

鹿茸矿化胶原纤维迂回绕孔结构及仿生研究

陈 斌, 李 淼, 聂书严, 江智平

(重庆大学, 重庆 400044)

摘 要: 扫描电镜观察显示鹿茸皮质层是一种由矿化胶原纤维和胶原蛋白基体组成的层状天然生物陶瓷复合材料。观察也发现在鹿茸皮质层中存在许多微孔洞, 而起增强作用的羟基磷灰石纤维是迂回地环绕这些孔洞, 构成一种矿化胶原纤维迂回绕孔结构。基于观察的结果, 建立纤维迂回绕孔结构和纤维非迂回绕孔结构复合材料细观分析模型, 分析比较了纤维迂回绕孔结构和纤维非迂回绕孔结构的断裂强度。结果表明, 纤维迂回绕孔结构的断裂强度明显大于纤维非迂回绕孔结构的断裂强度。基于实验和分析的结果, 用碳纤维和环氧树脂进行了仿生纤维迂回绕孔结构复合材料的制备, 并对得到的纤维迂回绕孔结构复合材料与纤维非迂回绕孔结构复合材料进行了断裂强度的比较测试。结果显示, 纤维迂回绕孔结构复合材料的断裂强度明显大于纤维非迂回绕孔结构复合材料的断裂强度。

关键词: 鹿茸; 纤维迂回绕孔结构; 断裂强度; 模型分析; 仿生制备

中图分类号: TB332; TB39

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-457-05

鹿茸是长在鹿头部上的硬骨性材料, 是鹿攻击和防卫的武器。经过若干世纪的选择进化, 鹿茸具有高的强度、刚度、断裂韧性及抗冲击等优良力学性能^[1-4]。鹿茸优良的力学性能与其内部优化的多级微纳米结构密切相关。对鹿茸优化的多级微纳米结构与其优良力学性能关系的研究, 对发展具有优良力学性能、特别是优良抗冲击力学性能的人工合成复合材料具有重要意义。

研究表明, 鹿茸是一种由茸皮组织和茸骨组织组成的天然生物复合材料^[1-3]。具有较高韧性的茸皮组织包覆在鹿茸的表面, 而位于鹿茸内部的茸骨组织提供了鹿茸主要的强度、刚度和韧性。茸骨组织主要由有机胶原质 (I 型胶原) 和无机矿物相 (碳酸羟基磷灰石) 组成。研究已经表明存在两种形式的茸骨组织: 一种是分布在鹿茸心部、组织结构疏松的松质骨组织, 另一种是分布在鹿茸外部、组织结构紧密的皮质骨组织^[3,4]。研究也表明, 鹿茸外部的皮质骨中的矿物成分含量明显高于其松质骨, 且由于皮质骨组织结构更紧密, 使得皮质骨的强度和刚度明显高于鹿茸心部的松质骨, 成为鹿茸的主要承载材料, 而组织结构疏松的松质骨主要起吸收冲击能量的作用^[4,5]。研究还表明, 在鹿茸皮质骨中, 定型的纳米尺度的无机矿物质 (主要为羟基磷灰石) 与胶原蛋白紧密结合, 组成矿化胶原纤维, 它们埋设在无定型胶原蛋白基体中。这样的

纤维-基体结构使鹿茸皮质层具有相当高的强度、刚度和断裂韧性^[4-6]。由于鹿茸由比例较大的无机羟基磷灰石和比例较小的有机胶原质复合而成, 因此鹿茸可以视为一种纤维增强的天然陶瓷复合材料^[7,8]。

近年来, 许多研究者研究了鹿茸的内部微纳米结构及其宏观力学行为, 取得了许多研究成果。郭彩玉等^[6]将梅花鹿的鹿茸从其根部到根部分为 4 段, 在进行脱钙和脱水处理后, 在光学显微镜及扫描电镜下观察了其茸皮组织和茸骨组织, 发现其在不同的部位具有不同的组织学特征。Fei 等^[7]在鹿茸断裂面观察到大量矿化胶原纤维被拔出, 他们采用原子力显微技术, 通过从胶原蛋白基体中拔出单根矿化胶原纤维, 研究了矿化胶原纤维与基体之间纳米界面的力学性能。Currey 等^[8]研究了鹿茸矿化胶原纤维组织对鹿茸强度、断裂、蠕变及硬度的影响, 得到鹿茸弹性模量和强度随其矿物质含量的增加而增加, 而断裂韧性随矿物质含量的增加而降低的结论。Kitchener^[9]研究了几种典型鹿角, 他发现梅花鹿和豚鹿鹿角的强度高于低碳钢, 而鹿角特有的结构形态使其能很好地抵抗变形。Rajaram 和 Ramanathan^[10]的实验研究表明梅花鹿鹿茸的断裂强度为 188 MPa, 断裂功为 13.5 kJ m⁻²。他们在实验中也观察到鹿茸断裂表面的骨单元分层, 但在牛科动物股骨的断裂中, 整个骨单元是被完整地拔出^[10]。

收稿日期: 2017-07-18

基金项目: 国家自然科学基金 (11272367)

作者简介: 陈 斌, 男, 1956 年生, 教授, 博导, 重庆大学煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆大学航空航天学院, 重庆 400044, E-mail: bchen@cqu.edu.cn

本实验以中国东北梅花鹿鹿茸的皮质骨为研究对象，利用扫描电镜对其多尺度微纳米结构进行了实验观察，发现其具有层状结构特征，也发现其中存在一种矿化胶原纤维迂回绕孔结构。进而通过建立纤维迂回绕孔结构和纤维非迂回绕孔结构复合材料细观分析模型，比较分析了它们的断裂强度，最后进行了仿生制备和实验验证研究。

1 观察实验

首先利用扫描电镜在不同尺度下观察鹿茸皮质骨的微纳米结构。选用的鹿茸是中国东北成年梅花鹿的鹿茸。扫描电镜试样的准备方法和步骤是：(1) 首先将鹿茸表面清洗干净，然后放入烘箱内干燥脱水。(2) 根据需要观察的鹿茸皮质骨位置，对鹿茸进行纵向和横向的剖切，得到长、宽尺寸约为 5 mm 的试样。(3) 用电镜专用导电胶将试样固定在电镜专用的铝制小型试样台上，用离子溅射仪在其表面喷涂一层约 10 nm 厚的金钼涂层。试样喷金处理后，用 TESCAN VEGA II 型扫描电子显微镜对试样进行实验观察。放大倍数从 20 倍到 11000 倍。

扫描电镜观察显示，鹿茸皮质骨具有多尺度微纳米结构特征。首先，纳米尺度的矿化胶原纤维构成厚度在纳米尺度的纤维片^[7,11,12]，进而这些纤维片构成平行于表面的纤维层，观察表明，不同位置的纤维层的厚度是变化的，它们构成一种非均匀的矿化胶原纤维层状结构（图 1）。鹿茸的矿化胶原纤维平行于鹿茸表面的层状结构，能够发挥矿化胶原纤维的最大承载能力。进一步对鹿茸皮质骨的纤维增强结构进行仔细观察，发现其中存在许多生物微孔洞，这些微孔洞被鹿茸用来放置传输各种营养物质的“极管”和感知外界环境变化的“感觉毛”。对孔洞附近的矿化胶原纤维进行仔细观察，发现孔洞附近的矿化胶原纤维是迂回地绕过孔洞，从而形成一种矿化胶原纤维迂回绕孔结构（图 2）。

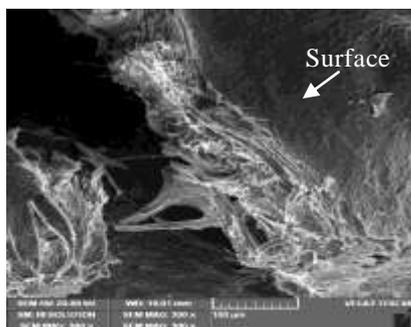


图 1 平行于表面的矿化胶原纤维层
Fig.1 Mineral-fiber layers parallel to surface

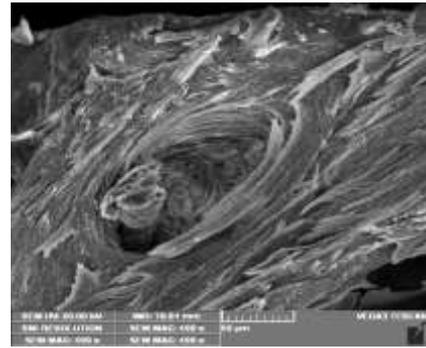


图 2 矿化纤维迂回地绕过孔洞
Fig.2 Mineral fibers circuitously rounding hole

2 模型分析与比较

实验观察表明鹿茸皮质骨中存在许多用于生物功能的微孔洞，在这些微孔洞附近的矿化胶原纤维是迂回地绕过孔洞，从而构成一种矿化纤维迂回绕孔结构。对比人类的复合材料或结构在需要孔洞时（如结构的螺钉连接或电气的网络布线），常采用钻孔和冲孔的机械加工方式，得到钻孔或冲孔孔洞结构（纤维非迂回绕孔结构）。在钻孔或冲孔加工过程中，复合材料或结构中的纤维被破坏，使得孔洞附近的强度大为降低，孔洞及其附近成为整个复合材料或结构断裂破坏最可能发生的位置。而纤维迂回绕孔结构有可能增加孔洞附近的强度，从而可能避免复合材料或结构在孔洞附近破坏的可能性。本研究将建立纤维迂回绕孔和纤维非迂回绕孔结构复合材料细观分析模型，分析和比较这 2 种复合材料细观分析模型的断裂强度，以揭示生物陶瓷复合材料鹿茸皮质骨在其孔洞处采用纤维迂回绕孔结构导致的复合材料断裂强度的提高。

图 3 为纤维非迂回绕孔结构的复合材料细观分析模型（类似于人类钻孔复合材料的内部结构），其中包含 n 根均匀排布的纤维，纤维直径为 d 。细观模型的宽度尺寸为 a ，高度为 h ，模型中包含一个直径为 D 的圆孔，在孔洞附近的直纤维没有因为孔洞而改变方向，因此在孔洞处中断。假设一对拉伸载荷沿纤维方向作用在细观模型上，该模型断裂时的最大载荷为：

$$P_d = (a - D) \left[\frac{\pi d^2 n}{4a} \sigma_f + \left(h - \frac{\pi d^2 n}{4a} \right) \sigma_m \right] \quad (1)$$

式中， σ_f 和 σ_m 分别为纤维和基体的断裂强度，由此可得纤维非迂回绕孔结构复合材料细观分析模型的断裂强度为：

$$\sigma_d = \frac{P_d}{(a - D)h} \quad (2)$$

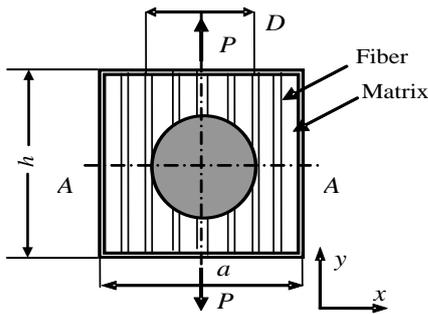


图 3 非纤维迂回复合材料模型

Fig.3 Composite model with non-circuitous fibers

图 4 为纤维迂回绕孔结构复合材料细观分析模型。在细观分析模型的中心也有一个直径为 D 的圆孔，但在孔洞附近的纤维在遇到孔洞时，是迂回的绕过孔洞。也设一对拉伸载荷沿纤维方向作用在此复合材料细观分析模型上，此时复合材料细观模型的最大断裂载荷可表示为：

$$P_r = \frac{\pi d^2 n}{4} \sigma_f + [(a - D)h - \frac{\pi d^2 n}{4}] \sigma_m \quad (3)$$

而纤维迂回绕孔结构复合材料细观分析模型的断裂强度为：

$$\sigma_r = \frac{P_r}{(a - D)h} \quad (4)$$

为了认识复合材料纤维迂回绕孔结构相对于复合材料纤维非迂回绕孔结构的优势，定义一个复合材料断裂强度比：

$$R = \sigma_r / \sigma_d \quad (5)$$

结合式 (1) ~ (5)，得到：

$$R = \frac{a[\frac{\pi d^2 n \sigma_f}{4} + (a - D)h \sigma_m - \frac{\pi d^2 n \sigma_m}{4}]}{(a - D)[\frac{\pi d^2 n \sigma_f}{4} + ah \sigma_m - \frac{\pi d^2 n \sigma_m}{4}]} \quad (6)$$

图 5 为不同宽度下复合材料断裂强度比与孔洞尺寸的关系。从图 5 可知断裂强度比均大于 1，它表明纤维迂回绕孔结构复合材料的断裂强度大于非迂回绕

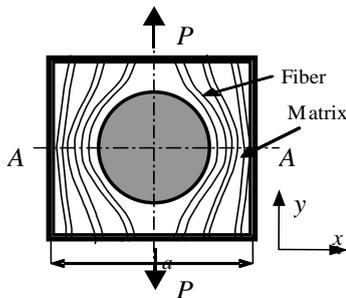


图 4 纤维迂回复合材料模型

Fig.4 Composite model with circuitous fibers

孔结构复合材料的断裂强度。从图 5 也可以看出，在复合材料宽度尺寸一定条件下，孔洞尺寸越大，复合材料的强度比越大，即纤维迂回绕孔结构复合材料的强度比纤维非迂回绕孔结构复合材料的强度增加越多。反之，在孔洞尺寸一定情况下，复合材料宽度尺寸越小，则复合材料强度比越大，即纤维迂回绕孔结构复合材料的强度比纤维非迂回绕孔结构复合材料的强度增加越多。换句话说，若孔洞与宽度的尺寸比越大，纤维迂回绕孔结构复合材料的增强效果越明显。图 6 显示了在不同的纤维断裂强度条件下，复合材料极限强度比与孔洞尺寸的关系。从图 6 可以看出，纤维断裂强度越大，纤维迂回绕孔结构的断裂强度比越大。它意味着纤维迂回绕孔结构复合材料的断裂强度比纤维非迂回绕孔结构复合材料的断裂强度增加越多。这些关于纤维迂回绕孔结构复合材料的结构尺寸和纤维强度等的参数分析结果对包含孔洞的复合材料设计具有指导意义。

3 仿生复合材料的制备和比较测试

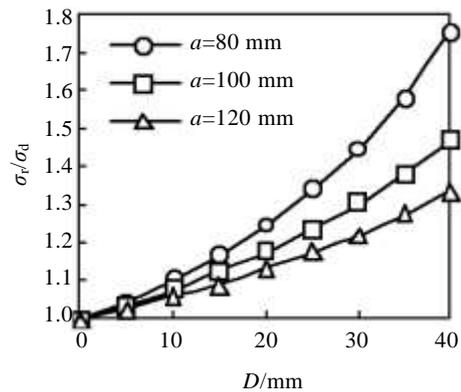


图 5 不同宽度下强度比与孔洞尺寸的关系

Fig.5 Ratio of strengths vs hole sizes under different widths

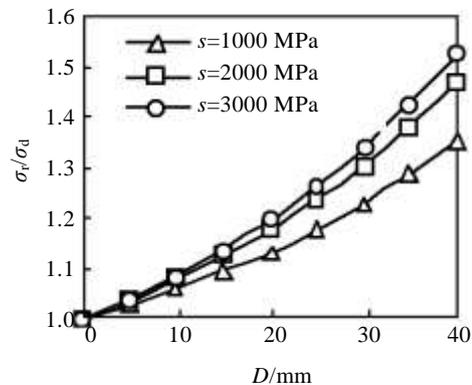


图 6 不同纤维断裂强度下强度比与孔洞尺寸的关系

Fig.6 Ratio of strengths vs hole size under different fiber strength

实验观察表明, 鹿茸皮质骨天然陶瓷复合材料中孔洞附近的矿化胶原纤维是一种迂回绕孔结构。而复合材料模型分析的结果表明, 纤维迂回绕孔结构复合材料的断裂强度明显高于纤维非迂回绕孔结构复合材料的断裂强度。为证实此推断, 并探索纤维迂回绕孔结构复合材料制备方法, 进行了仿生纤维迂回绕孔和纤维非迂回绕孔结构复合材料的制备, 并对制备的仿生纤维迂回绕孔结构复合材料与纤维非迂回绕孔结构复合材料的断裂强度进行了比较测试。

首先用 T-300 高强碳纤维和 E44 环氧树脂制备了纤维迂回绕孔和纤维非迂回绕孔两种复合材料。固化剂采用乙二胺。树脂与固化剂的质量配比为 100:15。采用一套专用模具来制备仿生纤维迂回绕孔结构复合材料。该模具由上、下两块模板组成。在上、下模板的中间对应位置加工出直径为 4、6、8 mm 的通孔, 并配做与这些孔洞尺寸相同的圆柱形销钉。然后将销钉预置于下模板的通孔中。仿生纤维迂回绕孔结构复合材料的制造过程是: (1) 对模具与复合材料可能接触的部分涂抹脱模膏。(2) 将制备的碳纤维织物裁剪成合适尺寸后, 浸润环氧树脂。(3) 在半晾干状态下将浸润树脂的纤维织物在下模具板上进行纤维铺层, 铺层时让纤维织物中的纤维绕过下模具板中的圆柱销钉。(4) 铺设完各层纤维织物后, 合上模具板(注意让销钉准确插入上模具板通孔中)。(5) 将模具及其中的复合材料放入 H-63 平板热压机中, 对复合材料进行热压固化。固化温度、压力和时间分别为 120 °C、10 MPa 和 8 h。(6) 复合材料热压固化成形后, 就得到了纤维迂回绕孔结构复合材料。纤维非迂回绕孔结构复合材料的制备是按照常规复合材料的钻孔加工方法: (1) 将纤维织物逐片浸润树脂, 制得复合材料预浸料。(2) 在预浸料初步晾干情况下, 将其在普通平板模具中进行纤维铺层。(3) 纤维铺层在热压机中热压固化成型。(4) 对复合材料钻孔加工, 便得到用于比较研究的纤维非迂回绕孔复合材料。将得到的纤维迂回绕孔结构复合材料及纤维非迂回绕孔结构复合材料加工成复合材料测试试件, 然后在 INSTRON1340 试验机上测试其最大断裂载荷, 得到试件最大断裂载荷后, 用式 (7) 计算试件的断裂强度:

$$\sigma = \frac{P_{\max}}{ah} \quad (7)$$

式中, P_{\max} 为试件断裂载荷, a 和 h 分别为试件宽度和高度。两种复合材料的断裂强度的试验结果见表 1。从表 1 可以看出, 纤维迂回绕孔结构复合材料的断裂强度明显大于纤维非迂回绕孔结构复合材料的断裂强度。从表 1 还可以看出, 复合材料的断裂强度比随孔洞

表 1 拉伸试验结果

Table 1 Results of tensile test

Hole diameter /mm	Strength of specimen with non-circuitous fibers/MPa	Strength of specimen with circuitous fibers /MPa	Strength rate
4	358.4	465.3	1.30
6	285.6	410.5	1.44
8	225.8	367.6	1.63

的直径增加而增加, 这证实了前文的复合材料模型分析的结果。

4 结 论

1) 鹿茸皮质骨具有多尺度结构特征, 纳米尺度的矿化胶原纤维构成纤维片, 进而纤维片构成平行于鹿茸表面的纤维层, 这种微纳米矿化胶原纤维层状结构能够发挥微纳米矿化胶原纤维的最大承载能力。

2) 鹿茸皮质层中存在许多用于生物功能的微孔洞, 在这些微孔洞附近, 矿化纤维是没有中断地迂回绕过孔洞, 从而构成一种纤维迂回绕孔结构。

3) 模型分析表明, 纤维迂回绕孔结构复合材料的断裂强度明显大于纤维非迂回绕孔结构复合材料的断裂强度。复合材料孔洞与宽度的尺寸比越大, 纤维迂回绕孔结构复合材料与纤维非迂回绕孔结构复合材料断裂强度的差值越大, 即纤维迂回绕孔结构复合材料增强效果越明显。

4) 用碳纤维/环氧树脂制备的仿生纤维迂回绕孔结构复合材料的断裂强度明显大于纤维非迂回绕孔结构复合材料的断裂强度。

参考文献 References

[1] Launey M E, Chen P Y, McKittrick J *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6: 1505

[2] Chen P Y, Stokes A G, McKittrick J. *Acta Biomaterialia* [J], 2009, 5: 693

[3] Abdel A A, Maligno A R, Silberschmidt V. *Computational Materials Science* [J], 2012, 52: 128

[4] Raeisi A, Arshi A R, Eslami M R *et al.* *Journal of Biomechanics*[J], 2007, 40: 2788

[5] Rho J, Kuhn L, Zioupos P. *Medical Engineering & Physics* [J], 1998, 20: 92

[6] Guo Caiyu(郭彩玉), Xu Li(徐力), Niu Zhiduo(牛志多) *et al.* *Special Wild Economic Animal and Plant Research* (特产研究)[J], 1996, 3: 18

[7] Fei H, Gupta H S, Barber A H. *Journal of the Royal Society*

- Interface* [J], 2014, 11(92): 20 130 993
- [8] Currey J D, Landete T, Estevez J *et al.* *J Exp Biol* [J], 2009, 212: 3985
- [9] Kitchener A C. *Biomechanics in Animal Behaviour* [M]. Oxford: BIOS Scientific Publishers, 2000: 247
- [10] Rajaram A, Ramanathan N. *Calcif Tissue Int* [J], 1982, 34: 301
- [11] Blob R W, Snelgrove J M. *J Morphol* [J], 2006, 267: 1075
- [12] Blob R W, LaBarbera M. *Biol J Linn Soc*[J], 2001, 74: 113

Circuitously-rounding-hole Structure of Mineral-collagen Fibers of Antler and Its Biomimetic Research

Chen Bin, Li Miao, Nie Shuyan, Jiang Zhiping

(Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract: The cortical layer of antler was observed by SEM. Results show that it is a kind of nature bioceramic composite consisting of mineral-collagen fibers and collagen-protein matrix, and there are many micro-holes in the cortical layer and that the strengthening mineral-collagen fibers circuitously round these holes which compose a kind of the circuitously-rounding-hole structure of the mineral-collagen fibers. The analytical models of the composites, respective with the circuitously-rounding-hole and non-circuitously-rounding-hole structures of the fibers are built. The fracture strength of the composite model with the circuitously-rounding-hole structure is analyzed and compared with that of the composite model with the non-circuitously-rounding-hole structure. The results indicate that the fracture strength of the composite model with the circuitously-rounding-hole structure is remarkably larger than that of the composite model with the non-circuitously-rounding-hole structure. Based on the results of the experimental observations and model analyses, a kind of biomimetic composite laminate with the circuitously-rounding-hole structure is fabricated with carbon fibers and epoxy resin. The fracture strength of the composite with the circuitously-rounding-hole structure was tested and compared with that of the composite with the non-circuitously-rounding-hole structure. The testing results reveal that the fracture strength of the composite with the circuitously-rounding-hole structure is much larger than that of the composite with the non-circuitously-rounding-hole structure.

Key words: antler; circuitously-rounding-hole structure of fibers; fracture strength; model analysis; biomimetic fabrication

Corresponding author: Chen Bin, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, College of Aerospace Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, E-mail: bchen@cqu.edu.cn