壳。螺旋形贝壳有左旋和右旋之分，大部分种类为右旋，即壳口的位置在螺轴的右侧，少部分种类为左旋，即壳口的位置在螺轴的左侧，极个别种类是左旋和右旋同时存在。贝壳主要由占全壳 95% 左右的碳酸钙和少量的贝壳素和其他有机物组成，在无机成分中还有镁、铁、磷酸钙、硫酸钙、硅酸盐和氧化物等。

贝壳表面状态不尽相同，有的表面光滑，有的具有放射肋（多数种具有放射肋）。放射肋形状有多种，有宽有窄，有的排列较规则，有的有主肋和细肋之分，有的肋光滑，而有的具有生长棘；贝壳表面还有生长线，生长线细密、排列规则或不规则也是因种而异。生长线和放射肋的形状变化很多，有的互相交织形成格状刻纹，或呈鳞片状和棘状突起；有的只有生长线而无放射肋；有的生长线不明显而放射肋很发达；有的生长线和放射肋都不明显，壳表光滑。图 2-2 给出了一些典型的表面形态。此外在贝壳的表面还有各种色彩（如红色、黄色、紫色、褐色、橘黄色及乳白色等），贝壳内面一般颜色较浅，多为近白色而具光泽。

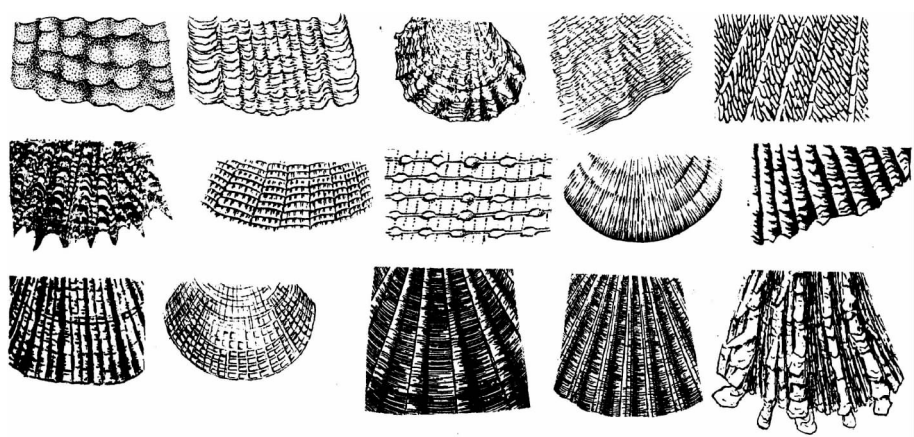


图 2-2 贝壳的典型表面形态

2.2 贝壳对环境的自适应

软体动物贝壳的精美和多样是建筑作品无法相比的，它的大小、形态、结构及组成都是为了适应生存环境而不断进化的结果。那么它的作用是什么？是怎样形成和进化的呢？贝壳不仅仅是软体动物的“房屋”，也是防御的“盾牌”和进攻的“武器”，甚至还是“交通工具”。“建造者”在建造时既要节省能量和时间，又要因地制宜，将现有的资源转化成有用的结构。比如贝壳矿物质的获得，由于多数软体动物生活的水体富含适于用作骨架原材料的矿物盐。在世界上大多数海洋中，海水中的钙和溶解性二氧化碳都是过饱和的，即使淡水通常也含有充足的碳酸钙，因此软体动物利用它作为建造贝壳的主要原材料。但是碳酸钙的密度几乎是海水密度的 3 倍，会由此增加贝壳重量，而贝壳越重，运动时动物加速越慢，消耗的能量就越高。与碳酸钙相反，蛋白质密度与水相当，因此有机质丰富的贝壳会更轻，更适合于浮游。所以，软体动物解决贝壳过重方法是，尽量使贝壳薄壁和在满足功能要求条件下构建能够省料的形状，同时采用了部分有机物，不仅减轻了贝壳的重量也提高了综合力学性能。那么为什么贝壳中有机物含量一般不超过 5% 呢？因为建造贝壳也需要能量，消耗能量的一部分用于碳酸钙的沉淀，其余则用于贝壳蛋白质的合成。研究表明，贝壳每储备 1mg 碳酸钙，约需要 1.6J 的能量，而每储备

1mg 贝壳蛋白质，则需要消耗 29.1J 的能量。因而，在能量学上，有机成分是昂贵的，而矿物成分比较廉价。如果贝壳中有机成分的质量占 1.5%，有机质所耗的能量就会占建造贝壳总能量的 22%，而对于有机成分含量 5% 的贝壳而言，建造贝壳的一半能量消耗被用于有机质的形成。

然而，在冷水中和高压下，由碳酸钙构成的贝壳很容易溶解。软体动物在进化过程中已经摸索出几种能够局部解决的策略。一种对策就是用方解石制造贝壳。在自然界，碳酸钙有两种主要的矿物形式，即方解石和文石。与文石相比，方解石稍硬，相对密度较小（方解石为 2.720 而文石为 2.930），并且溶解性也要低 38%。已经发现几种冷水类群确实具有方解石贝壳，相比之下，几种温水类群则具有文石贝壳。也有研究证明方解石外层在冷水个体中所占的比例比温水个体中的高。另一种对策就是用在一个封闭的外部有机角质层保护贝壳的矿物成分免受溶解、腐蚀。

作为保护结构，贝壳必须能够抵抗损害。贝壳中文石砌砖结构的珍珠层不仅能增强贝壳的抗压强度，也能提高其断裂韧性。尽管珍珠层在强度和韧性上有优势，但它的形成耗能多，而且一般生长较慢，所以多数贝壳只是内层用其构建，而外层是方解石。另外，为了进一步提高贝壳的强度，在进化过程中还在壳表面形成了各种类型的“放射肋”，这也是提高强度既节省又有效的方法。所以，贝壳这种生物复合材料，将为我们开发新材料提供更多的启示。

2.3 贝壳的化学组成

贝壳在软体动物中普遍存在，对动物体主要起保护性屏障作用，虽然其形态千变万化，但是它们的主要组成大同小异，是不可多得的有机相与无机相结合的典型复合材料，本节主要介绍贝壳的元素组成、矿物组成和有机组成。

2.3.1 元素组成

对几十种海水和淡水产贝壳珍珠层进行了多元素的检测，检测出近 20 余种元素。尽管这些贝类生活环境和方式、个体大小、身体形状、珍珠层颜色等各不相同，但其元素组成却极为相似，主体元素是 Ca，其中海产贝壳都含有 Cl，有的还检测到 Br 和 I。例如，研究表明合浦珠母贝贝壳含有 Ca、Ag、B、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Pb、S、Si、Sr 和 Zn 等元素，但贝壳棱柱层中的大多数元素含量都高于珍珠层，其中 Ba、Cu、Fe、Mg、Mn、P、S 和 Zn 元素显著高于珍珠层，其含量相差达 1.5~52 倍。对鲍鱼壳的分析表明，鲍鱼壳中除含 Ca 元素之外，还含有 Al、Ba、Co、Cr、Cu、Mg、Mn、Na、Si、Sr、Ti、V、Zn、Fe、N、P、S、Sn、As、Hg、Pb 和 Cd 等元素。但不同种类和成体与幼体鲍壳之间存在一定差别。比如，在九孔鲍和皱纹盘鲍的成幼鲍之间鲍壳的灰分和 Ca 含量基本相似；成鲍鲍壳的总氮含量较幼鲍低一些，成皱纹盘鲍的含 N 量比其幼鲍要低约 43%；成鲍鲍壳的 P 含量均高出幼鲍约 18%；Fe、Sn、Pb 等元素的含量，成鲍均比幼鲍高得多。因此可以认为鲍龄对鲍壳的 P、N、Fe、Sn、Pb 等元素的含量有显著影响，对鲍壳的灰分和钙含量的影响较小。鲍的种类对鲍壳中的含 N 量和 P 含量影响较显著，在 P 含量方面皱纹盘鲍比九孔鲍低约 18% 左右；鲍的种类对鲍壳的灰分和钙含量的影响较小；Fe、Sn、Pb 等元素的含量变化看不出与鲍的种类有关；不同的元素在鲍壳上累积的速率差异很大，其中铅的累积速率最高，在九孔鲍成鲍鲍壳上可增加 24 倍以上。

总之，关于贝壳的元素组成，不同种类之间、不同生长环境之间、成体与幼体之间、贝壳的不同部位之间均有一些差别，但它们的元素构成基本相似。贝壳一般含有 Ca、Al、Cu、Fe、K、Na、Mg、Mn、Si、Sr、Cr、S、P 等多种元素，其中 Ca 元素含量最高，约为 80%（质量分数）左右。

2.3.2 矿物组成

组成贝壳的矿物材料有碳酸盐、磷酸盐、硫酸盐和金属氧化物等。其中最重要的是 CaCO_3 ，约占壳重的 82%~99%，其次还有 MgCO_3 占 0.02%~1.4%， $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 占 0.02%~9.5%， CaSO_4 占 0.2%~1.4%， Fe_2O_3 占 0.02%~1.4%。 CaCO_3 晶体在自然界中存在 3 种晶相，即方解石、文石和球文石，晶体形态通常为菱形、针形和球形。方解石和文石的晶体结构非常类似，主要差异表现在 CO_3^{2-} 的位置及配位数的不同；和方解石相比，文石中 CO_3^{2-} 群旋转了 30° ，结果在其间形成较大的阳离子空间，使其配位数达到了 9，而方解石的配位数仅为 6。此外，方解石属于三方晶系， $a_0=0.499\text{nm}$ ， $c_0=1.705\text{nm}$ ，文石属于斜方晶系， $a_0=0.459\text{nm}$ ， $b_0=0.796\text{nm}$ ， $c_0=0.573\text{nm}$ 。这两种 CaCO_3 晶体在软体动物贝壳中普遍存在，是贝壳的主要物相。从热力学角度看，方解石比文石结构稳定，图 2-3 给出了方解石和文石在温度与压力场中的相图，从图中可以看出，在地表条件下， CaCO_3 以方解石的形态存在比较稳定，而六方晶系球文石则非常不稳定，通常在实验室中合成，在自然界中很少见，因此在正常的生物矿化体中一般不存在，仅在少数软体动物贝壳的修复过程中报道过。

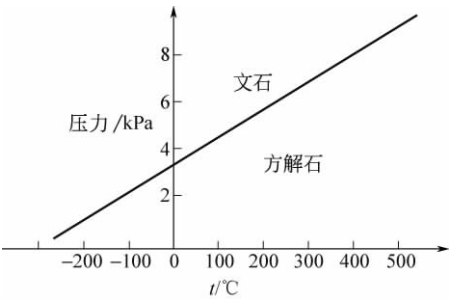


图 2-3 方解石-文石相图

2.3.3 有机组成

有机质在贝壳中含量随贝壳的不同种类及同种类壳不同贝龄、不同壳层和不同生长环境而不同，如方解石层有机质中酸性氨基酸与碱性氨基酸的比例比文石层的高；同一软体动物壳的方解石层和文石层中分离得到了不同的多肽。一般贝壳中有机质含量占壳干重的 0.13%~5% 左右，由三种生物大分子组成：①不可溶的多糖几丁质，呈 β -折叠结构；②一种富含甘氨酸和丙氨酸的不可溶蛋白质，具有反平行 β -折叠片结构，其 X 射线衍射谱与丝纤维相似；③一种富含天冬氨酸等酸性氨基酸的可溶蛋白，同样是 β -折叠结构。生物矿化过程中，酸性蛋白质对无机矿物的形成起至关重要的作用，其中的酸性侧链与钙离子有强烈的亲和作用，从而成为矿物晶体的形成核心。

贝壳中蛋白质的分子质量没有确定的范围，腹足类相对较低，蛤类相对较高。将贝壳用酸等去除矿物质后，根据有机基质在水中的溶解性，将其分为可溶有机基质 (soluble matrix, SM) 和不溶有机基质 (insoluble matrix, IM) 两大类。SM 只占壳重的 0.03%~0.5%，是一个由不同种类的蛋白质组成的很复杂的多相混合体系，不同种类壳中成分相差很大。在 SM 中蛋白质约占 60% 以上，次为磷酸盐，在不同种类壳中其含量从 1%~30% 不等（一般为 12%），硫酸盐 0~15%，碳水化合物约 0~6%。SM 主要为酸性蛋白质和多糖，酸性蛋白质是一些中小分子质量的蛋白质，包括糖蛋白、磷蛋白及一些简单蛋白质；多糖主要为硫酸多糖。贝壳中 IM 的分子质量大得多，是一些疏水并交联的成分，即使在强酸强碱的作用下也不会完全溶解，一般认为 IM 主要由蛋白质和少量碳水化合物（几丁质）组成，在一些壳中 IM 完全由蛋白质组成，不存在几丁质或者几丁质的含量很低。也有研究报道在某些软体动物壳的 IM 中含有碱性蛋白质。

贝壳有机质中的蛋白质是由分子质量大小、结构、酸碱度等不同的多种性质的蛋白质所组成的异相混合物。其分子质量大小从 5~500ku 不等，蛋白质的氨基酸组成不下 16 种之多，其中以天冬氨酸、丙氨酸、甘氨酸为最多，其次为谷氨酸、丝氨酸、精氨酸和亮氨酸等。表 2-1

表明珍珠贝贝壳中氨基酸的种类和含量与珍珠中的氨基酸非常相近。总体有以下特点。①SM 中酸性氨基酸含量较高，富含亲水基团，其中尤其以方解石壳中酸性氨基酸含量最高，文石壳层中的酸性氨基酸含量相对较低，但都为酸性的多阴离子蛋白质；SM 酸性蛋白质结合钙时采用 β -折叠形式，结合钠时则为随机螺旋形式。②IM 与 SM 相比富含疏水基团，趋碱性，其酸性氨基酸含量比 SM 低得多，甘氨酸、缬氨酸、丙氨酸及赖氨酸含量较高，属丝蛋白类蛋白质，具有 β -折叠结构。

表 2-1 贝壳的氨基酸种类及含量%（质量分数）

氨基酸种类	贝 壳	海水养珍珠	淡水养珍珠	氨基酸种类	贝 壳	海水养珍珠	淡水养珍珠
天冬氨酸(Asp)	0.39	0.36	0.32	缬氨酸(Val)	0.05	0.11	0.10
谷氨酸(Glu)	0.13	0.28	0.19	蛋氨酸(Met)	0.01	0.02	0.02
丝氨酸(Ser)	0.12	0.16	0.15	苯氨酸(Phe)	0.08	0.13	0.15
甘氨酸(Gly)	0.43	0.33	0.42	异亮氨酸(Ile)	0.05	0.08	0.07
苏氨酸(Thr)	0.07	0.08	0.05	亮氨酸(Leu)	0.16	0.15	0.14
组氨酸(His)	0.03	0.05	0.04	赖氨酸(Lys)	0.04	0.11	0.09
丙氨酸(Ala)	0.39	0.34	0.36	脯氨酸(Pro)	0.06	0.16	0.12
精氨酸(Arg)	0.14	0.13	0.11	合计	2.28	2.59	2.42
酪氨酸(Tyr)	0.10	0.11	0.10				

2.3.4 有机质对生物矿化的作用

任何软体动物壳的矿物晶体单位都有一定的大小、形状和方位，说明它们的矿化作用受到高度控制。其晶体生长可受环境因素或机体新陈代谢状态的影响，但直接地生物控制，特别是有机质对贝壳生物矿化的控制最有效。相对来说，IM 是一种惰性的有机质，主要由一些憎水性蛋白质分子交联而成，并且排列有序，是有机基质的结构框架，构成了晶体生长的网状三维空间结构。特别是 IM 中的几丁质，在有机基质的结构框架中具有特殊的作用。SM 的酸性蛋白质和多糖覆盖在有机基质表面，它们与无机相接触，有机基质局部阴离子电荷的积累形成离子位效应，有利于阳离子的初步结合，能诱导晶核在有机基质大分子的功能基团与无机离子之间的界面电荷及空间结构互补处形成。SM 中有几种不同的大分子，但在生物矿化中对晶体成核和生长控制起关键作用的大分子，最可能是多阴离子蛋白，当这种蛋白质存在时，产生文石；不存在或耗尽时，则产生方解石。所以，SM 在壳形成中的功能是诱导晶核形成、决定晶体取向、控制晶体形状及调节晶体生长。

在贝壳的形成过程中，首先外套膜细胞分泌蛋白质等成壳物质进入外套膜外腔溶液，然后是有有机大分子的自组装，形成高度有序的结构。锚蛋白将 SM 酸性蛋白质连到不溶的 IM 上，这是通过锚蛋白的碱性氨基酸侧链可与酸性蛋白的羧基结合而实现的。由于酸性蛋白的酸性侧链比锚蛋白的碱性侧链多，就存在多余的未结合的离子化羧基，这些羧基就成为 CaCO_3 晶体沿几何轴线生长的取向模板。SM 通过这些酸性域结合外套腔溶液中的 Ca^{2+} ，使 Ca^{2+} 浓度富集，动物呼吸产生的 CO_2 经碳酸酐酶的作用形成 HCO_3^- ， HCO_3^- 和 Ca^{2+} 作用形成 CaCO_3 沉淀。可见，在矿化形成过程中，有机大分子本身的结构是控制特定晶核形成的关键，生物矿化过程是生物大分子指导无机晶体的晶核形成、定向及生长的过程，是有机相-无机相、无机相-无机相界面分子识别的过程。

例如：从珍珠贝贝壳珍珠层中提取的 IM 和 SM，采用“水溶液中 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 相对扩散形成 CaCO_3 ”体系，通过贝壳有机质参与体外 CaCO_3 结晶，研究 IM 与 SM 各自单独作用和“IM+SM”共同作用对 CaCO_3 晶体形成的影响，探讨贝壳有机质对 CaCO_3 晶型形成的控制作用。结果表明：当珍珠层有机质的不可溶性部分与可溶性部分共同作用时，形成了 100% 的文

石；当不可溶性部分（可能含少量未脱净的可溶性部分）单独作用时，形成了文石与方解石的混合物；当可溶性部分单独作用时，只形成了方解石。这说明在贝壳的形成过程中， CaCO_3 晶型的形成是由贝壳有机质的可溶性部分与不可溶性部分共同作用控制的。

2.4 贝壳的组织结构及形成机理

自然界的生物材料具有天然合理的复合结构，虽然它们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，但都具有优良的综合性能。例如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，并具有自行愈合、修复和再生的机能。贝壳和珍珠为一种典型的天然生物矿化复合材料，其构成含有令人类佩服的特殊组装方式，因而具有强韧性的最佳配合，对其结构和性能的研究将有助于仿生材料的研制。

贝壳中较为常见的是珍珠层结构（文石）、棱柱层结构（方解石、文石）、交叉片层结构（文石）和簇叶结构（方解石）等。这几类结构可在一种贝壳中单独或同时出现。最典型的贝壳是由角质层、棱柱层和珍珠层组成，如图 2-4 所示。角质层是贝壳的最外层，很薄，由壳质蛋白即贝壳素构成，它是硬蛋白质的一种，能耐酸的腐蚀；棱柱层又称“中间层”，是相对较厚的一层，一般由方解石棱柱构成，为贝壳提供硬度和耐溶蚀性；珍珠层也称为“底层”，由多边形文石薄片层叠而成，类似“砖墙”结构，为贝壳提供强度和韧性。本节将对几种典型的贝壳结构给予介绍。

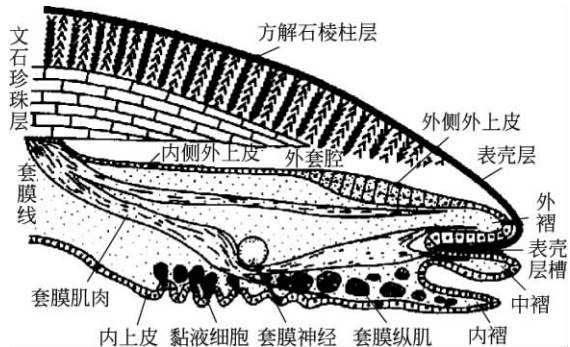


图 2-4 贝壳和外套膜的截面图

2.4.1 棱柱层

（1）棱柱层结构 棱柱层紧贴于角质层内侧，由垂直于贝壳壳面的极细的棱柱状晶体组成，小棱柱彼此平行，组装成整个棱柱层，棱柱纵轴垂直或稍倾斜于壳表面。棱柱层厚度约为 $50\sim 2130\mu\text{m}$ ，棱柱直径约为 $30\sim 50\mu\text{m}$ ，棱柱的排列分为两种类型：一类是棱柱单层，包括两种情况，即棱柱端面完整平滑和棱柱端部带有空腔；另一类排列 2~3 层棱柱构成棱柱复层，且棱柱形状不规则，常常为一端大另一端小，近似于锥体或楔形。图 2-5 为典型的棱柱层结构。在某些贝壳棱柱层中存在明显的与棱柱纵轴垂直的生长线，图 2-6 给出了一个例子。

方解石棱柱可为单晶、多晶或由小的亚单元组成，亚单元之间有有机膜相互隔开。用偏振

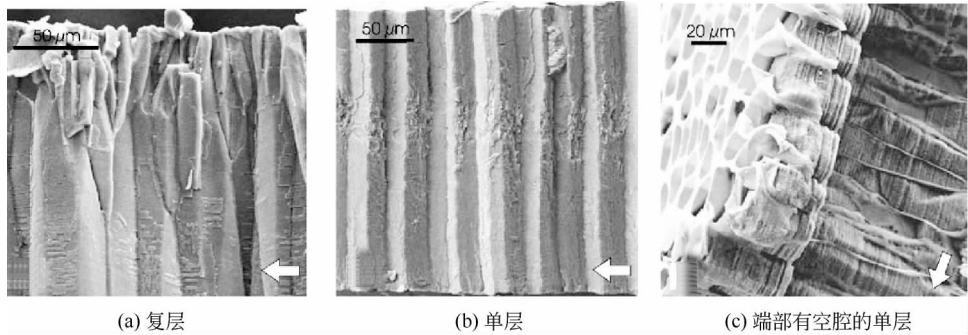


图 2-5 棱柱层的典型结构