

仿贻贝粘性高分子的应用进展

余露佳, 轩 钦, 赵 宁*, 徐 坚

(中国科学院化学研究所, 高分子物理与化学实验室, 北京 100190)

摘要:海洋贻贝类生物的足丝分泌蛋白几乎能够在所有基底材料上实现高强度、高韧性的粘附, 且不受水或者潮湿环境影响。这种环境友好、条件温和的高效生物粘附剂引起了研究人员的兴趣, 尤其在粘附机理和应用前景方面更是研究人员关注的重点。大量研究表明, 贻贝超强的粘附能力与其分泌的粘附蛋白中高含量的 3,4-二羟基苯丙氨酸(多巴, DOPA)单元相关。受贻贝粘附蛋白的启发, 人们研究发现, 多巴胺(DA)分子具有与之相似的官能团, 聚合后有相似分子结构, 使用聚多巴胺替代聚多巴, 可以在基体表面达到相似的粘附性能。本文简单介绍了仿贻贝粘性物质中的代表多巴胺自聚合形成聚多巴胺(PDA)与粘附机理, 并重点介绍了近年来 DOPA 衍生物在表面改性、催化、生物防污及生物医学领域的应用和前景。

关键词:贻贝粘附; 多巴胺; 仿生

引言

海洋贻贝生物在沿岸和近海地区是极常见的, 它们通常可以牢牢附着在海边岩石及船只各处。这种在潮湿环境下展现出的超强粘附能力引起了研究人员的广泛关注。

20 世纪, 人们开始对贻贝类生物的足丝粘附蛋白开始进行具体研究。借助分析仪器, 人们探知了贻贝足丝分泌粘液的主要成分, 进一步对其水解后的氨基酸片段进行统计分析发现, 在贻贝粘附蛋白水解后的氨基酸片段中, 有大量的 3,4-二羟基苯丙氨酸(多巴, DOPA)残基、赖氨酸残基以及羟基脯氨酸残基等结构^[1]。

Messersmith 等^[2]证实了 DOPA(见图 1)的优良粘附性源于其分子内儿茶酚基团的配位能力以及强共价键作用。含儿茶酚基团的多巴类衍生物同样具有与多巴相类似的强粘附性, 其中多巴胺(见图 1)便是典型的代表。

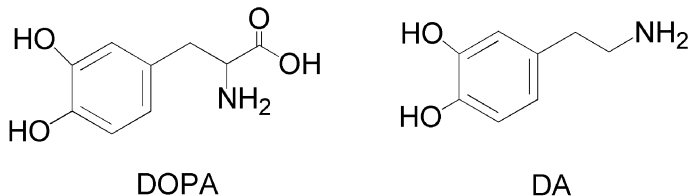


图 1 天然贻贝粘性物质多巴(DOPA)与仿贻贝粘性物质多巴胺(DA)的结构

Figure 1 The structural formula of mussel adhesive polymer DOPA amine acid and bio-mimic adhesive polymer DA

本文对仿贻贝粘性物质中的代表——多巴胺的自聚合与粘附机理进行了概述, 重点介绍了近年来仿贻贝粘性物质在高性能材料、催化、能源、生物防污及生物医学领域的应用和前景。

1 反应机理

1.1 多巴胺的聚合机理

多巴胺的聚合机理是复杂而尚无定论的, 学术界最主流的猜测大致有三种。一种是 Messersmith

等^[3]的想法,如图 2 所示,他们认为在 pH 值升高后,多巴胺借助碱性环境与氧气的作用,其儿茶酚基团将去质子化氧化成多巴胺醌。由于自身分子结构的不稳定性,多巴胺醌容易发生分子内环化,形成无色的中间体结构,该结构极易进一步发生氧化,形成粉红色的中间体。通过氧化重排,这种粉红色中间体会进一步生成不稳定的 5,6-二羟基吲哚中间体,继而发生分子间、分子内重排,交联形成深褐色的聚多巴胺涂层。

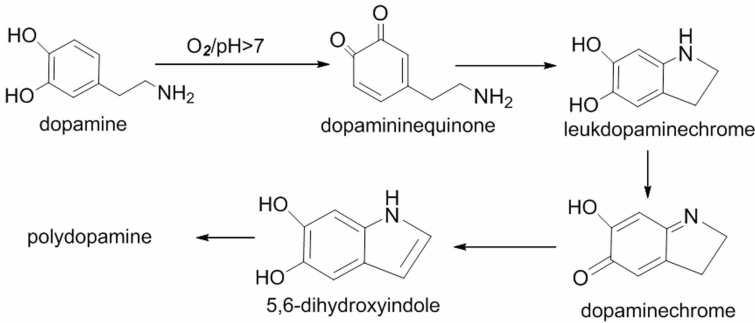


图 2 多巴胺的自聚合机理
Figure 2 The mechanism of dopamine polymerization

除此之外,Bielawski 等^[4]对此也进行了研究,他认为多巴胺在水溶液中的确可以发生氧化、环化等反应,生成 5,6-二羟基吲哚中间体,但并不会进一步发生交联。

2013 年,d’Ischia 等^[5]参考了黑色素模型,提出了另一系列多巴胺在水溶液中可能的反应途径。途径一:多巴胺先不发生环化反应,而是直接生成三聚体,再经过分子内环化形成 5,6-二羟基吲哚结构;途径二:与传统路线相近,先生成 5,6-二羟基吲哚中间体,进而聚合成低聚物,同时部分发生氧化断裂、产生吡咯羧酸结构;途径三:考虑到儿茶酚容易氧化为醌,由 5,6-二羟基吲哚进攻多巴醌等以形成混合结构的低聚物。

最近,Buehler 等^[6]利用算法对多巴胺及黑色素的结构进行了模拟从而分析出了多巴胺的反应途径。文章通多分析不同的多巴胺氧化产物的电子云密度、多巴胺参与反应的活性分析、反应途径以及反应的进攻方式等得出了图 3 中红色 3 号位碳原子在不同结构中电子云密度较低,未成对电子可能出现在该位置的可能性最低,即此处发生交联的可能性最低;5、6、8、9 四个橙色位原子自旋密度处于中等位置,但由于位阻较大难以接近;2、4、7 位三原子大部分情况下自旋密度处于最高态,此三处最易发生聚合反应,这与之前的研究结果也是相一致的。

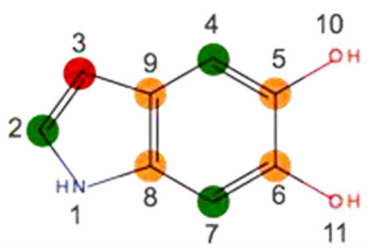


图 3 多巴胺反应中间体 5,6-二羟基吲哚结构图^[6]
Figure 3 The structural formula of the intermediate of dopamine polymerization^[6]

1.2 多巴胺的粘附机理

现有的研究对多巴胺的粘附机理来说可谓是众说纷纭,对于不同材质也各不相同,具体概括起来可以分为共价键结合与非共价键结合,较为常见的结合方式在图 4 中给出。对于表面有氨基或硫醇基的基底材料,多巴胺的粘附主要是通过迈克尔加成或碱性条件下的席夫反应,通过共价键相结合。而在中性

条件下,主要是依靠聚多巴胺的非共价作用,如金属键配位、螯合、氢键作用与 $\pi-\pi^*$ 键堆积来分散粘附在基底材料上的。在更多状态下,多巴胺与基底之间的作用则是以上几种作用相互叠加形成的。

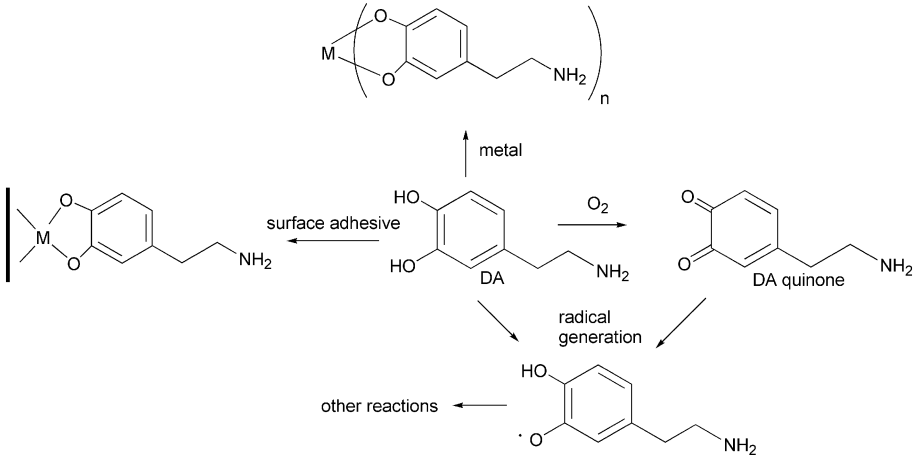


图 4 多巴胺粘附机理
Figure 4 The adhesive mechanism of DA

2 仿贻贝粘性高分子的应用

在过去十年里,聚多巴胺在材料、能源、催化、生物医用、生物防污等多领域都引起人们的极大兴趣,其独特的物理、化学性质,如多种表面的强吸附性、强吸光性、类半导体性质、自聚合作用为其广阔的潜在应用领域奠定了基础。近期研究表明^[7],聚多巴胺材料还具有和半导体类似的电子转移和光开关的特性。鉴于聚多巴胺的这些优异的理化性质,许多新型的聚多巴胺衍生复合材料被研发出来。

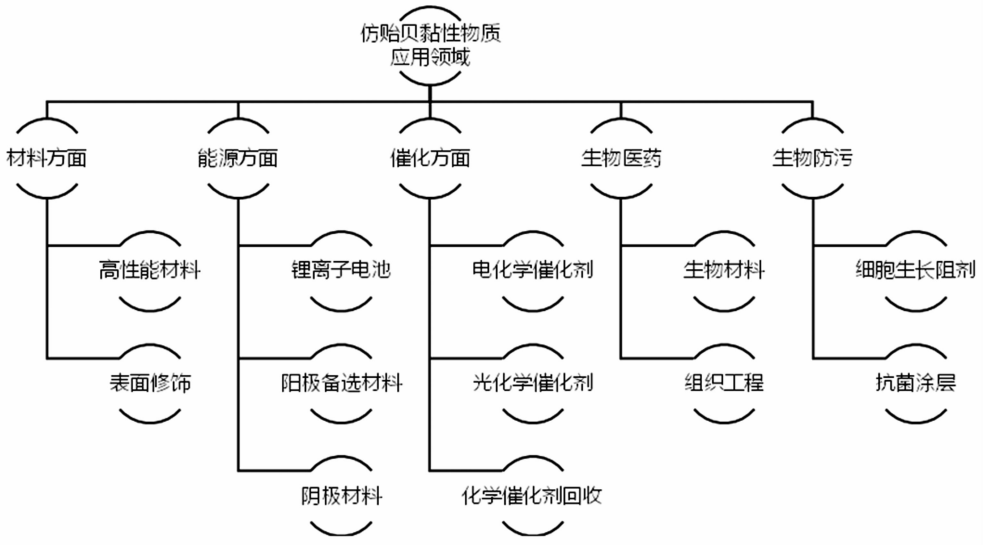


图 5 仿贻贝粘性物质应用领域结构图
Figure 5 The application fields of Dopa-like moieties

2.1 材料方面

2.1.1 高性能材料制备 在制备高性能材料上,仿贻贝粘性衍生物有着广阔的用武之地。

Long 等^[8]利用聚多巴胺(PDA),首先在各种基底上生长银颗粒,结合电解质溶液在室温下熔结银纳米粒子方法,从而得到了一种方阻达到 $1\Omega/\text{cm}^2$ 以下高导电银膜。Shen 等^[9]在六方氮化硼(h-BN)表面

修饰上一层 DPA,提高了分散性,改善了氮化硼复合膜的导热性能。Zhang 等^[10]先在粒子表面生长 PDA,然后还原银纳米粒子,制备类似荷叶多级结构,最后再接枝疏水的含氟烷烃,可以制备出接触角高达 170° 的超疏水颗粒。利用这种方法制备的磁性材料,可在水下自发聚集在油水界面,形成包裹的油滴。Zhang^[11]还利用 DA 可在多种基底上粘附以及聚多巴胺层具有亲水性质的特点,对具有微纳多级结构的表面进行修饰,可得到疏水有差异的图案化表面,此种方法不仅适用于弯曲材料表面也适用于柔韧性材料表面的修饰,可用以制备集水材料。

DA 能够自聚合为 PDA 的性质使其可用于合成球形模板。Lee 等^[12]发明了一种合成大小可控单分散 PDA 微球的办法。球径大小可通过调整多巴胺的浓度和去离子水与酒精的体积比来实现。这种 PDA 纳米颗粒可用做合成如 MnO_2 空壳、PDA- Fe_3O_4 和 PDA-Ag 核壳结构的纳米颗粒。最近,Shen 等^[13]报道了一种在室温下通过调整缓冲溶液中聚环氧乙烷-聚氧环丙烯-聚环氧乙烷(PEO-PPO-PE)的含量实现控制纳米粒子球径的办法。通过该方法制备的 100nm 以下的 PDA 壳可与金属离子螯合,煅烧后可获得金属氧化物的空壳。

多巴胺的廉价替代品儿茶酚类物质在碱性条件下既能通过共价键交联,也能参与配位,常被用于自修复材料的制备。参与金属配位的自修复材料仍待发展。2010 年,Holten-Andersen 等^[14]和 Harrington 等^[15]开创了贻贝仿生高分子的新领域。他们在丝足的角质结构中发现儿茶酚或者邻苯三酚和 Fe^{III} 的螯合键,合成了基于儿茶酚和金属配位化学的新型的贻贝仿生材料。

配位键因其动态可逆的特点,能在没有外界参与的条件下实现自修复。配位键在许多生物系统中起到至关重要的作用,不仅在金属蛋白的功能实现、储存、结构构成和催化性能实现中有重要作用,而且可参与许多生物组织,如骨骼、蜘蛛牙齿和贻贝足丝等的结构构建。儿茶酚- Fe^{III} 交联溶胶制备的主要难点是, Fe^{III} 在溶胶交联所需的 pH 条件下溶解性低,为了解决这一难题,Holten-Andersen 等^[16]提出了一种合成儿茶酚- Fe^{III} 交联溶胶的新方法,如图 6 所示。该方法有三个步骤:先将高分子二酚修饰的聚乙二醇(cPEG)在低 pH 下溶解,然后加入金属离子形成简单的配位键,最后再提高 pH 形成苯二酚或者邻苯三酚- Fe^{III} 的配位体系。作者还利用流变学实验证明了这种材料肉眼可见的自修复性能。这种 Fe^{III} -cPEG 凝胶被切断后,可在几分钟之内自修复。之后的科学研究发现,其它金属离子诸如 Al^{3+} 等都可用于制备自修复材料^[17]。

最近,Krogsgaard 等^[18]制备了一种含有儿茶酚类功能性聚合物(如 g-DOPA-polyallylamine 和 g-DOPA-chitosan)的凝胶,用温和的嫁接方法把含有胺的功能基团接枝到儿茶酚基团分子上。与中性的 cPEG 高分子相比,这种材料的阳离子环境使之具有更优秀的机械性能,胺类还能通过迈克尔加成和席夫碱类的反应引入更多的功能性基团。

2.1.2 表面修饰 除了制备高性能材料之外,仿贻贝黏性物质在已有材料的表面改性方面也有着至关重要的作用。目前,表面修饰技术并没有普遍规则,多依赖于基底的性质和修饰分子之间的关系。因此,发展一种温和普适且程序简单的表面修饰技术对现代化学、生物学、材料学有着深远的影响。

2007 年,Messersmith 等^[19]利用聚多巴胺修饰仿壁虎刚毛的纳米高分子表面,使原材料的粘附性能提高了 15 倍。Lee 等^[20]采用共溶多巴胺和功能分子的一步法制备了功能性聚多巴胺涂层,为界面性质的控制提供了一种普适方法。目前,通过化学反应、螯合作用等过程可在聚多巴胺涂层嫁接包括图 7 中所示的 DNA 等生物分子、PEG 等聚合物、羟磷灰石、贵金属纳米粒子、氧化石墨烯甚至功能活体细胞。

贻贝粘附仿生聚合物同样广泛应用于纳米粒子的表面改性。含有多个儿茶酚官能团的多齿配体聚合物可用于稳定纳米粒子,因其对铁离子的螯合能力,使之成为有效的磁性纳米粒子表面改性剂,可应用于生物医用磁性纳米材料改性。

此外,贻贝粘附仿生聚合物修饰纳米材料的改性方法对纳米材料的维度没有限制,选择合适的附加组分作为功能层,可以设计丰富多样的复合纳米材料。Nam 等^[21]合成了一种仿生纳米复合材料,这种复合材料将 PDA 通过层间聚合作用,附着在层状的双氢氧化物(LDHs)中。为了防止多巴胺聚合时的团

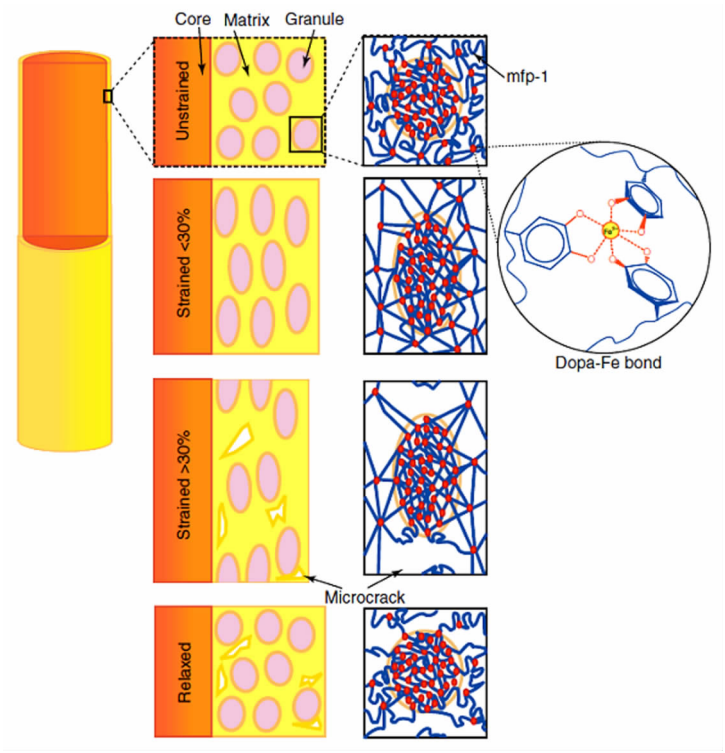


图 6 儿茶酚类物质用以合成自修复材料^[14]

Figure 6 The catechol are used to synthesize the restorative materials^[14]

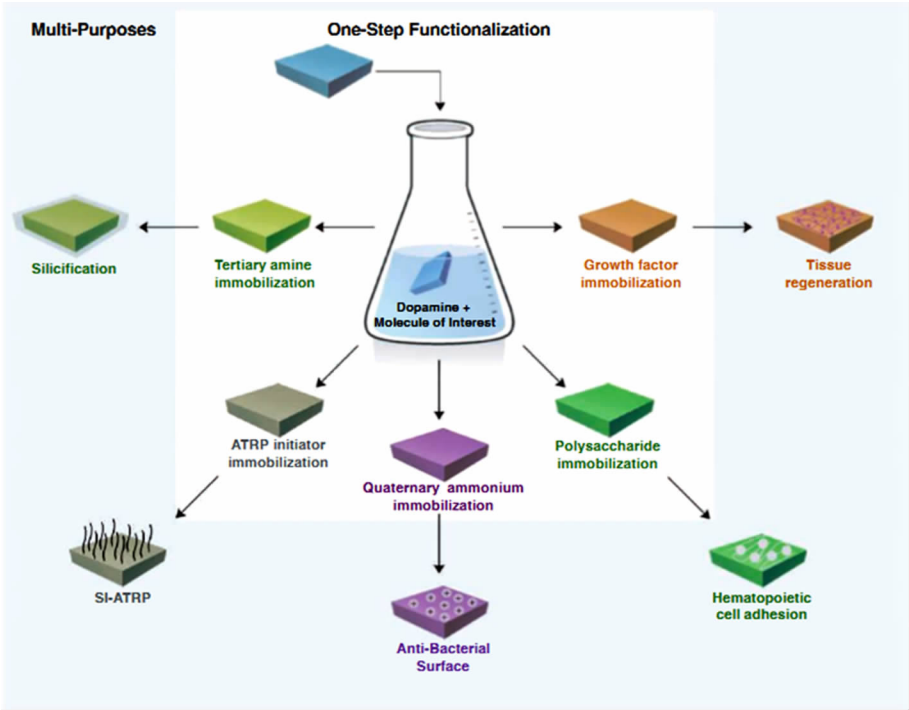


图 7 一步法制备功能性聚多巴胺涂层^[20]

Figure 7 Functional dopamine coating production via one-step method^[20]

聚,该实验在氮气氛围的缓冲溶液中进行。PDA 层插入之后,原材料层间距收缩。在 NaBH_4 存在的情

况下,可观察到硝基酚减少,证实了这种新型材料的催化性能。

2.2 能源方面

由于石化能源的储量有限及其不可再生性,人们加大了对其它能源的开发利用,而太阳能便是首选。多巴胺因其几乎可以附着在任何表面的强大粘性,且粘附后在不影响基底材料形貌与机械性能的条件下可以对基底表面有良好的亲水性改进,而常常被用于改善太阳能电池各组分在液体环境中的接触问题。

Choi 等^[22]使用了一种简单的浸渍法,通过添加聚多巴胺克服了聚乙烯(PE)隔板与液体电解质的相容性差的问题。这种简单的一步解决方式成功避免了一些先前报道的涂层缺陷,如分离器气孔阻塞所带来的电池容量的退化、使用有毒的有机溶剂带来的环境问题、多级反应需要的复杂仪器从而导致的高成本问题。聚多巴胺修饰后,PE 隔板的多孔结构几乎保持不变,但表面浸润性得到了很大的改变。Choi^[23]进一步的实验发现,多巴胺不仅改善了各部分之间的接触性,还因其表面带有活性官能团使得锂离子在表面的接枝实现了过程可控。Wang 等^[9B]受其启发,使用儿茶酚这一成本更低的仿贻贝黏性物质,对锂电池中聚丙烯膜的亲水性进行了改良,不仅没有对膜本身的性能、结构产生任何影响,还加大了膜与电解液间的接触,从而提升了电池的库伦效率。

此外,对于其它太阳能电池负极材料,如 Sn、Si、 Fe_3O_4 等,在实际应用中存在因粒子严重团聚引起的导电率不均与 Li^+ 充放电过程体积显著膨胀的问题,这些问题会导致电极容量快速衰减。解决这些问题的最有效方法是在材料表面包覆高导电碳壳^[24]。

多巴胺及其衍生物作为一种含有同时 N 源与 C 源且易包覆多种材料的化合物,常被用以制备此类碳壳。Lu 等^[25]研究出了一种新的方法,首先用材料包裹聚多巴胺,接着在 500°C 下热退火、均匀涂布菱形的 Fe_2O_3 ,再进一步制备均匀的碳包覆纳米 Fe_3O_4 的复合材料。该法通过控制多巴胺的厚度可改善电极材料的比容度。对于常见阴极材料 Si,亦可利用多巴胺改善其固有不足。Cui 的研究团队^[26]对直径 100nm 的硅颗粒进行了一系列处理:二氧化硅壳封装-聚多巴胺壳的沉积-热处理-去除二氧化硅,最终形成 Si—C 的“蛋黄-壳”结构,如图 8 所示,Si 与 C 壳间充足的空隙有效地缓冲了充放电过程中 Si 的体积膨胀,使所制备的材料表现出高容量、高库伦效率以及更长的循环寿命。

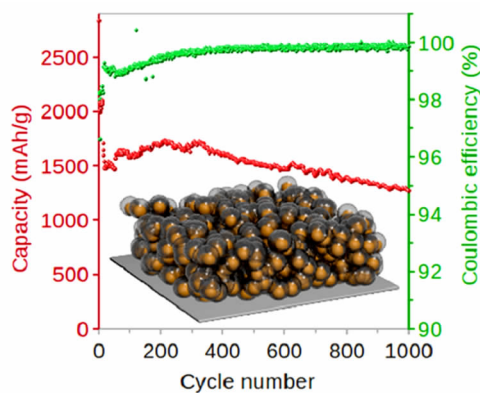


图 8 Si—C 的“蛋黄-壳”结构提高 Si 电极材料性能结果图^[26]

Figure 8 The structure of Si@void@C and electrochemical cycling results for Si@void@C electrodes^[26]

2.3 催化方面

在催化方面,聚多巴胺可以应用于电化学催化、光化学催化与化学催化剂的回收三个方面。

传统商业化氧还原反应(ORR)电催化剂尚局限于 Pt 基材料,成本高,稳定性差,易受燃料毒害,故而寻找稳定、可靠、高效的替代材料一直是科学家们关心的话题。有研究报道,将杂原子 N^[27]或过渡金属-N^[28]掺入到碳基体可显著提高 ORR 催化活性位点数,故而金属类材料、N-掺杂的碳材料以及金属-碳混合材料作为 ORR 催化剂或催化剂载体,受到研究者高度关注。多巴胺的衍生物作为一种 N 掺杂的碳材

料亦被用于制备 ORR 催化剂。Chen 等^[29]利用聚多巴胺衍生物,以硅胶为牺牲模板制备中空碳微球。由于高聚多巴胺衍生的中空碳微球形态尺寸大,中空芯,多孔薄壳,与 N 掺杂的中空碳和碱性溶液中的商用 Pt/C 催化剂相比,这种材料的 ORR 催化活性更高。

在最近十年中,多相光催化已经被广泛应用于染料废水的处理。聚多巴胺虽然没有应用于有机染料的降解光催化功能,但它可以与光催化剂通过 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁产生协同效应,在很大程度上提高催化剂的光催化活性。Feng 等^[30]以中性红染料为测试案例,对比测试了单纯的银离子与包覆了聚多巴胺的银离子的染料降解速率,相对于普通的银离子,银-聚多巴胺复合材料的染料光降解率要快得多。该催化过程的示意图如图 9 所示。

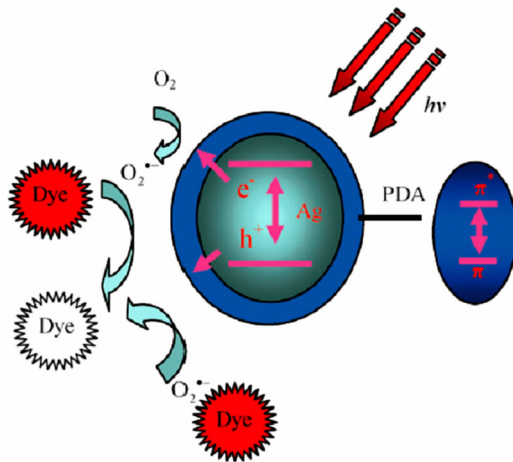


图 9 银-多巴胺复合材料催化染料分子过程示意图^[30]

Figure 9 Schematic illustration of the photocatalysis mechanism of AgNPs@PDA^[30]

化学催化常常会涉及到贵金属催化剂的回收问题。在传统工艺中,贵金属催化剂很难做到较高的回收率。一般的解决方式是将贵金属粒子固定在一个载体金属上,但这有一定的选择性,且会降低催化活性。多巴胺因其良好的金属整合能力被应用于贵金属催化剂的回收。Demirel 等^[31]在载体金属上包覆一层聚多巴胺,而后电镀上金属银,并将该催化剂成功应用于多种纳米材料的催化还原,有效地提高了贵金属的回收率。

2.4 生物医学

生物医学方面是仿贻贝粘性高分子聚合物应用最重要和广泛的领域之一。

对活细胞的直接利用在许多生物材料研究中逐渐出现,如细胞接触和细胞行为的研究。然而,在这些研究中,对细胞的保护和固定一直以来是高难度课题。最近,仿贻贝粘性物质聚多巴胺因其具有优异的亲水性和生物相容性,与细胞壁的蛋白质之间温和的相互作用,能使细胞固定在各种基底,展现出在这一领域的巨大潜力^[32]。Yang 等^[33]提出了一种通过在活体酵母细胞包覆聚多巴胺层,再利用功能分子修饰的抗生素蛋白包覆附加层,经过两层包覆把活体细胞固定在基底上。这层聚多巴胺能控制细胞的有丝分裂,并能在恶劣环境下保持细胞活性。将聚多巴胺用光刻的方法修饰在基底上,使具有特定空间结构图案的基底上生长组织,可被应用于生物芯片、组织工程学等领域。经这种方法制备的材料因聚多巴胺层持久稳定的粘附性,能够承受严酷的环境考验,保持长时间的稳定吸附。

聚多巴胺涂层作为一种仿生材料,具有较好的生物相容性,可用于降低材料的毒性,如 Hong 等^[34]利用聚多巴胺涂层降低 CdSe 量子点的毒性。通过表面带有正电荷和负电荷的聚乙二醇(PEG)包覆的量子点表面包覆聚多巴胺涂层前后的血液免疫实验,发现未经聚多巴胺修饰量子点实验中淋巴球分别从 74%降低到 59%和 52%,而包覆有聚多巴胺的量子点的实验两个值增至 68%和 71%,结果证实了聚多巴胺可以降低量子点对血液的毒性。

在组织工程学领域,用于组织再生的多孔支架应该具有一定亲水性使细胞吸附,同时装载能促使细胞分化的生长因子等生物活性物质。多巴胺和基底牢固的结合性与一定的亲水性使得其常常被应用于此。最近, Lee 等^[35]利用聚多巴胺的粘附性,将人骨形态重组蛋白接枝到 3D 打印的聚己内酯支架上,并把成骨细胞接种到这种支架上,证实了这种材料骨细胞增殖的促进作用。该技术近来也被用于牙周再生术。Nardo 等^[36]利用聚多巴胺可实现表面亲水性改性的特质,实现了在作为引导牙周再生材料的聚四氟乙烯材料表面沉积羟磷灰石,从而促进牙齿的再矿化,利于牙周炎的痊愈。

生物电势对保持骨骼质量有着不可或缺的作用。在骨骼再生领域,尽管植入的生物材料在结构、形态、机械性能和化学性质等方面都模拟了组织或器官,但生物电势微环境的保持却被忽略。最近, Zhang 等^[37]制备了一种模拟内生电势可促进骨再生的纳米复合薄膜。研究人员先用聚多巴胺包覆 BaTiO_3 纳米粒子,再将纳米粒子均匀分布在聚(偏二氟乙烯-三氟乙烯)(P(VDF-TrFE))中,通过调整构成比和电晕极化处理,该膜表面电势可被调节至 -76.8mV ,并具有很高稳定性。

2.5 生物防污

PEG 是应用最多的一种防污材料。多巴胺在生物防污方面的应用多与 PEG 相关。

Messersmith 等^[38]首先采用多巴修饰 PEG,通过让 PEG 末端带有 1~3 个多巴功能基团,使聚合物材料表面具有防污性能。除了末端功能化聚合物,侧链改性的聚合物同样也可用于抗污表面制备。Zurcher 等^[39]在聚赖氨酸侧链接枝了 PEG 和 3,4-二羟基苯乙酸,实验结果表明,这种聚合物在无机氧化物 TiO_2 表面可以形成耐强电解质的抗污涂层。类似的聚合物可改性金属、氧化物、PTFE 等基底材料,用来制备抗蛋白和细胞粘附的功能涂层。Textor 等^[40]将树枝状 PEG 与多巴胺或者 DOPA 二聚/三聚体连接,并在 TiO_2 表面形成自组装单层,形成有效的抗污涂层。这种树枝状聚合物形成的涂层在低温和浓电解质溶液中抗污效果优于线性聚合物。

除此之外,多巴胺还常常因其良好的金属螯合能力与一定的还原性,被用于改善银离子抗菌材料。通常情况下,纳米银抗菌材料易聚集且易被氧化,多巴胺的使用可以较为牢固地结合银离子且氨基在一定程度上能保护银离子不被氧化, Tang 等^[41]在银纳米粒子表面原位沉积聚多巴胺,利用改性石墨烯作为支架材料,提高了抗菌剂的稳定性。

近年来,由于细菌对银离子渐渐产生出了一些抗药性,为了拓宽抗菌材料的适用范围,科学家们开始考虑选择本身具有抗菌能力的高分子聚合物。Shalev 等^[42]利用聚多巴胺来修饰包括金属、高分子聚合物、无机物等多种材料的表面,从而使这些材料表面得以附着上抗微生物肽或季铵盐。改性后的材料中,聚多巴胺涂层起到了锚的效果,固定硅橡胶的抗微生物聚碳酸酯掺入水凝胶,得到“双防污”的抗菌功能。与普通的抗微生物肽相比,所得的水凝胶涂层优势在于不会对哺乳动物细胞产生毒副作用,且表现出更强的广谱抗菌活性与更佳的临床实验效果。

3 展望

以聚多巴胺为主的仿贻贝粘附聚合物,因其儿茶酚功能基团得以在各种表面实现超强的粘附性能,从而具有广泛的应用前景。贻贝仿生材料因其自身具有的优秀理化性质,不仅可作为粘附剂和刺激响应性材料,还为许多官能团的引入提供了条件,易于和各种胺和含硫醇的分子发生迈克尔加成和席夫碱反应,并具有较强的螯合还原能力,从而赋予材料特定的性能,在应用科学、环境科学、能源与生物材料等领域都有很大的潜能。

作为一种仿生材料,许多仿贻贝聚合物的潜在理化应用还未被发现,一些诸如粘附的持久性、在生物应用领域的有机物的毒性去除以及与生物组织之间产生相互作用等问题尚待解决,其高昂的制备成本也在很大程度上阻碍了大规模的工业化生产。如果能够解决上述问题,贻贝粘附仿生材料将可能长期为科学研究提供新工具。

参考文献：

- [1] Chen L, Zeng R, Wang Y. *Polym Bull*, 2012, 15~22.
- [2] Lee H, Scherer N F, Messersmith P B. *P Natl Acad Sci USA*, 2006, 103, 12999~13003.
- [3] Waite J H. *Nat Mater*, 2008, 7, 8~9.
- [4] Dreyer D R, Miller D J, Freeman B D, Paul D R, Bielawski C W. *Langmuir*, 2012, 28, 6428~6435.
- [5] Della Vecchia N F, Avolio R, Alfè M, Errico M E, Napolitano A, d'Ischia M. *Adv Funct Mater*, 2013, 23, 1331~1340.
- [6] Chen C T, J. Martin Martinez F, Junga G S, Buehler M J. *Chem Sci*, 2017, 11.
- [7] Liu Y, Ai K, Lu L. *Chem Rev*, 2014, 114, 5057~5115.
- [8] Long Y, Wu J, Wang H, Zhang X, Zhao N, Xu J. *J Mater Chem*, 2011, 21, 4875~4881.
- [9] (A) Shen H, Guo J, Wang H, Zhao N, Xu J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7, 5701~5708; (B) Wang H, Wu J, Cai C, Guo J, Fan H, Zhu C, Dong H, Zhao N, Xu J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6, 5602~5608.
- [10] Zhang L, Wu J, Wang Y, Long Y, Zhao N, Xu J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134, 9879~9881.
- [11] Zhang L, Yu H, Zhao N, Dang Z-M, Xu J. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131, 41057~41062.
- [12] Yan J, Yang L, Lin M F, Ma J, Lu X, Lee P S. *Small*, 2013, 9, 596~603.
- [13] Shen H, Long Y, Yang X, Zhao N, Xu J. *Polym Int*, 2015, 64, 986~991.
- [14] Holten-Andersen N, Mates T E, Toprak M S, Stucky G D, Zok F W, Waite J H. *Langmuir*, 2009, 25, 3323~3326.
- [15] Harrington M J, Masic A, Holten-Andersen N, Waite J H, Fratzl P. *Science*, 2010, 328, 216~220.
- [16] Holten-Andersen N, Harrington M J, Birkedal H, Lee B P, Messersmith P B, Lee K Y C, Waite J H. *P Natl Acad Sci USA*, 2011, 108, 2651~2655.
- [17] Holten-Andersen N, Jaishankar A, Harrington M J, Fullenkamp D E, DiMarco G, He L, McKinley G H, Messersmith P B, Lee K Y C. *J Mater Chem B*, 2014, 2, 2467~2472.
- [18] Krogsgaard M, Behrens M A, Pedersen J S, Birkedal H. *Biomacromolecules*, 2013, 14, 297~301.
- [19] Lee H, Lee B P, Messersmith P B. *Nature*, 2007, 448, 338~341.
- [20] Kang S M, Hwang N S, Yeom J, Park S Y, Messersmith P B, Choi I S, Langer R, Anderson D G, Lee H. *Adv Funct Mater*, 2012, 22, 2949~2955.
- [21] Hafner D, Ziegler L, Ichwan M, Zhang T, Schneider M, Schiffmann M, Thomas C, Hinrichs K, Jordan R, Amin I. *Adv Mater*, 2016, 28, 1489~1494.
- [22] Ryou M H, Lee Y M, Park J K, Choi J W. *Adv Mater*, 2011, 23, 3066~3070.
- [23] Kang S M, Ryou M-H, Choi J W, Lee H. *Chem Mater*, 2012, 24, 3481~3485.
- [24] Hu Y S, Demir Cakan R, Titirici M M, Muller J O, Schlögl R, Antonietti M, Maier J. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47, 1645~1649.
- [25] Lei C, Han F, Li D, Li W C, Sun Q, Zhang X Q, Lu A H. *Nanoscale*, 2013, 5, 1168~1175.
- [26] Liu N, Wu H, McDowell M T, Yao Y, Wang C, Cui Y. *Nano Lett*, 2012, 12, 3315~3321.
- [27] Gong K, Du F, Xia Z, Durstock M, Dai L. *Science*, 2009, 323, 760~764.
- [28] Bashyam R, Zelenay P. *Nature*, 2006, 443, 63~66.
- [29] Yu Y M, Zhang J H, Xiao C H, Zhong J D, Zhang X H, Chen J H. *Fuel Cells*, 2012, 12, 506~510.
- [30] Feng J J, Zhang P P, Wang A J, Liao Q C, Xi J L, Chen J R. *New J Chem*, 2012, 36, 148~154.
- [31] Gillich T, Benetti E M, Rakhmatullina E, Konradi R, Li W, Zhang A, Schluter A D, Textor M. *J Am Chem Soc*, 2011, 133, 10940~10950.
- [32] Yang S H, Kang S M, Lee K B, Chung T D, Lee H, Choi I S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133, 2795~2797.
- [33] Lee Y B, Shin Y M, Lee J H, Jun I, Kang J K, Park J C, Shin H. *Biomaterials*, 2012, 33, 8343~8352.
- [34] Hong S, Kim K Y, Wook H J, Park S Y, Lee K D, Lee D Y, Lee H. *Nanomedicine*, 2011, 6, 793~801.
- [35] Lee S J, Lee D, Yoon T R, Kim H K, Jo H H, Park J S, Lee J H, Kim W D, Kwon I K, Park S A. *Acta Biomater*, 2016, 40, 182~191.
- [36] Nardo T, Chiono V, Ciardelli G, Tabrizian M. *Macromol Biosci*, 2016, 16, 288~298.
- [37] Zhang X, Zhang C, Lin Y, Hu P, Shen Y, Wang K, Meng S, Chai Y, Dai X, Liu X, Liu Y, Mo X, Cao C, Li S, Deng X, Chen L. *ACS Nano*, 2016, 10, 7279~7286.
- [38] Merrill E W. *Ann NY Acad Sci*, 1987, 516, 196~203.
- [39] Wang J, Tahir M N, Kappl M, Tremel W, Metz N, Barz M, Theato P, Butt H J. *Adv Mater*, 2008, 20, 3872~3876.

- [40] Saxer S, Portmann C, Tosatti S, Gademann K, Zürcher S, Textor M. *Macromolecules*, 2010, 43, 1050~1060.
- [41] Zhang Z, Zhang J, Zhang B, Tang J. *Nanoscale*, 2013, 5, 118~123.
- [42] Shalev T, Gopin A, Bauer M, Stark R W, Rahimipour S. *J Mater Chem*, 2012, 22, 2026~2032.

Progress in Application of Mussel-inspired Bio-mimic Polymers

YU Lu-jia, XUAN Qin, ZHAO Ning* , XU Jian

(State Key Laboratory of Polymer Physics And Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Mussel adhesive protein can adhere to almost all kinds of surfaces with high strength, toughness, and resistance to water or moisture. This environmentally friendly, efficient adhesive in mild condition has aroused interests of researchers, especially in how it works and where it can be used. Most of the studies have demonstrated that the strong adhesion ability of mussel is associated with a large amount of 3,4-dihydroxyphenylalanine(DOPA) in its adhesion protein. Inspired by the method that mussel adhesive proteins works, scientists found it possible to use DA instead of DOPA to achieve similar adhesion, because DA molecule has similar functional groups to DOPA as well as the similar molecular structure after polymerization. In this paper, the adhesive mechanism of mussel-inspired bio-mimic polymer, PDA, was introduced, and the applications of its derivatives PDA and in different fields, such as surface modification, catalyst, bioantifouling and biomedicine was reviewed.

Key words: Mussel adhesive; DA; Bio mimic