

仿生材料学研究进展*

房岩 孙刚 丛茜 任露泉

【摘要】 仿生材料学以阐明生物体材料结构与形成过程为目标,用生物材料的观点来思考人工材料,从生物功能的角度来考虑材料的设计与制作。仿生材料的当前研究热点包括贝壳仿生材料、蜘蛛丝仿生材料、骨骼仿生材料、纳米仿生材料等,它们具有各自特殊的微结构特征、组装方式及生物力学特性。仿生材料正向着复合化、智能化、能动化、环境化的趋势发展,给材料的制备及应用带来革命性进步。

关键词: 仿生 材料学 综述

中图分类号: TB 17; TB 39

文献标识码: A

Advances in Researches on Biomimetic Materials

Fang Yan¹ Sun Gang² Cong Qian³ Ren Luquan³

(1. Changchun Teachers College 2. Northeast Normal University 3. Jilin University)

Abstract

The "biomimetic materials science" formed by the intersection of material science and life science has great theoretical and practical significance. Biomimetic materials science takes material structure and formation as target, considers artificial material at the view of biomaterial, explores the design and manufacture of material from the angle of biological function. At present, the hot researches on biomimetic materials science include shell biomimetic material, spider silk biomimetic material, bone biomimetic material, and nano-biomimetic material, etc. which have their own special micro-structural characteristics, formation style, and biomechanical properties. Biomimetic materials are developing towards compound, intellectual, active, and environmental tendency, will bring revolutionary improvement for manufacture and application of material, and will change greatly the status of human society.

Key words Bionics, Materials science, Review

引言

天然生物材料大都具有微观复合、宏观完美的结构。在现代生活的各个领域,仿生学和仿生材料学都发挥着巨大的作用。人类社会文明的发展和材料科学技术的发展紧密相关。用于社会生产的材料每一次重大革新和进步都使人类社会文明向前发展一步。生命科学与材料科学相融合,启迪人们从生命科

学的柔性和广阔视角思考材料科学与工程问题。以经过亿万进化形成的生物体为极限目标,在不同层次和水平上仿生,才可能有效解决“材料-生物体”界面的接口问题,使材料制备节省能源和资源,实现系统智能化、环境友好化和高效化。材料科学与生命科学融合,涵盖了许多核心科学问题,包括材料系统的开放;能量、物质和信息的传输和交换;材料与生物体的相容性;材料与生物体复合体系的阶层

收稿日期: 2005-09-05

* 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(项目编号: 20040183048)、国家“863”高技术研究发展计划资助项目(项目编号: 2003AA305080)和吉林省科技发展计划重点项目(项目编号: 20040331)

房岩 长春师范学院生命科学学院 教授 博士生, 130032 长春市

孙刚 东北师范大学生命科学学院 副教授 博士, 130024 长春市

丛茜 吉林大地机械仿生技术教育部重点实验室 教授 博士生导师 通讯作者, 130025 长春市

任露泉 吉林大学大地机械仿生技术教育部重点实验室 教授 博士生导师

结构与功能构建; 生物大分子相互作用对细胞行为控制介导与材料设计; 转基因植物与材料制备等。这些科学问题的研究进展, 将为材料科学的发展提供新机遇, 并且孕育着新理论、新材料与新技术的诞生^[1]。

1 仿生材料学定义

仿生材料是指模仿生物的各种特点或特性而研制开发的材料。通常把仿照生命系统的运行模式和生物材料的结构规律而设计制造的人工材料称为仿生材料。仿生学在材料科学中的分支称为仿生材料学(biomimetic materials science), 它是指从分子水平上研究生物材料的结构特点、构效关系, 进而研发出类似或优于原生物材料的一门新兴学科, 是化学、材料学、生物学、物理学等学科的交叉^[2]。地球上所有生物体都是由无机和有机材料组合而成。由糖、蛋白质、矿物质、水等基本元素有机组合在一起, 形成了具有特定功能的生物复合材料。

仿生设计不仅要模拟生物对象的结构, 更要模拟其功能。将材料科学、生命科学、仿生学相结合, 对于推动材料科学的发展具有重大意义。自然进化使得生物材料具有最合理、最优化的宏观、细观、微观结构, 并且具有自适应性和自愈合能力。在比强度、比刚度与韧性等综合性能上都是最佳的^[3]。

2 仿生材料学的研究内容

生物材料具有多种优良特征, 如复合特征、功能适应性、自愈合与自我复制功能、合成技术、多功能性、防粘减阻与疏水功能等^[4-5], 因此成为仿生材料学的研究热点。包括: 生物材料的物理和化学分析, 以便更好地理解其结构的设计和性能。直接模仿生物体进行的材料制备与开发。利用生物加工技术制备材料的力学行为分析。在模仿过程中, 以所得到的结构、化学等新概念, 进行新型合成材料的设计。仿生材料和结构在新领域中的应用, 如在机器人和航空结构等方面。在生物的结构力学分析指导下, 对现有结构设计的优化。分析生物材料及结构在进化过程中设计标准。模仿生物体进行的某些系统的开发, 如超灵敏度机械接受器等^[6]。因此, 仿生材料学是以阐明生物体的材料结构与形成过程为目标, 用生物材料的观点来思考人工材料, 从生物功能的角度来考虑材料的设计与制作^[4,7]。

3 仿生材料学的当前研究热点

3.1 贝壳结构及其仿生材料

3.1.1 贝壳结构特征

珍珠层属天然复合材料, 其中95% (体积分数) 是片状文石, 其余5% 是蛋白质-多糖基体。这些文石片交错排列成层, 文石间填充着有机基体。单个文石晶片是微米级的单晶, 其间嵌合有孪晶和非晶区。珍珠层中的文石晶体C轴取向一致, 与珍珠层层面垂直^[8]。根据珍珠层中文石板片的排列方式, 通常将其分为砌砖型(brick-wall)和堆垛型(columnar-stack)2类。砌砖型结构主要存在于双壳类中, 其生长面呈现叠瓦状排列, 微层以类似阶梯的方式重叠, 新生晶体沉积在台阶的边缘, 通过横向延伸与微层聚合; 在纵断面上, 文石板片的轴心呈无规则排列状态。堆垛型结构主要存在于腹足类中, 在生长处呈现均匀排列的堆垛状结构, 新生晶体沉积在堆垛的顶端。由于不同微层的晶体在横向上的生长速度近似相等, 使得堆垛保持了锥形形貌。在同一堆垛中, 纵向相邻的文石板片中心位置基本一致, 仅在水平方向上有20~100 nm的偏置, 与有机基质层中微孔的偏移相对应^[9]。

3.1.2 仿贝壳珍珠层的复合材料

珍珠层文石晶体与有机基质的交替叠层排列方式是其高韧性的关键所在, 根据这一原理把SiC薄片涂以石墨胶体, 沉积烧成复合叠层材料, 该材料的破裂韧性有了极大提高, 破裂功提高了约100倍^[10]。采用叠层热压成型制备的SiC/A1增韧复合材料, 其断裂韧性比无机SiC提高了2~5倍; 制备的Si₃N₄/BN叠层复合材料, 其破裂韧性达28 MPa·m^{1/2}, 破裂功超过4 kJ/m²^[11]。Jackson等在研究TiN/Pt叠层微组装机材料时发现合成材料的硬度和韧性取决于TiN和Pt层的厚度, 一定的TiN和Pt层厚度将会使材料的硬度和韧性得到最佳结合。这样的材料不仅可以具有陶瓷材料的强度和化学稳定性, 又具有金属材料的抗冲击能力。当单层膜厚度达到纳米级时, 有可能发生特殊的尺寸效应, 这是一个非常值得深入追踪的领域。利用这一特点, 可以开发出新型的超硬材料, 在减摩、耐磨等方面加以应用。目前在纳米多层膜的研究中, 一方面是更广泛地探索不同材料间的纳米组合, 以寻求稳定的具有超硬效应的材料系统; 另一方面也开展相应的理论研究, 以增进对超硬现象的物理本质的认识^[12]。

3.2 蜘蛛丝结构及其仿生材料

3.2.1 蜘蛛丝的结构与性能

蜘蛛丝具有极好的机械强度, 其强度远高于蚕丝、涤纶等, 刚性和强度低于KEVLAR和钢材, 但其断裂能位于各纤维之首, 高于KEVLAR和钢材。与人工纤维相比, 蜘蛛产生纤维的过程和纤维本身对人类和环境都是友好的; 蜘蛛丝还具有高弹性、高

柔韧性和较高的干湿模量,是人们已知的世界上性能最优良的纤维。此外,蜘蛛丝还具有信息传导、反射紫外线等功能。蜘蛛丝的组成单元均为甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸^[13]。与蚕丝相比,蜘蛛丝中含有较多的谷氨酸、脯氨酸等。在蜘蛛丝中含结晶区和非结晶区,结晶度为蚕丝的55%~60%。结晶区主要有聚丙烯酰胺链段,为 β 折叠链。非结晶区由甘氨酸、丙氨酸以外的氨基酸组成,大多呈 β 螺旋结构^[14]。

3.2.2 蜘蛛丝仿生材料

蜘蛛丝的结晶区与非结晶区的结构给予人们启示。Cornell大学的学者发现,组成蜘蛛丝氨基酸的甘氨酸和丙氨酸与蜘蛛丝的强度有关,蜘蛛丝的坚韧性使其适合于做高级防弹衣。现在防弹衣是用13层KELVAR II制成的,但是蜘蛛丝的坚韧性是KELVAR II的3倍,蜘蛛丝的强度至少是钢的5倍,弹性为尼龙的2倍。蜘蛛丝是在常温常压下,在水中形成的不溶性蛋白质纤维束,而且强度极高。防弹衣是在高温下,利用硫酸作为溶酶制成的。1997年Dupont(Canada)公司已分别在大肠杆菌和酵母中发现了蜘蛛丝蛋白质。同年测得蜘蛛丝完整的基因,并在大肠杆菌发酵罐生产,达到每吨培养液产出数千克蜘蛛丝蛋白^[15]。而Tirrel等利用DNA重组技术合成蜘蛛丝,并克隆了一个特异的基因,导入细菌中合成了蜘蛛丝蛋白质^[13]。具备蜘蛛丝特征结构的蛋白质应具备与蜘蛛丝相近的力学性能。Dupont(Canada)公司发现山羊乳液中所含的奶蛋白同蜘蛛丝蛋白生产模式相同,他们将蜘蛛丝蛋白质生产的基因移植到山羊的乳腺细胞中,从山羊的乳液中提取类似蜘蛛丝的可溶性蛋白,研制出模仿蜘蛛吐丝的最新技术,开发出新一代动物纤维,被誉为生物钢材^[16]。

3.3 骨骼结构及其仿生材料

3.3.1 动物骨骼结构特点及生物学性能

骨由I型胶原纤维、碳羟磷灰石和水组成,三者在骨中所占的质量比例随动物种类及年龄不同而不同,对于正常成年哺乳动物分别为65%、24%和10%左右^[17]。羟磷灰石晶体都是板型,平均长度和宽度分别为50 nm和25 nm,晶体极薄,一般为1.5(矿化腱)~4.0 nm(某些成熟骨)。板状晶体位于胶原纤维的孔隙区域,成同心圆排列,TEM研究表明板状晶体的c轴与胶原纤维的长轴呈平行排列,晶体a轴垂直于胶原纤维的长轴^[18]。

3.3.2 仿生骨材料的研究现状

材料学、生物学、生物医学工程及临床医学交叉形成骨组织工程学(bone tissue engineering)。制备出了其组成、微细结构、生理功能与人体骨组织非常

接近的组织工程化人工骨^[19]。将具有成骨或软骨潜能的细胞诱导分化、增殖,种植到可生物降解的支架材料上,形成组织工程化人工骨及修复骨缺损的过程,试图结束医用生物材料在人体中作为宿主异体存在的历史,使骨缺损的修复达到理想的水平^[20]。

利用珊瑚作为MSC或新鲜骨髓(FBM)的转载体,可用于羊骨的大缺损修复。组织工程化人工骨在经历形态发生、再皮质化后,与成熟的片状皮质骨形成髓管,其中43%术后四肢愈合^[21]。以Ca(OH)₂、H₃PO₄和猪去末端胶原(CoI)共沉淀制备HA/CoI生物复合材料,其自组装纳米结构类似于骨,复合材料坯料经200 MPa等静压的压制制成HA/CoI复合材料,其弯曲强度约为40 MPa,模量为2.5 GPa,达到自体皮质骨水平^[22]。

壳聚糖及其衍生物在体内不积累,无免疫原性,可作为骨缺损的填充材料以及软骨和骨组织工程支架材料。利用壳聚糖-明胶网络水凝胶中的水作为制孔剂,将HA与壳聚糖-明胶网络复合,以冻干法制备的复合材料多孔支架用于鼠颅盖成骨细胞培养,细胞粘附增殖且分泌I型胶原,21 d形成类骨质。颜永年等采用纳米晶HA-胶原复合材料以及骨生长因子为成形原料,以多喷头快速喷射成形技术制备出一种非均质、多孔的人工骨,用于兔桡骨缺损的修复^[23]。Landers等采用3D绘图快速成形技术制备凝胶多孔支架,通过对CT或磁共振扫描人体获得的影像进行层面处理构造出三维模型,根据不同病人的要求量身定做,具有快速和柔性化的特点^[24]。

3.4 纳米仿生材料

核酸与蛋白质是执行生命功能的重要纳米成分,是最好的天然生物纳米材料。这些成分相互作用编织了一个复杂的、完美的生物世界。生物纳米材料可分为4类:天然纳米材料。生物仿生与人工合成的纳米材料。智能纳米复合材料。合成的纳米材料与活细胞形成的复合材料或组织工程纳米材料。纳米材料问世以后,仿生材料研究的热点已开始转向纳米仿生材料,这是因为自然界动物的筋、牙齿、软骨、皮、骨骼、昆虫表皮等都是纳米复合材料。模仿自然界生物结构设计,研制人造骨、关节、血管,要解决以下几个关键问题:选择具有良好柔性的基体。在基体中原位沉淀高强度的纳米或亚微米的粒子,并控制粒子取向和形状,长形的片状粒子在基体中有取向的垛堆最好。沉淀粒子与基体之间、整个复合材料与生物体之间要有良好的相容性^[25]。

很多纳米材料,如纳米粒子、纳米管、核酸、纳米多肽等具有巨大的临床应用潜力。纳米材料在临床

应用的一个主要问题是这些材料能否被机体免疫系统接受。随着越来越多的纳米设备被制造,从根本上理解纳米材料与免疫网络之间的相互作用越来越重要。据报道,带有18nm直径孔的生物膜能够保护被包裹的细胞或组织避开机体免疫反应,这对特殊纳米材料的设计制造具有潜在的指导意义^[26]。

生物相容性是指控制与生物组织相接触的材料行为的一系列复杂的理化与生物学反应过程,包括生物材料的表面化学与形态特征以及吸收浆蛋白的图像。构建生物相容性表面非常重要,使用soft ionization方法可获取同源性聚合体表面。带有生物相容性表面的纳米材料可直接用于制造临床纳米装置及用作组织工程材料。例如,水凝胶基础上的自组织肽拥有唯一的纳米与微米形态,已用作组织工程支架。生物降解的聚乳酸支架可用作骨的替代物。基因治疗是一种富有前景的肿瘤与遗传疾病治疗方法。传统的病毒载体在应用中存在严重的副作用,如引起强烈的免疫排斥反应,故其发展已受到限制。采用纳米材料作为基因传递系统具有显著优势^[27]。

4 仿生材料学的发展前景

生物纳米材料科学已展示出激动人心的前景,此领域最终目标是在纳米水平制造功能性生物材料。探索生物纳米材料可以更好地理解生命科学与材料科学交叉领域的根本原理。

现有的骨组织工程细胞外基质材料都有各自的优缺点。天然衍生材料作为骨组织工程的支架材料,具有生物相容性好,能够形成与人骨类似的多孔结

构,其降解产物易于被吸收而不产生炎症反应等优点;但也存在着力学性能差,难以加工成形,降解率与成骨速率不协调,使用高毒性和挥发时间长的溶剂,加工过程劳动强度大,高分子基质中残留粒子,不同批次的产品质量不统一等缺点,影响了组织工程的研究和其产品在临床上的应用。未来的新型基质材料将是博取各种材料的优点,充分适应体内各种生理环境并能采用智能化的加工方式进行大批量生产的仿生材料^[28]。

陶瓷虽然耐高温但很脆,经不住汽车飞速行驶的震动而易碎裂。利用功能仿生学原理选择碳化硅陶瓷薄片涂以石墨层,热压成型,使坚硬的碳化硅陶瓷粘在石墨层上,石墨起粘接剂的作用,很好地解决了陶瓷因震易碎裂的问题。在日本,人们试图将竹子和竹节的抗弯、抗裂强度机制广泛用于飞机、火箭及其它结构上。大象游泳时可以通过改变体形来减少阻力。于是人们设想,如果能够制造出随着速度的提高而改变形状的船舶或飞机,那么就能用最少的能量达到最高的速度。因此,研究大象改变体形的机制有可能为寻找这类材料找到线索^[29]。

材料的发展趋势是复合化、智能化、能动化、环境化,而仿生材料具有这几方面的特征。仿生材料学的发展和成果将影响到社会的各个角落,不仅为人体器官的置换和生物体系统的人为改良带来变革,而且将使材料的制备及应用产生革命性的进步,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中才能合成出的产品,且符合自愈化、智能化和环境化的要求,这些将极大地改变人类社会的面貌。

参 考 文 献

- 1 姚康德,沈锋. 生物材料的仿生构思[J]. 中国工程科学, 2000, 2(6): 16~ 19
- 2 陈洪渊. 仿生材料与微系统[J]. 科学中国人, 2004(4): 28
- 3 胡巧玲,李晓东,沈家骢. 仿生结构材料的研究进展[J]. 材料研究学报, 2003, 17(4): 337~ 344
- 4 王玉庆,周本濂,师昌绪. 仿生材料学——一门新型的交叉学科[J]. 材料导报, 1995, 9(4): 1~ 4
- 5 Cong Qian, Chen Guanghua, Fang Yan, et al. Super-hydrophobic characteristics of butterfly wing surface[J]. Journal of Bionic Engineering, 2004, 1(4): 249~ 255
- 6 Louloubi M, Deligiannakis Y, Hadjiliadis N. Design and synthesis of new biomimetic materials[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2000, 79(1~ 4): 93~ 96
- 7 葛明桥. 材料学科研究的新领域——仿生材料[J]. 南通工学院学报, 2000, 16(2): 1~ 2
- 8 Heuer A H, Fink D J, L araia V J. Innovative materials processing strategies: a biomimetic approach[J]. Science, 1992, 255(5 048): 1 098~ 1 105
- 9 赵建民,麦康森,张文兵. 贝壳珍珠层及其仿生应用[J]. 高技术通讯, 2003, 13(11): 94~ 98
- 10 李恒德,冯庆玲,崔福斋. 贝壳珍珠层及仿生制备研究[J]. 清华大学学报:自然科学版, 2001, 41(4~ 5): 41~ 47, 62
- 11 张永俐,米留斯 D L, 阿克萨 IA. SC/Al 合金层状复合材料的机械性能及损伤行为[J]. 材料科学与工程, 1994, 12(4): 22~ 26
- 12 Jackson A P, Vincent J F V, Turner R M. Comparison of nacre with other ceramic composites[J]. J. Mater. Sci.,

- 1990, 25(7): 3 173~ 3 178
- 13 Tirrell D A. Putting a new spin on spider silk[J]. Science, 1996, 271(5 245): 84~ 87.
- 14 Zurovec M, Sehna F. Unique molecular architecture of silk fibroin in the waxmoth, *Galleria mellonella*[J]. J. Biol Chem., 2002, 277(25): 22 639~ 22 647.
- 15 Nils A, Neil H T, Bettye L S. Methods for fabricating and characterizing a new generation of biomimetic materials[J]. Materials Science and Engineering: C, 1999, 7(1): 37~ 43
- 16 Zhou Benlian. Some progress in the biomimetic study of composite materials[J]. Materials Chemistry and Physics, 1996, 45(2): 114~ 119
- 17 张刚生. 生物矿物材料及仿生材料工程[J]. 矿产与地质, 2002, 16(2): 98~ 102
- 18 Zhao Feng, Lu W W, Luk K D. Surface treatment of injectable strontium-containing bioactive bone cement for vertebroplasty[J]. J. Biomed Mater Res B Appl Biomater., 2004, 69(1): 79~ 86
- 19 Tabata Y. Recent progress in tissue engineering[J]. Research Focus, 2001, 6(1): 483~ 487.
- 20 王迎军, 陈晓峰, 赵娜如. 纳米仿生组织材料的生理响应与生物矿化[J]. 华南理工大学学报, 2002, 30(11): 149~ 154
- 21 Zhao Feng, Yin Yuji, Lu W W. Preparation and histological evaluation of biomimetic three-dimensional hydroxyapatite/chitosan-gelatin network composite scaffolds[J]. Biomaterials, 2002, 23(15): 3 227~ 3 234
- 22 Marie-Madeleine G, Emmanuel B, Gervaise M. Organic and mineral networks in carapaces, bones and biomimetic materials[J]. Comptes Rendus Palevol, 2004, 3(6~ 7): 503~ 513
- 23 颜永年, 崔福斋, 张人佶. 人工骨的快速成形制造[J]. 材料导报, 2000, 14(2): 11~ 13
- 24 Landers R, Hübner U, Schmelzeisen R, et al. Rapid prototyping of scaffolds derived from thermoreversible hydrogels and tailored for applications in tissue engineering[J]. Biomaterials, 2002, 23(23): 4 437~ 4 447.
- 25 崔大祥, 高华建. 生物纳米材料的进展与前景[J]. 中国科学院院刊, 2003, 18(1): 20~ 24
- 26 Ang T H, Sultana F S A, Huttmacher D W. Fabrication of 3D chitosan-hydroxyapatite scaffolds using a robotic dispensing system[J]. Materials Science & Engineering: C, 2002, 20(1~ 2): 35~ 42
- 27 Desait T A, Hansford D, Ferrar M. Characterization of micro-machined silicon membranes for immunoisolation and bioseparation applications[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 159(1~ 2): 221~ 231.
- 28 Nicholas A P, Jennifer H W. Biomimetic materials and micropatterned structures using iniferter[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2004, 56(11): 1 587~ 1 597.
- 29 付玉斌. 生物功能材料的发展与应用[J]. 材料开发与应用, 1995, 10(5): 40~ 43

(上接第 170 页)

3 结束语

土壤热水消毒法有效消毒深度可达 30 cm, 消毒效果好、设备简单, 在日本正在走向实用, 对我国也有可借鉴之处, 但是日本土壤热水消毒用热水锅炉

均为燃油锅炉, 不适合我国国情, 所以, 在我国有待开发燃煤热水锅炉及相应土壤消毒设备。应将土壤热水消毒法和太阳能加热土壤消毒法有机地结合起来, 克服土壤太阳能加热消毒受天气影响和土壤底层消毒不彻底的缺点, 同时利用太阳辐射能降低土壤消毒的耗能量。

参 考 文 献

- 1 高桥俊巳. これからの土壤消毒[M]. 东京: 诚文堂新光社, 2006
- 2 池谷保绪. ハウス土壤の蒸气消毒について[M]. 静岡: 丸文製造所, 1968
- 3 西和文. 热水土壤消毒技术マニュアル[M]. 东京: 社团法人日本施設園芸协会, 2003
- 4 西和文. 热水土壤消毒技术の最先端[J]. 野菜茶叶研究所ニュース, 2004(10): 3