

聚多巴胺涂层的研究与应用进展

陈丽娟^{1*}, 汪 君¹, 闫叶寒¹, 唐 刚²

(1. 皖西学院材料与化工学院, 六安 237012; 2. 安徽工业大学建筑工程学院, 马鞍山 243002)

摘要:多巴胺在有氧化剂且弱碱性环境下会发生自聚合成聚多巴胺, 聚多巴胺能够在多种基底材料(包括贵金属、金属氧化物、无机及有机高分子材料等)表面实现黏附形成聚多巴胺涂层, 基于聚多巴胺涂层中含有大量可以参与反应官能团的特点, 聚多巴胺涂层表面可以进行二次修饰从而制备功能性材料表面, 也可以基于多巴胺/聚多巴胺与功能性物质之间相互作用, 一步法制备功能性材料表面。近些年来, 基于聚多巴胺涂层发展起来的两步修饰法和多巴胺一步共混沉积法在诸多领域得到了应用。本文主要综述了聚多巴胺涂层的最新研究和应用进展。

关键词:表面改性; 共沉积; 聚多巴胺; 黏附性

引言

2007年, Messersmith课题组在《科学》杂志上报道过多巴胺(dopamine, DA)这样一种神奇的物质, 它可以溶解在弱碱性三羟甲基氨基甲烷-盐酸(10mM Tris-HCl, pH=8.5)溶液中, 在氧气的催化作用下发生自聚合, 生成具有超强黏附性能的聚多巴胺(polydopamine, PDA)涂层^[1]。聚多巴胺在基底材料表面呈现出一种致密的连续膜状态, 它能够在多种基底材料表面实现黏附(包括贵金属、金属氧化物、无机及高分子材料等), 对基底几乎无选择性, 并且由于聚多巴胺涂层含有大量可以参与反应的儿茶酚/苯醌基团, 使得聚多巴胺涂层表面可以进行二次反应, 从而可以根据应用要求制备功能性的材料表面。这种基于聚多巴胺两步修饰法制备功能性聚合物涂层的方法, 在过去的数十年得到了广泛的研究应用^[2~8]。然而, 这种方法也存在一定缺陷, 它要求在进行二次修饰的过程中, 待修饰的功能性聚合物上必须有相应的反应官能团, 如氨基($-\text{NH}_2$)或者巯基($-\text{SH}$), 通过 $-\text{NH}_2/-\text{SH}$ 与聚多巴胺涂层上的苯醌基团发生迈克尔(Michael)加成或者席夫碱(Schiff-base)反应, 才能将该功能性聚合物牢固地结合在基底材料表面, 从而实现对材料表面的改性。随着对多巴胺自聚合以及聚多巴胺涂层研究的进一步深入, 科研人员又开发出基于多巴胺与目标修饰物的一步共混沉积法来制备功能性涂层, 这种方式相对于两步法修饰法, 它的适用面更广, 功能性聚合物与聚多巴胺之间既可以通过共价键作用, 也可以通过非共价键(如氢键、范德华力、静电力等)结合在材料表面, 从而实现对基底材料表面的改性^[9~11]。近些年来, 关于聚多巴胺黏附性能及应用的综述性文章较多^[12~14], 这些文章分别从不同角度阐述了仿贻贝类高分子的最新研究, 本论文主要阐述了聚多巴胺涂层的最新研究以及基于聚多巴胺涂层发展起来的两步修饰法和多巴胺一步共混沉积法在各个领域的研究应用进展。

1 聚多巴胺涂层的研究进展

1.1 聚多巴胺分子结构的研究

聚多巴胺的优异性能一经报道出来就备受关注, 其特殊的分子结构、黏附性能以及形成机理是科研

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.07.005

收稿: 2017-10-08; 修回: 2018-04-04;

基金项目: 国家自然科学基金(51403004), 皖西学院校青年基金项目(WXZR201722);

作者简介: 陈丽娟(1985-), 女, 讲师, 从事聚合物的合成及材料表面改性;

* 通讯联系人, E-mail: lijunch@mail.ustc.edu.cn.

人员研究的重点,一直以来饱受争议,至今尚无定论。从最初提出的类似于生物体内黑色素的生成路径开始(如图 1 所示)^[15],人们认为在弱碱性及有氧气的作用下,多巴胺中的邻苯二酚基团去质子化氧化成多巴胺醌(dopaminequinone),多巴胺醌这种结构不稳定易发生分子内环化继而形成无色的多巴胺中间体(leukodopaminechrome),无色的多巴胺中间体分子又可进一步氧化成粉红色的多巴胺中间体(dopaminechrome),粉红色的 dopaminechrome 易发生氧化重排生成不稳定的 5,6-二羟基吲哚(5,6-dihydroxyindole)中间体,继而发生分子间、分子内重排,最后交联形成深褐色的聚多巴胺涂层。到后来采用固态光谱和结晶学的方法对其进行研究,又提出了一种新的结构模型^[16],认为聚多巴胺是由单体聚集而成,主要是通过强的非共价键力,包括氢键、电荷转移、 π 堆积等交联而成,其结构类似于超分子聚合物。Lee 等^[17]提出聚多巴胺的形成是非共价键自组装和共价聚合两者共同作用的结果。总之,关于聚多巴胺的分子结构、形成机理以及与基底材料之间的超强黏附性能的报道还有很多^[18],这一系列的问题都有待进一步研究论证。

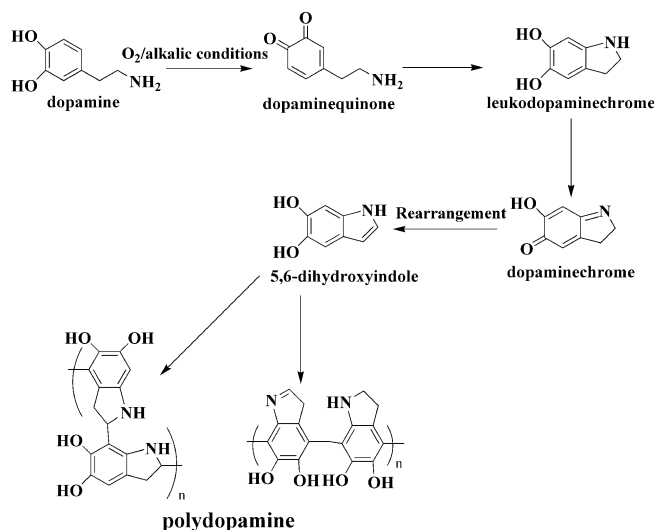


图 1 多巴胺的自聚合机理^[15]

Figure 1 The self-polymerization mechanism of dopamine^[15]

1.2 聚多巴胺涂层的研究

聚多巴胺涂层的制备方法非常简单,制备条件温和。多巴胺在碱性有氧条件下就能够发生自氧化聚合反应,并且几乎可以在任何基底材料表面形成一层黏附性较强的聚多巴胺涂层。近些年来,对聚多巴胺涂层的制备及相关性能研究有很多的报道^[19~26]。

1.2.1 多巴胺自聚合 最初,多巴胺的自氧化聚合是要求在弱碱性条件下进行的,随着对多巴胺自聚合过程的进一步研究发现,多巴胺在有适当的氧化剂存在的环境中或者通过一些特殊的反应方式同样可以实现现在酸性以及中性条件下的自氧化聚合^[27~29]。Ponzio 等^[27]研究了在酸性条件下($pH=5.0$)使用不同的氧化剂(如过硫酸铵、高碘酸钠、硫酸铜)多巴胺的氧化聚合过程,发现使用高碘酸盐作为催化剂,在酸性条件下可以实现多巴胺的快速氧化聚合,并且制得的聚多巴胺涂层均匀致密。Zheng 等^[28]研究发现,在 pH 为 1 时,通过水热法在高温高压的环境下也可以实现从多巴胺到聚多巴胺的转变。Zangmeister 等^[30]研究了多巴胺在不同自聚合时间内(分别为 2min、5min、10min、60min)在金表面形成的聚多巴胺涂层的表面化学组成以及表面形貌,他们通过 X 射线光电子能谱(XPS)、全反射傅里叶变换红外(FT-IR)对不同成膜时间的聚多巴胺涂层的化学组成进行了研究,发现成膜时间为 2min 和 5min 的膜层中,多巴胺以及多巴胺自聚合的中间体(5,6-二羟基吲哚和 5,6-吲哚苯醌的互变异构体)结构含量较多,而成膜时间大于等于 10min 的膜层中,聚多巴胺结构较多。通过原子力显微镜(AFM)表征发现,1mg/mL 的多巴

胺碱性溶液在有氧的条件下经过 10min 的自聚合就能够在金的表面形成一层连续均匀的聚多巴胺涂层。多巴胺在金表面的成膜速度相对来说是较快的,然而,在一些无机及高分子材料表面修饰上聚多巴胺涂层往往是比较费时的,一般需要几个小时到几十个小时。浙江大学徐志康课题组^[31~33]在研究加速多巴胺自聚合过程领域做了大量研究,他们提出了 $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 加速多巴胺自聚合的体系,认为在此体系中, Cu^{2+} 和 H_2O_2 在碱性环境中能够产生活性氧自由基(如 $\text{O}_2\cdot^-$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$),这些活性氧自由基可以加速多巴胺的自聚合过程,他们还研究了 $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 加速多巴胺与聚(磺酸甜菜碱)(PSBMA)一步共混沉积体系,发现 1h 就可以实现 PSBMA/PDA 对聚丙烯(PP)微滤膜的修饰,而不在外加 $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 时,PSBMA/PDA 对 PP 微滤膜的修饰则需要 10h 以上,由此可见, $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 加速体系能够有效地加速多巴胺的自聚合。

1.2.2 聚多巴胺涂层/聚多巴胺膜 聚多巴胺涂层的制备很简单,将待修饰的基底材料置于多巴胺的 Tris-HCl 弱碱性溶液中,在氧气的作用下就可以实现聚多巴胺在基底材料表面附着成膜,这是在固-液界面制备得到的聚多巴胺涂层,也是最经典的聚多巴胺涂层的制备方式,最近也有关于在液-液界面处制备聚多巴胺介孔材料的报道^[34,35]。Chen 等^[35]以 F123 和三甲基苯为有机相,以乙醇和三羟甲基氨基甲烷为多巴胺的共溶剂(水相),将两者混合制备得到了聚多巴胺的介孔材料,并用于对罗丹明 B 染料的吸附性能研究。不仅如此,在液-气界面也可制备无需支撑物的聚多巴胺膜(free-standing PDA membrane)^[36~39],Ponzio 等^[36]研究了在静态环境下,多巴胺在液-气界面的自聚合成膜过程,实验发现多巴胺分子一旦被空气中的氧气氧化就会开始预聚,然后在气-液界面形成聚多巴胺膜层,通过对纯聚多巴胺薄膜的力学性能研究发现,在气-液界面形成聚多巴胺薄膜力学性能很差。Lee 等^[37]通过在中多巴胺自聚合体系中加入聚乙烯亚胺(PEI)制备了 PDA/PEI 复合膜,研究发现该方法在很大程度上提高了聚多巴胺膜的力学性能。Yang 等^[38]系统地研究了不同分子量的 PEI 与多巴胺的成膜过程,发现分子量为 600Da 的 PEI 与多巴胺的共混沉积可以制备无需支撑物的 PDA/PEI 复合膜,可以根据调节多巴胺与 PEI 的比例以及控制反应时间得到 80nm~1 μm 厚度不等的 PDA/PEI 复合膜,分子量为 750kDa 的 PEI 与多巴胺的共混沉积制得的复合膜厚度甚至可以达到 40 μm ^[37]。该二元共混沉积体系中,加入的 PEI 相当于交联剂,它能够将更多的聚多巴胺纳米颗粒结合在一起,从而形成较厚的聚多巴胺膜。Ponzio 等^[39]在藻酸盐分子上通过酰胺化反应接上儿茶酚制备得到儿茶酚修饰的藻酸盐(Alginate-catechol),研究发现该分子在中多巴胺的弱碱性溶液中,在静态环境下经过自氧化聚合也可以制备得到无需支撑物的聚多巴胺/藻酸盐复合膜,并系统地研究了该膜的刺激响应性以及自愈合性能。

2 聚多巴胺涂层的应用

聚多巴胺涂层在材料科学领域具有巨大的研究和应用价值。其中,两步法修饰材料表面是基于聚多巴胺的超强黏附性能以及其表面可进行二次反应的特点,聚多巴胺作为中间层存在,两步法中功能性材料需要含有一 NH_2 /一 SH 以提供与聚多巴胺反应的官能团,第二步中若功能性材料对聚多巴胺涂层覆盖不够彻底将会影响到材料的性能,因此一般需要反复涂敷多次,尽可能将聚多巴胺覆盖以获得更好的材料表面,这一过程比较繁琐,耗时。因此,需要对这种方法进行优化,基于多巴胺发展起来的一步共混沉积法则操作更为简易,将基底材料浸入多巴胺和功能性材料共混的碱性溶液中,通过一步共混沉积法可以快速将功能性材料通过聚多巴胺的黏合作用结合在基底材料表面。功能性材料上可以带有各种官能团(如氨基、巯基、羧基、羟基等),而且分子量适用范围较宽($10^2\sim10^6$ Da)。相比于两步法而言,一步共混沉积法为材料表面的修饰提供了一种更简便快捷且普适性的方法。

2.1 两步法制备功能性涂层

对材料表面进行精确控制和目标改性,在很多领域,尤其是生物技术领域有着至关重要的意义。聚多巴胺作为一种涂层材料自报道以来就广泛应用于对材料表面的改性^[40~42]。基于聚多巴胺涂层超强的

黏附性能及其表面可以进行二次反应的特点而发展起来的两步修饰法在过去的数十年有着深入的研究和应用^[43,44]。两步法制备功能性涂层表面很简单:首先将基底材料浸泡在多巴胺的弱碱性溶液中,在有氧的环境下经过一段时间反应后,基底材料表面会修饰上一层聚多巴胺涂层,然后再将修饰有聚多巴胺的基底材料置于目标修饰物的弱碱性溶液中,功能高分子与聚多巴胺涂层间发生相互作用,从而将目标修饰物结合在基底材料表面。

基于聚多巴胺两步修饰法,制备抗蛋白质吸附聚合物涂层,将其应用于毛细管电泳分离领域就是十分有效的方法。毛细管电泳因其分离效率高、重现性好、灵敏度高、快速和易于实现自动化等特点,在分离科学领域应用广泛。对于核酸、蛋白质等这样的生物大分子的分离,采用毛细管电泳分离技术更是具有得天独厚的优势,但是在利用毛细管对蛋白质的分离分析过程中总会面临蛋白质的吸附问题,毛细管电泳中的蛋白质吸附,可源于疏水作用、静电作用和其它多种两相分配机制。蛋白质一旦吸附在毛细管内壁就会出现信号峰拖尾,重现性变差,柱效变低,这就需要对毛细管内壁进行改性。中国科学技术大学王延梅课题组基于聚多巴胺的两步修饰法,在毛细管内壁修饰上多种抗污聚合物(如图 2 所示),有效地提高了毛细管电泳的分离稳定性以及分离柱效。他们首先将多巴胺溶解在碱性的 Tris-HCl 溶液中,有氧条件下使多巴胺冲入毛细管内部,使其在毛细管内聚合,在毛细管内壁形成聚多巴胺涂层,再利用聚多巴胺与氨基间的迈克尔加成或者席夫碱反应,将两性离子聚合物^[45]、聚乙二醇(PEG)^[4,6]、聚(2-甲基-2-噁唑啉)(PMOXA)^[46]等带有氨基官能团的聚合物固定在毛细管内壁,经过抗污聚合物修饰后的毛细管用于电渗流测试以及蛋白质的分离实验,实验结果表明:此方法能够在很大程度上抑制电渗流,提高毛细管的分离稳定性及蛋白质峰的理论塔板数。Yin 等^[47]应用聚多巴涂层修饰的毛细管电色谱成功地实现了四种生长素:吲哚-3-丁酸(IBA)、2,4-二氯苯氧基乙酸(dCPAA)、吲哚-3-乙酸(IAA)以及苯氧基乙酸(PAA)的分离。他们通过改变涂覆聚多巴胺的次数来控制电渗流的大小,所以毛细管电色谱在分离这四种生长素时具有很好的重现性与灵敏度。

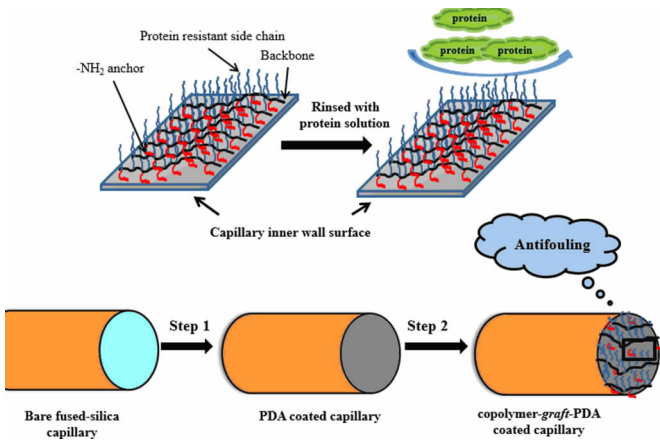


图 2 抗污聚合物-接枝-聚多巴胺修饰毛细管内壁示意图^[45]

Figure 2 The scheme of antifouling polymer-graft-PDA modified capillary inner surfaces^[45]

在复杂的生物介质中对疾病标志物的检测往往会因受到环境中的生物污染而面临挑战,Wang 等^[48]利用聚多巴胺为中间层,通过两步法在电极表面修饰上聚乙二醇(PEG)和三磷酸腺苷(ATP)核酸适配体,构建了一种对 ATP 具有高选择性和灵敏度(线性范围为 0.1pM~1000pM,检测下限达到 0.1pM)的生物传感器,并且由于 PEG 的引入赋予了该传感器在复杂生物样品中能够有效屏蔽血小板类生物物质的非特异性吸附的性能。Shevate 等^[49]利用两步法在聚苯乙烯-*b*-聚(4-乙烯基吡啶)多孔膜表面首先修饰上一层聚多巴胺涂层,然后在 pH=7,50℃ 条件下通过半胱氨酸上的巯基与聚多巴胺之间的迈克尔加成/席夫碱反应将半胱氨酸结合在多孔膜表面制备了一种具有抗蛋白质污染的两性离子涂层表面。Liu 等^[50]首先在 PP 纤维表面修饰上一层聚多巴胺涂层,然后利用聚多巴胺与二氧化钛(TiO₂)之间的作用将

TiO₂ 纳米粒子结合在 PP 纤维表面,通过两步法制备了抗紫外线的 PP 纤维材料。Yeroslavsky 等^[51]通过将抗菌溶葡萄球菌酶结合在聚多巴胺表面制备了一种抗菌及抗生物膜形成的涂层,该涂层因聚多巴胺的“万能胶”特性可应用于多种材料表面。Xu 等^[52]利用聚丙烯酸能够与汞离子螯合的性质,通过聚多巴胺的两步修饰法制备了聚丙烯酸水凝胶修饰的汞离子响应性油水分离网筛。不仅如此,基于聚多巴胺的两步修饰法在反渗透膜的性能优化方面也具有很大的应用价值。Liu 等^[53]通过两步法首先在反渗透膜表面修饰上一层聚多巴胺涂层,然后再通过简单的滴涂方式在聚多巴胺涂层修饰上银纳米颗粒,以此来提高反渗透膜的抗菌性能。

2.2 一步法制备功能性涂层

通过对聚多巴胺体系研究的深入,人们发现在多巴胺的自聚合过程中如果掺杂入第二组分,经过一段时间的反应后,该组分也可以进入聚多巴胺涂层中,并且在聚多巴胺涂层表面富集,这种涂层的制备方法被称为基于多巴胺的一步共混沉积法制备功能性材料表面。基于多巴胺的一步共混沉积法制备功能性聚合物涂层的研究在最近几年十分活跃^[54]。Zhang 等^[9]将具有温度响应性的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNiPAAm)与多巴胺的碱性溶液混合,得到 PNiPAAm/PDA 的共混膜,他们通过石英晶体微天平(QCM-D)、XPS、紫外-可见光谱(UV-vis)、椭偏仪以及 AFM 对该混合涂层进行了表征,结果发现 PNiPAAm 穿插在聚多巴胺涂层中,证明了该涂层是由 PNiPAAm 与聚多巴胺共同组成。此外,他们通过 QCM-D 以及光学显微镜证明了由于混合涂层中 PNiPAAm 的引入使得该共混膜对于蛋白质以及脂质体具有温度响应性。Pan 等^[55]通过阳离子开环聚合反应制备了羟基终止的线形聚(2-甲基-2-噁唑啉)(PMOXA),再通过对 PMOXA 的部分水解,使聚合物主链带上亚胺结构,然后将部分水解的 PMOXA 与多巴胺共混,在弱碱性有氧的条件下在金表面成膜,制备得到了一种高抗污性能(如抗蛋白质吸附、抗血小板黏附)的 PDA/PMOXA 涂层,并且,由于 PMOXA 主链的类肽结构使得该涂层具有很好的生物相容性。

高分子分离膜,特别是一些疏水性的分离膜,在实际的使用过程中总会面临膜的污染问题,由于膜材料的疏水特性使得一些蛋白质和天然有机物等很容易在其表面发生吸附,然而,这些高分子分离膜表面一旦被这些物质污染,就会导致截留率发生改变、水通量减小以及需要使用额外的压力等不良结果。为了改善分离膜表面疏水性能,就需要对分离膜表面进行亲水化改性,利用亲水性聚合物与多巴胺的一步共混沉积就可以将亲水性聚合物结合在膜表面,从而实现对疏水性膜材料表面的亲水化处理。Yang 等^[56]系统地研究了多巴胺与聚乙烯亚胺的共沉积体系,对比了不同分子的聚乙烯亚胺对共沉积体系的影响,实验结果表明,经低分子量的(600Da)PEI 与多巴胺的共混沉积修饰之后的聚丙烯微滤膜具有更好的亲水性以及水通量。Xu 等^[57]利用聚多巴胺的超强黏附性能通过一步共混沉积法制备得到了 PDA/PSBMA 共混膜层,通过一系列的测试分析发现,这种简单的一步法可以有效地改善膜面的亲水性能,但是这种方式往往需要较长的反应时间(10h 以上),为了能够缩短涂层的制备时间,通过进一步的研究,他们提出了 CuSO₄/H₂O₂ 加速多巴胺与 PSBMA 共沉积体系(如图 3 所示)。

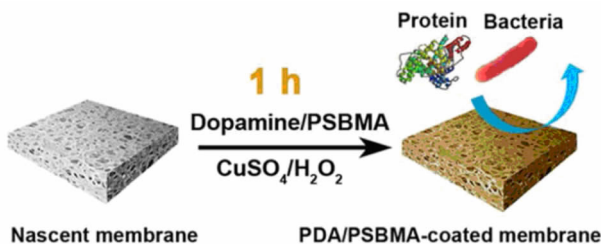


图 3 CuSO₄/H₂O₂ 加速多巴胺与 PSBMA 共沉积制备抗污微滤膜示意图^[32]

Figure 3 The scheme of CuSO₄/H₂O₂-triggered dopamine/PSBMA coatings for antifouling membrane surfaces^[32]

在这样的一个体系中, Cu^{2+} 和 H_2O_2 在碱性环境中能够产生活性氧自由基(如 $\text{O}_2\cdot^-$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$) , 这些自由基在多巴胺的自聚合过程中起着十分重要的作用, 它能够有效地加速多巴胺与 PSBMA 的共沉积过程。研究发现, 在 PP 微滤膜表面通过 $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 加速体系, 10min 就可以实现 PP 膜面以及膜内部孔道的亲水化处理。通过这种加速体系制备得到的聚多巴胺涂层含有 Cu^{2+} 和儿茶酚基团, 它们赋予了该涂层较好的抗氧化能力以及抗菌的效果, AFM 表征发现, $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 加速体系条件下制备得到的聚多巴胺涂层更加均匀。

薄层复合纳滤膜(TFC)在海水及苦咸水的脱盐处理、淡水软化、有机物的去除、超纯水的制备等方面具有广泛的应用^[58,59]。TFC 在应用过程中面临的主要问题是膜层表面的污染问题(主要包括胶体、有机物、无机物以及生物污染), 膜层一旦被污染, 渗透过的水的数量和质量都会有所下降, 这将会造成 TFC 高的能耗和短的使用寿命。为了改善这一缺点, 借助于多巴胺的优异性能, 各种纳米粒子被修饰到 TFC 中^[60,61]。Lü 等^[60,62,63]在 TFC 的性能优化方面做了很多工作, 他们最近通过在地多巴胺-聚乙烯亚胺共沉积体系中加入尺寸为 10nm 左右的二氧化硅(SiO_2)纳米粒子作为无机共沉积组分, 制备出以 PDA/PEI- SiO_2 混合基质薄层为分离层的复合纳滤膜, 其中, 多巴胺的黏附性和纳米粒子与聚合物基质之间的静电相互作用能够增强纳米粒子和聚合物之间的相容性, 从而保证了分离层的完整性和稳定性。该结构中, SiO_2 纳米粒子还可以作为聚合物网络交联点, 提高复合纳滤膜表面机械性能和过滤过程中的耐压性。此外, SiO_2 纳米粒子的亲水性有助于纳滤膜通量的提高。 TiO_2 纳米粒子因其良好的化学稳定性、高的亲水性以及优良的光化学性能而被科研人员应用到 TFC 的修饰中, 诸多研究结果表明, TiO_2 纳米粒子引入有效地改善了膜层的抗污性能。然而, 如何将 TiO_2 纳米粒子牢固地结合在膜层表面是需要解决的问题, Zhang 等^[61]首先在 TFC 膜层表面修饰上一层聚多巴胺涂层, 然后再利用 TiO_2 与聚多巴胺之间的配位作用将 TiO_2 纳米粒子修饰在 TFC 上, 从而制备得到了 TiO_2/PDA 修饰的 TFC, 实验结果表明, 修饰之后的 TFC 具有很好的亲水性能以及能够维持较好的水通量。

Yang 等^[64]在制备 TFC 时, 首先在聚砜超滤膜表面共沉积一层 PDA/PEI, 有效地改善了聚砜膜表面的亲水性能, 有利于水相中哌嗪在 PDA/PEI 层的吸附, 然后通过界面聚合制备得到聚酰胺皮层, 通过衰减全反射红外(ATR/IR)、XPS、场发射扫描电镜(FESEM)、AFM、zeta 电位以及水接触角测试, 对改性后的 TFC 进行了表征以及相关性能测试, 结果发现, 通过该方法制备得到的纳滤膜对 NaSO_4 的截留率能够达到 97%。以上这些实验结果都表明, 聚多巴胺涂层在微滤膜的改性、纳滤膜的制备方面都起到了很重要的作用, 这些结论极大地拓宽了聚多巴胺涂层在膜分离领域的应用价值。

3 展望

聚多巴胺独特的分子结构赋予了它很多优异的性能, 聚多巴胺涂层的研究及应用自 2007 年报道至今不过十余年的时间, 却在各个领域崭露头角, 得到了广泛的研究应用。当然, 聚多巴胺涂层也还存在着许多未知, 需要我们继续探索, 归纳起来有以下几点: (1) 聚多巴胺涂层的稳定性能。聚多巴胺涂层的稳定性能一直是科学研究的重点, 如何有效地提高涂层的长期稳定性将是未来的研究方向之一; (2) 聚多巴胺涂层超强黏附性、其自聚合的机理以及聚多巴胺的分子结构都需要进一步的研究论证; (3) 聚多巴胺涂层的应用还止步于实验室, 如何真正大规模的应用于实际的生产之中也是需要探索的一个方面。在未来, 聚多巴胺涂层的研究及应用将会不断深入, 它的价值将会得到充分的体现。

参考文献:

- [1] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, Messersmith P B. Science, 2007, 318 (5849): 426~430.
- [2] Kang S M, You I, Cho W K, Shon H K, Lee T G, Choi I S, Karp J M, Lee H. Angew Chem Int Ed, 2010, 49 (49): 9401~9404.
- [3] Ham H O, Liu Z, Lau K H A, Lee H, Messersmith P B. Angew Chem Int Ed, 2011, 50 (3): 732~736.
- [4] Chen L, Zeng R, Xiang L, Luo Z, Wang Y. Anal Methods, 2012, 4 (9): 2852~2859.

- [5] Clodt J I, Filiz V, Rangou S, Buhr K, Abetz C, Höche D, Hahn J, Jung A, Abetz V. *Adv Funct Mater*, 2013, 23 (6): 731~738.
- [6] Chen L, Liu G, Liu S, Bai L, Wang, Y. *J Biomater Sci, Polym Ed*, 2014, 25 (12): 1306~1327.
- [7] Klosterman L, Riley J K, Bettinger C J. *Langmuir*, 2015, 31 (11): 3451~3458.
- [8] Liu Y, Ai K, Lu L. *Chem Rev*, 2014, 114 (9): 5057~5115.
- [9] Zhang Y, Panneerselvam K, Ogaki R, Hosta-Rigau L, van der Westen R, Jensen B E B, Teo B M, Zhu M, Städler B. *Langmuir*, 2013, 29 (32): 10213~10222.
- [10] Jiang J, Zhu L, Zhu L, Zhang H, Zhu B, Xu Y. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2013, 5 (24): 12895~12904.
- [11] Zhang C, Gong L, Xiang L, Du Y, Hu W, Zeng H, Xu Z K. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2017, 9 (36): 30943~30950.
- [12] 余露佳, 轩钦, 赵宁. *高分子通报*, 2017, 8: 8~17.
- [13] 赵晨旭, 谢银红, 廖芝建. *高分子通报*, 2015, 12: 28~37.
- [14] 陈丽娟, 曾容菊, 王延梅. *高分子通报*, 2012, 1: 15~22.
- [15] Wei Q, Zhang F, Li J, Li B, Zhao C. *Polym Chem*, 2010, 1 (9): 1430~1433.
- [16] Dreyer D R, Miller D J, Freeman B D, Paul D R, Bielawski C W. *Langmuir*, 2012, 28 (15): 6428~6435.
- [17] Hong S, Na Y S, Choi S, Song I T, Kim W Y, Lee H. *Adv Funct Mater*, 2012, 22 (22): 4711~4717.
- [18] Liebscher J, Mrówczyński R, Scheidt H A, Filip C, Hädade N D, Turcu R, Bende A, Beck S *Langmuir*, 2013, 29 (33): 10539~10548.
- [19] Klosterman L, Ahmad Z, Viswanathan V, Bettinger C J. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4(10): 1700041.
- [20] Iacomino M, Paez J I, Avolio R, Carpentieri A, Panzella L, Falco G, Pizzo E, Errico M. E, Napolitano A, del Campo A, d'Ischia M. *Langmuir*, 2017, 33 (9): 2096~2102.
- [21] Zhao L, Chen D, Hu W. *Langmuir*, 2016, 32 (21): 5285~5290.
- [22] Salomäki M, Tupala M, Parviainen T, Leiro J, Karonen M, Lukkari J. *Langmuir*, 2016, 32 (16): 4103~4112.
- [23] He A, Zhang C, Lv Y, Zhong Q Z, Yang X, Xu Z K. *Macromol Rapid Commun*, 2016, 37 (17): 1460~1465.
- [24] Geißler S, Barrantes A, Tengvall P, Messersmith P B, Tiainen H. *Langmuir*, 2016, 32 (32): 8050~8060.
- [25] Ding Y, Weng L T, Yang M, Yang Z, Lu X, Huang N, Leng Y. *Langmuir*, 2014, 30 (41): 12258~12269.
- [26] Zhang C, Wu B H, Du Y, Ma M Q, Xu Z K. *J Mater Chem C*, 2017, 5 (16): 3898~3902.
- [27] Ponzio F, Barthès J, Bour J, Michel M, Bertani P, Hemmerlé J, d'Ischia M, Ball V. *Chem Mater*, 2016, 28 (13): 4697~4705.
- [28] Zheng W, Fan H, Wang L, Jin Z. *Langmuir*, 2015, 31 (42): 11671~11677.
- [29] Luo C, Liu Q. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2017, 9 (9): 8297~8307.
- [30] Zangmeister R A, Morris T A, Tarlov M J. *Langmuir*, 2013, 29 (27): 8619~8628.
- [31] Zhang C, Ou Y, Lei WX, Wan L S, Ji J, Xu Z K. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55 (9): 3054~3057.
- [32] Zhang C, Li H N, Du Y, Ma M Q, Xu Z K. *Langmuir*, 2017, 33 (5): 1210~1216.
- [33] Zhou R, Ren P F, Yang H C, Xu Z K. *J Membr Sci*, 2014, 466 (15): 18~25.
- [34] Xu L, Liu X, Wang D. *Chem Mater*, 2011, 23(23): 5105~5510.
- [35] Chen F, Xing Y, Wang Z, Zheng X, Zhang J, Cai K. *Langmuir*, 2016, 32 (46): 12119~12128.
- [36] Ponzio F, Payamyar P, Schneider A, Winterhalte M, Bour J, Addiego F, Krafft M P, Hemmerlé J Ball V. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(19): 3436~3440.
- [37] Hong S, Schaber C F, Dening K, Appel E, Gorb S N, Lee H. *Adv Mater*, 2014, 26(45): 7581~7587.
- [38] Yang H C, Xu W, Du Y, Wu J, Xu Z K. *RSC Adv*, 2014, 4(85): 45415~45418.
- [39] Ponzio F, Le Houerou V, Zafeiratos S, Gauthier C, Garnier T, Jerry L, Ball V. *Langmuir*, 2017, 33 (9): 2420~2426.
- [40] Zhang R, Liu Y, He M, Su Y, Zhao X, Elimelech M, Jiang Z. *Chem Soc Rev*, 2016, 45 (21): 5888~5924.
- [41] Wang Z, Xu Y, Liu Y, Shao L. *J Mater Chem A*, 2015, 3(23): 12171~121718.
- [42] Swartjes J, Das T, Sharifi S, Subbiahdoss G, Sharma P K, Krom B P, Busscher H J, van der Mei H C. *Adv Funct Mater*, 2013, 23 (22): 2843~2849.
- [43] Miao J, Liu H, Li W, Zhang X. *Langmuir*, 2016, 32 (21): 5365~5372.
- [44] Clodt J I, Filiz V, Rangou S, Buhr K, Abetz C, Höche D, Hahn J, Jung A, Abetz V. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(6): 731~738
- [45] Chen L, Tan L, Liu S, Bai L, Wang Y. *J Biomater Sci Polym Ed*, 2014, 25(12): 766~785.
- [46] Xiang L N, Chen L J, Tan L, Zhang C, Cao F H, Liu S T, Wang Y M. *Chin Chem Lett*, 2013, 24 (7): 597~600.
- [47] Yin X B, Liu D Y. *J Chromatogr A*, 2008, 1212 (1/2): 130~136.
- [48] Wang G, Xu Q, Liu L, Su X, Lin J, Xu G, Luo X. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2017, 9 (36): 31153~31160.
- [49] Shevate R, Kumar M, Karunakaran M, Hedhili M N, Peinemann K V. *J Membr Sci*, 2017, 529(1): 185~194.

- [50] Liu Z, Hu J, Sun Q, Chen L, Feng X, Zhao Y. *Macromol Res*, 2017, 25 (5): 431~438.
- [51] Yeroslavsky G, Girshevitz O, Foster-Frey J, Donovan D M, Rahimipour S. *Langmuir*, 2015, 31 (3):1064~1073.
- [52] Xu L, Liu N, Cao Y, Lu F, Chen Y, Zhang X, Feng L, Wei Y. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2014, 6 (16):13324~13329
- [53] Liu Z, Hu Y. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2016, 8 (33): 21666~21673.
- [54] Liu Y, Chang C P, Sun T. *Langmuir*, 2014, 30 (11): 3118~3126.
- [55] Pan C, Chen L, Liu S, Zhang Y, Zhang C, Zhu H, Wang Y. *J Mater Sci*, 2016, 51 (5): 2427~2442.
- [56] Yang H C, Wu M B, Li Y J, Chen Y F, Wan L S, Xu Z K. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133 (32): 43792.
- [57] Zhou R, Ren PF, Yang H C, Xu ZK. *J Membr Sci*, 2014, 466(18): 18~25.
- [58] Tang YJ, Xu ZL, Xue SM, Wei YM, Yang H. *J Membr Sci*, 2017, 538(15): 9~17.
- [59] Du Y, Zhang C, Zhong QZ, Yang X, Wu J, Xu Z K. *Chem Sus Chem*, 2017, 10 (13): 2788~2795.
- [60] Lv Y, Du Y, Qiu W Z, Xu Z K. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2017, 9 (3): 2966~2972.
- [61] Zhang R X, Braeken L, Luis P, Wang X L, Van der Bruggen B. *J Membr Sci*, 2013, 437(12): 179~188.
- [62] Lv Y, Zhang C, He A, Yang SJ, Wu G P, Darling S B, Xu, Z K. *Adv Funct Mater*, 2017, 27 (27): 1700251.
- [63] Du Y, Qiu W Z, Lv Y, Wu J, Xu Z K. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2016, 8 (43): 29696~29704.
- [64] Yang X, Du Y, Zhang X, He A, Xu Z K. *Langmuir*, 2017, 33 (9): 2318~2324.

The Progress of Research and Application of Polydopamine Coatings

CHEN Li-juan^{1*}, WANG Jun¹, YAN Ye-han¹, TANG Gang²

(1. *College of Materials and Chemical Engineering, West Anhui University, Lu'an 237012, China;*

2. *School of Architecture and Civil Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China*)

Abstract: Dopamine could be oxidative self-polymerized under the weak alkaline condition, and formed surface-adherent polydopamine coatings onto a wide range of materials, including noble metals, metal oxides, inorganic and organic polymers and so on. Due to the special molecular structure of polydopamine coatings, secondary reactions could be used to create a variety of ad-layers and leaded to tailoring of the coatings for diverse functional uses. Besides, the functional materials surfaces also could be formed by one-pot strategy by the interaction of dopamine/polydopamine with the functional matter. In recent years, the two-step surface modification and one-step co-deposition surface modification methods based on polydopamine coatings were explored and applied in many areas. It is reported the latest research and application progress of polydopamine coating.

Key words: Surface modification; Co-deposition; Polydopamine; Adhesiveness