

文章编号: 1000-324X(2008)02-0337-04

## 硅质海绵骨针的结构及力学性能

乔 莉<sup>1</sup>, 冯庆玲<sup>1</sup>, 王晓红<sup>2</sup>, 王毅民<sup>2</sup>

(1. 清华大学 先进材料教育部重点实验室, 材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘 要:** 研究了我国渤海海域发现的一种硅质海绵骨针的结构和力学性能。结果表明, 这种海绵骨针具有复杂的四级结构: 第一级是纳米硅球; 第二级是二氧化硅层内的亚层结构, 第三级是单层二氧化硅层; 第四级是二氧化硅-有机基质复合的同心圆结构。这种骨针的弯曲强度为 394.34GPa, 弯曲模量随生长环带由中心向外逐渐增大; 截面硬度为 2.933GPa, 截面杨氏模量为 33.308GPa。

**关 键 词:** 海绵骨针; 二氧化硅; 分级结构; 力学性能

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

## Structure and Mechanical Properties of Silica Sponge Spicule

QIAO Li<sup>1</sup>, FENG Qing-Ling<sup>1</sup>, WANG Xiao-Hong<sup>2</sup>, WANG Yi-Min<sup>2</sup>

(1. Key Labrotory for Advanced Materials of Ministry of Edulcation, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The structure and mechanical properties of silica sponge spicule found in China Bo-hai were studied. The results show that this spicule has the complex hiberarchy: the first tier is nano silica particles; the second tier is the sub-rounds within one silica round; the third tier is silica rounds composed of several parallel sub-rounds; the fourth tier is homocentric round structure with alternant deposition of silica and organic matrix. The flexural strength of this spicule is 394.34GPa, the flexural modulus increases with the growth direction of rounds. The cross-sectional hardness is 2.933GPa, and the cross-sectional Yang's modulus can reach 33.308GPa.

**Key words:** sponge spicule; silicon dioxide; hiberarchy; mechanical properties

## 1 引言

生物体内都含有生物矿化硅, 它是生物体内仅次于碳酸钙的矿物质, 是很多生物体的骨架结构材料, 甚至还参与主要的新陈代谢过程<sup>[1-3]</sup>。人们在 20 世纪初期就发现了海绵中的针状骨针是硅质体, 主要用于支撑身体和抵御外侵。在这种骨针中, 硅质重量约占海绵骨针的 75%。每个骨针都有一个轴心蛋白, 它是诱导硅质体形成的关键成分<sup>[4-6]</sup>。外围的硅质体的截面是同心圆结构, 每层之间含有极其微量的有机成分。

近年来, 美国贝尔实验室的 Aizenberg 博士发表多篇报道介绍了一种名叫“维纳斯花篮”的海绵骨针, 这种海绵骨针具有复杂的七级结构, 并具有良好的光学特性, 是一种性能优良的天然光纤<sup>[7-9]</sup>。然而, 由于“维纳斯花篮”具有复杂的分级结构, 几十根骨针错综复杂地编织在一起, 无法得到完整的单根骨针进行光学、力学测试。早年在我国海域就发现了类似产物, 一束(约 20 根)类似“玻璃光纤”状、具有光导特性的物体: 硅质体, 单根长度约 70cm,  $\phi 0.3 \sim 0.5$ mm。这种生物骨针没有“维纳斯

收稿日期: 2007-03-27, 收到修改稿日期: 2007-05-15

基金项目: 国家自然科学基金(50402023); 国家重点基础研究“973 计划”(2007CB815600)

作者简介: 乔 莉(1981-), 女, 博士研究生。通讯联系人: 冯庆玲。E-mail: biomater@mail.tsinghua.edu.cn

花篮”那样复杂的结构,跟人造光纤更为相似. 本工作运用扫描电镜、透射电镜、电子万能试验机和纳米压痕技术,对我国这种硅质海绵骨针进行了微观结构和力学性能的分析,并得到了这种骨针的四级结构和层状结构特有的力学特性.

## 2 实验材料及方法

海绵二氧化硅骨针取自 1986 年我国渤海海域的打捞产物,密封干燥保存至今. 本研究在 JEOL1530 扫描电镜和 JEOL2011 透射电镜上观察二氧化硅的微观形貌. 扫描样品分别为骨针的自然断面、抛光截面以及次氯酸  $\text{HClO}$  腐蚀后截面; 将骨针在玛瑙研钵中研磨后打捞在铜网上,用于透射电镜观察. 在 WDW 电子万能试验机上进行弯曲实验,试验采用三点弯曲法,试样形状为圆柱体,直径  $3.1\text{mm}$ ,跨距  $20\text{mm}$ ,横梁速度  $0.2\text{mm/min}$ . 从骨针圆心向外的直线上选取 5 个点,每个点间隔  $100\mu\text{m}$ ,测试深度为  $1500\text{nm}$ ,在纳米压痕测试仪上进行纳米硬度测试.

## 3 结果和讨论

### 3.2.1 形貌与结构

图 1 为硅质海绵骨针的 SEM 照片. 其中图 1(a) 是骨针被次氯酸腐蚀后的整体形貌图,由于存放时间长,轴心蛋白已经分解,可以从中空的洞中看出轴心蛋白的直径约为  $4\sim 5\mu\text{m}$ ,周围由一层较厚的硅层包裹. 图 1(b) 是骨针的抛光截面图,显示了骨针

是由同心的二氧化硅层构成,硅层均匀且等厚,平均厚度约为  $2\mu\text{m}$ . 在单层二氧化硅中,发现了更细微的硅层,如图 1(d) 所示,这些亚层厚度均匀,十几个紧密排列的亚层构成一个二氧化硅层. 用次氯酸钠腐蚀骨针后,发现在截面上有许多二氧化硅小球,以及小球被腐蚀掉留下的坑,如图 1(e). 结合参考文献,说明骨针是由更细小的硅质小球构成. 将研磨分散的骨针粉末打捞在铜网上在透射电镜下观察,发现很多球状和类球状的颗粒,直径为  $30\sim 40\text{nm}$ ,如图 2 所示. 高分辨透射电镜下可以看到这些二氧化硅分子的排列是没有规则的,即为无定型二氧化硅. 由此,实验给出了这种二氧化硅骨针的四级结构:第一级是纳米二氧化硅小球;第二级是单层中的亚层,这些细层之间结合的非常紧密;第三级是二氧化硅单层,是组成同心圆结构的基本单元;第四级是同心圆结构,相邻的硅质层中填充着有机基质. 硅质骨针的分级结构如图 3 所示.

分级结构和纳米结构是生物材料的显著特点,如象牙、珍珠、硅藻等都具有复杂的结构. 骨针也不例外,海绵骨针的复杂多级结构是由其生长方式决定的. 溶液中的硅是以正硅酸单体的形式存在  $-\text{Si}(\text{OH})_4$ ,四个羟基基团与硅原子配位,形成正四面体结构. 一旦超过浓度,它就会发生自发的聚合反应,聚合成稳定的达到临界尺寸的晶核,晶核生长成球形颗粒,粒子聚合形成链状结构,并在有机大分子的调控下形成其他结构形态. 硅酸的聚合是以分子之间交联最终导致尺寸的增长. 所以硅酸聚合的最终产物无法用分子式来表达. 这些聚合物在

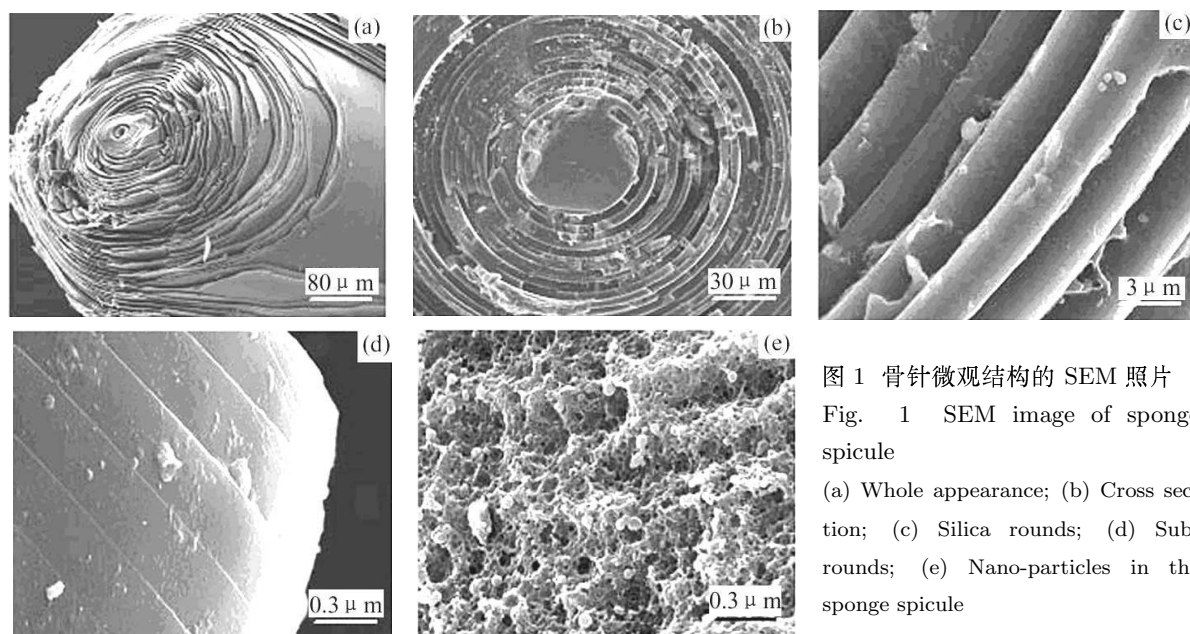


图 1 骨针微观结构的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of sponge spicule

(a) Whole appearance; (b) Cross section; (c) Silica rounds; (d) Sub-rounds; (e) Nano-particles in the sponge spicule

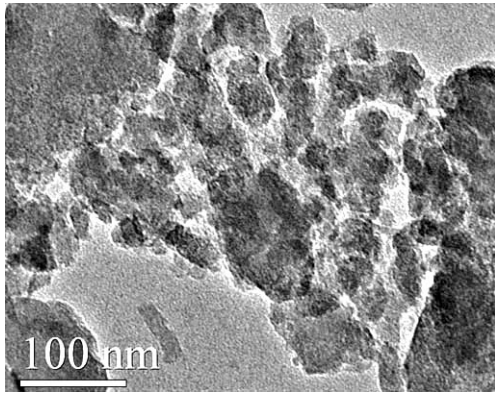


图 2 骨针中纳米硅球的透射电镜照片

Fig. 2 TEM image of nano-particles in the sponge spicule

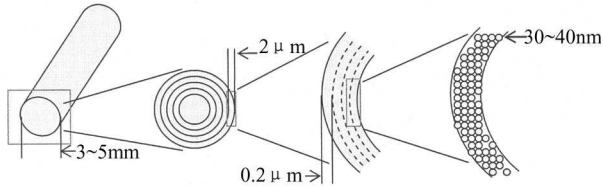


图 3 海绵骨针分级结构示意图

Fig. 3 Sketch of hierarchy of sponge spicule

蛋白质的调控下按照一定的方式组装起来, 硅酸聚合物的沉积就像树的年轮一样, 随着时间的增长, 一层层地沉积在外表面, 形成多层同心圆的结构. 缓慢和不同尺度的沉积方式可以使材料更加均匀致密, 以适应其结构支撑的功能要求.

### 3.2 力学性能

图 4 给出了骨针的三点弯曲强度实验结果. 从曲线中可以得到最大压力为 229.5N, 挠度 3.1mm. 根据公式 (1):

$$\sigma_{\text{flexure}} = \frac{8P_{\text{max}}L}{\pi d^3} \quad (1)$$

式中  $\sigma_{\text{flexure}}$  为弯曲强度,  $P_{\text{max}}$  为最大载荷值,  $d$  为试样直径,  $L$  为试样的有效长度 (即两支点之间的距离). 可以得到整个骨针的弯曲强度为 392.34MPa. 上升曲线中有两个小峰, 如图 4 中插图所示, 可以将弯曲过程分为三个线性变化过程. 实验当中, 骨针的断裂从外部到轴心. 所以线性 a 对应的是骨针外围的弯曲模量, b 对应的是内部的弯曲模量, c 对应的是轴心的弯曲模量. 根据公式 (2):

$$E_{\text{flexure}} = \frac{4\Delta PL}{2\pi d^4 \Delta w} \quad (2)$$

式中  $\Delta P$  为对应于线性加载段上的载荷差值,  $\Delta w$  为对应于线性加载段压力的中心位移差值. 可以得到各个部分在不同断裂时期的弯曲模量, 从外向内, 三段弯曲模量分别为 54.9、50.9、49.6MPa.

由此可以看出, 骨针的柔性从外向内逐渐变小. 这是典型的层状材料的断裂方式, 这样的分段断裂, 可以达到保护整体的作用. 在一层断裂后, 不至于整个结构被破坏. 但是象骨针这样由上百个单层组成的层状材料, 在人类制造领域还是不多见的.

利用纳米压痕技术, 测定了骨针抛光截面的力学性能. 从骨针中心到外围等间隔取 5 个点. 图 5(a) 为五个点的平均硬度随压头深度的变化, 平均硬度为 2.933GPa. 图 5(b) 为五个点的平均杨氏模量随压头深度的变化, 平均杨氏模量为 33.308GPa. 可以看出, 随着压头的深入, 骨针的硬度和杨氏模

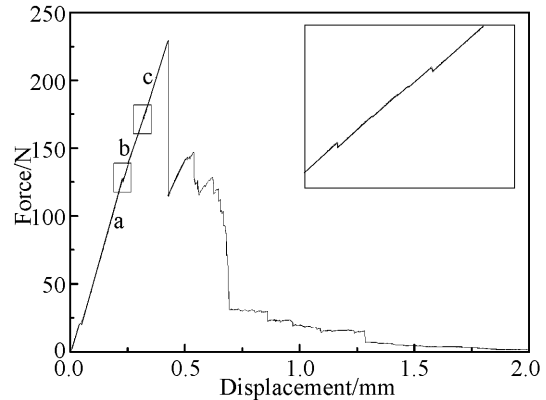


图 4 骨针的位移 - 压力曲线

Fig. 4 Displacement-force curve of sponge spicule

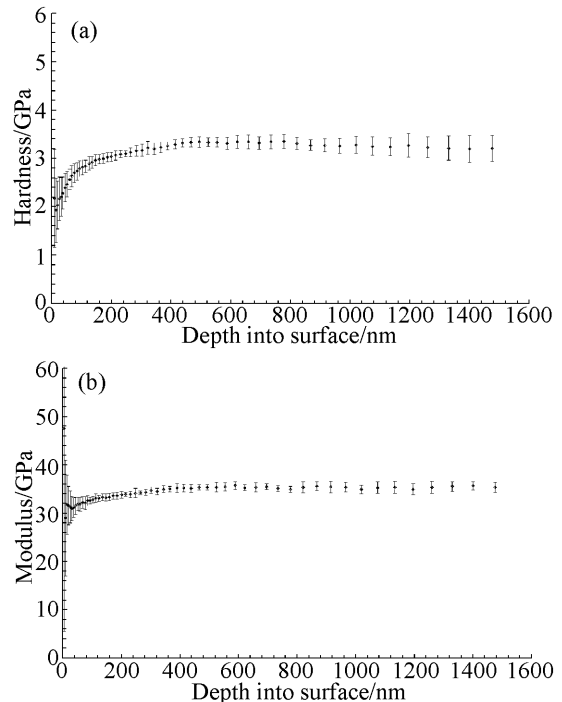


图 5 骨针的纳米压痕测试

Fig. 5 Nano-indentation on the cross section of sponge spicule

(a) Hardness curve; (b) Yang's modulus curve

量没有明显的变化,说明骨针的质地均匀.

Aizenberg 认为,深海海绵骨针具有很好的光导纤维特性,这与商用电信纤维相似,只是这些骨针是在正常的环境条件下形成的,同人类的光纤电缆相比拥有一些技术优势.人造光纤除了要具有良好的光学传输性能外,还需要良好的力学性能,尤其是在某些场合,需要严格的弯曲半径.这样对光纤在改善其弯曲柔韧性上是一种挑战,尤其是当光纤在温度,光照,潮湿等不利条件下,会发生变硬变脆的现象.生物材料具有特殊的多尺度自组装多级结构,因而具有特殊的力学性能.虽然海绵的二氧化硅骨针的力学性能并没有达到人造光纤的水平,但是它在生物的调控作用下可以更好地抵抗环境的腐蚀,其间的有机基质可以作为粘结剂,使得层与层之间的结合相对紧密.另一方面,硅质层之间的相互独立,可以实现分步断裂,从而达到保护材料的目的.

#### 4 结论

实验对于我国海域的硅质骨针进行了微结构和力学性能的研究,得到如下结论:

1. 硅质骨针具有复杂的四级结构,第一级是纳米硅球;第二级是二氧化硅层内的亚层结构,第三级是单层二氧化硅层;第四级是二氧化硅-有机基质复合的同心圆结构.

2. 骨针的弯曲强度为 394.34GPa,弯曲模量随生长环带由中心向外逐渐增大,弯曲断裂为典型的层状断裂;截面硬度为 2.933GPa,截面杨氏模量为 33.308GPa.

#### 参考文献

- [1] 王荔军,王运华,等. 自然科学进展, 2002, **12** (6): 561-565.
- [2] 王荔军,郭中满. 化学进展, 1999, **11** (2): 119-128.
- [3] Epstein E. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1994, **91**: 11-17.
- [4] Katz A, Davis M E. *Nature*, 2000, **403** (6767): 286-289.
- [5] Cha J N, Stucky G D, et al. *Nature*, 2000, **403** (20): 289-291.
- [6] Perry C C, Tucker T K. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2000, **5** (5): 537-550.
- [7] Aizenberg J, et al. *Nature*, 2003, **424** (21): 899-900.
- [8] Aizenberg J, Sunder V C, Yablon A D, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2004, **101** (10): 3358-3363.
- [9] Aizenberg J, Weaver J C, Thanawala M S, et al. *Science*, 2005, **309** (5732): 275-278.