

含有邻苯二酚基团的材料在抗菌防污领域的研究进展

刘 通, 张智嘉*, 魏 浩

(青岛哈尔滨工程大学创新发展中心, 教育部超轻材料和表面技术重点实验室, 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 贻贝是海洋污损生物中最为常见的一类生物, 它可以粘附在几乎所有材料的表面, 这是由于贻贝能够分泌具有优异粘附性能的贻贝粘附蛋白。贻贝粘附蛋白结构中具有邻苯二酚基团, 并已被证明是一种有效的表面改性锚定剂, 几乎可以粘附在任何材料表面。本文针对含有邻苯二酚基团的材料, 结合近五年的国内外研究报道, 介绍了含有邻苯二酚基团材料的制备方法、抗菌防污机理、在船舶、医疗卫生方面的应用, 最后总结了抗菌防污材料的未来研究方向和有待解决的应用难题。

关键词: 邻苯二酚; 聚乙二醇; 抗菌; 表面改性; 防污

生物污损问题一直是人类面临的一个重大难题, 例如在食品安全领域, 细菌的滋生影响着人们的饮食健康^[1~3]; 在医疗领域, 未经特殊处理的医疗器械上极易附着微生物, 是在临床上造成各种并发症的最主要原因之一^[4~6]; 在海洋船舶领域, 海洋生物(贻贝、海藻等)极易大片地附着在船体、螺旋桨、船锚等位置上, 由于其具有很强的粘附性, 后期处理成本非常高, 而且极易腐蚀船体, 这给海洋运输极大的提高了成本^[7~8]。由表面能、分子间力、疏水性、离子或静电相互作用引起的材料表面非特异性蛋白质吸附, 这是造成生物污损的一个最主要的因素^[9], 它通常被认为是细菌最初粘附和随后生物膜形成的分子基础。细菌与表面的粘附可通过多种机制发生, 如生物特异性(蛋白质和多糖)和非生物特异性(疏水或静电)粘附。表面吸附的一层蛋白质似乎有助于细菌与表面的粘附。因此, 对材料表面进行改性处理成为了解决生物污损的高效途径之一。

目前, 提高材料生物相容性和防止生物污染的有效方法是利用聚乙二醇(PEG)^[10~20]、聚(羧基甜菜碱)^[21~26]、聚(磺基甜菜碱)^[27~30]和聚(2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱)^[31,32]进行表面改性。其中, PEG 在生物医学材料上的表面固定化是目前应用最为广泛的一种方法, 它可以减少不需要的生物分子和微生物的粘附。众所周知, PEG 具有极强的亲水性, 在水中有很好的溶解度, 结合水分子所引起的流体动力学体积大, 因此具有排斥蛋白质吸附和细胞粘附的隐形效应, 使得生物分子和微生物很难附着在表面上, 但是 PEG 本身粘附性能较差, 需要在基底表面之间用特定的相互作用来固定这种亲水性聚合物, 如贵金属上的硫酸酯、钛氧化物上的磷酸^[33]、以及各种氧化物上的有机硅烷和多胺^[34]。但这些表面特定的相互作用并不具有普适性, 因此, 开发简单、通用的表面改性方法对于构建先进材料的功能界面至关重要。近年来, 邻苯二酚作为一种与表面无关的锚定分子出现^[35~37], 并提供了一种将涂层与材料表面(包括亲水性、疏水性)结合的多用途方法, 为解决生物污损提供了新的方向。

本文结合近 5 年来的含有邻苯二酚基团的材料在防污领域的研究报道, 系统地归纳了含有邻苯二酚基团的材料制备方法及其防污机理, 并且对于防污重点应用领域进行了详细的介绍, 并指出现阶段存在的难点及未来研究发展方向。

1 含有邻苯二酚基团的材料制备方法及其防污机理

邻苯二酚基团之所以在防污领域应用得如此广泛, 得益于其良好的黏附性能。很多具有良好抗菌防

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.03.003

收稿: 2020-09-04; 修回: 2021-09-10;

基金项目: 国家自然科学基金(51803041);

作者简介: 刘通(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为抗菌高分子材料、防护涂层。E-mail: 1095228679@qq.com;

* 通讯联系人, E-mail: zhijia.zhang@hrbeu.edu.cn.

污性能的抗菌剂和抗菌聚合物对附着的表面具有很高的选择性,即它们不能很好地附着在所有表面上,但邻苯二酚基团的黏附性能具有普适性,因此将高抗菌防污性材料与邻苯二酚基团相结合,即可得到高黏附性的抗菌材料,进而起到防污作用。邻苯二酚基团与高抗菌性能的材料结合方法主要有两种,即含有邻苯二酚基团的抗菌聚合物,或含有邻苯二酚基团和抗菌纳米金属的材料。

1.1 含有邻苯二酚基团的抗菌聚合物

合成支链含有邻苯二酚基团的抗菌聚合物,然后通过邻苯二酚基团将抗菌聚合物锚定在基体表面上,制备出抗菌防污表面。这种方式在不失去生物活性的基础上,不需要释放杀菌剂就可以达到杀死微生物的目的,优点是对环境污染小,抑菌时间较长,抑菌效果主要取决于表面抑菌官能团的表面密度,抗菌聚合物可以按照抗菌原理分为被动抗菌聚合物和主动杀菌聚合物^[38]。

(1) 被动抗菌聚合物

被动抗菌聚合物并不与细菌接触,依靠空间位阻、静电排斥和低表面能来阻碍细菌附着,其中,关于聚乙二醇抗菌聚合物的研究最多,聚乙二醇具有优异的抗菌效果,并能有效地降低蛋白质和细菌的吸附。基于聚乙二醇长链的流动性、巨大的体积排斥和高度水化层的位阻效应,使其成为最常见的被动抗菌聚合物材料。

聚乙二醇表面的抗生物污染性能在很大程度上取决于接枝聚乙二醇的表面密度。为了构建高密度的聚乙二醇表面,多臂聚乙二醇越来越受到人们的关注^[39]。Mizrahi 等^[40]基于一种短链的两亲性四臂聚乙二醇多巴胺聚合物,制备出了聚合物颗粒,并通过邻苯二酚基团在基体表面固定,仅通过一步反应,即可在氧化钛表面形成了一层平均厚度约为 4 μm 的聚合物涂层。结果表明,此涂层具有优异的抗蛋白质黏附性,细胞附着被完全阻止了至少 8 周,而且涂层的毒性较低,该涂层方法对植入生物体后易受污染的生物医学器件具有潜在的适用性。

Dang 等^[41]报道了一种用于制备生物相容性和防污性超薄涂层的与速率无关的仿生改性方法(图 1)。磷酸胆碱(PC)和贻贝黏合剂邻苯二酚基团接枝在 8 臂聚乙二醇的氨基端,通过接枝同时带有 PC 和活性酯基团的无规共聚物来引入 PC 基团,修饰后的 8 臂聚乙二醇从水溶液中锚定在不同的基质上,形成细胞外膜模拟表面。利用表面等离子体共振(SPR)技术测定蛋白质/细菌与涂层的实时相互作用结果表明,涂层具有良好的抗蛋白质吸附和短期抗菌黏附性能。长期的细菌粘附、血小板和 L929 细胞粘附结果有力地支持 SPR 结论。此外,细胞膜模拟物和贻贝粘附蛋白模拟物 PEG-2c-23PC 对 L929 成纤维细胞几乎没有任何毒性,涂层表面表现出最好的抗生物污染性能。

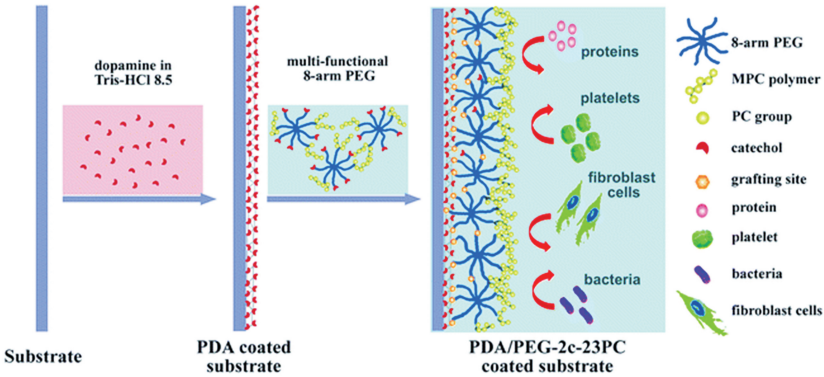


图 1 聚多巴胺介导的磷酸胆碱和邻苯二酚封端的 8 臂 PEG 涂层的涂层结构和防污性能示意图^[41]

Figure 1 The schematic illustration of coating construction and fouling resistance of the PDA-mediated PC and catechol end-capped 8-arm PEG coating^[41]

Mohammad 等^[42]合成了一种基于两性离子-多巴胺聚合物微凝胶的通用涂料。用不同的多巴胺组分(5mol%和 10mol%)和交联剂组分(0、1mol%和 4mol%)通过分散聚合的方法,合成两性离子-多巴胺微凝胶,随后纯化的两性离子-多巴胺微凝胶在乙醇混合水溶液中再分散进行成膜处理。多巴胺因为结

构中带有邻苯二酚基团,除了可以作为粒子内交联剂外,也可以作为界面黏合剂,分别提供涂层的机械强度和与不同基底的强粘附性。通过用荧光标记的牛血清蛋白进行蛋白质吸附测试(图 2),其结果展现出了良好的防污性能。

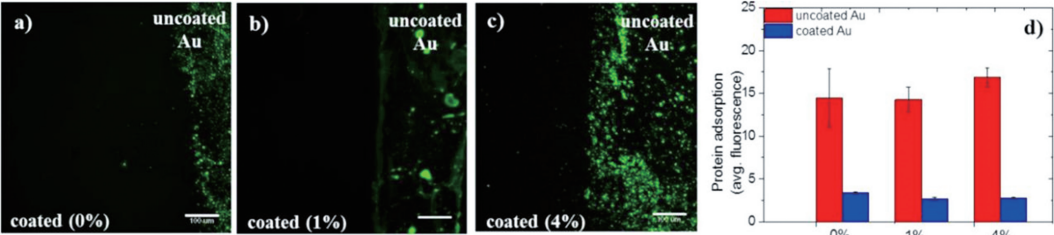


图 2 (a-c)荧光显微镜测试涂层的防污性能。有涂层的一侧几乎没有荧光蛋白染色,而未涂层的裸金表面显示出许多蛋白质聚集;(d)暴露于荧光标记的牛血清蛋白样品的平均荧光强度^[42]

Figure 2 (a-c) Confocal microscopy of antifouling performance. The coated side showed nearly no stain of the fluorescent proteins, whereas the uncoated bare gold surface showed many protein aggregations.
(d) Average fluorescence intensity of samples exposed to fluorescently tagged BSA protein^[42]

聚甘油(PG)及其衍生物因其易接近性、较高的热稳定性和氧化稳定性,被确定为非常理想的防污 PEG 替代品^[43~47]。超支化聚甘油(hPG)具有高度分支结构,由具有亲水表面基团的柔性脂肪族聚醚主链组成,表现出类似或比 PEG 更好的抗蛋白质性能。Wei 等^[48]首次系统地研究了邻苯二酚功能化超支化聚甘油(hPG)对不同表面防污性能的影响(图 3)。结果表明,单个邻苯二酚的强度不足以将 hPG 稳定在表面上,而游离邻苯二酚过多会导致蛋白质吸附和细胞粘附,如 30%的邻苯二酚将生物惰性的 hPG 转变为蛋白质黏合化合物,因此,当邻苯二酚含量为 5%~10%时,hPG 具有最佳的稳定性和防污性能。弱碱性条件下的交联可以形成多层膜,提高涂层的稳定性。此外,邻苯二酚 hPG 除了具有显著的防污性能外,还表现出极低的细胞毒性。该邻苯二酚 hPG 还可以作为一种宏观锚定剂,将不同的功能分子固定在表面上,具有普遍适用性。

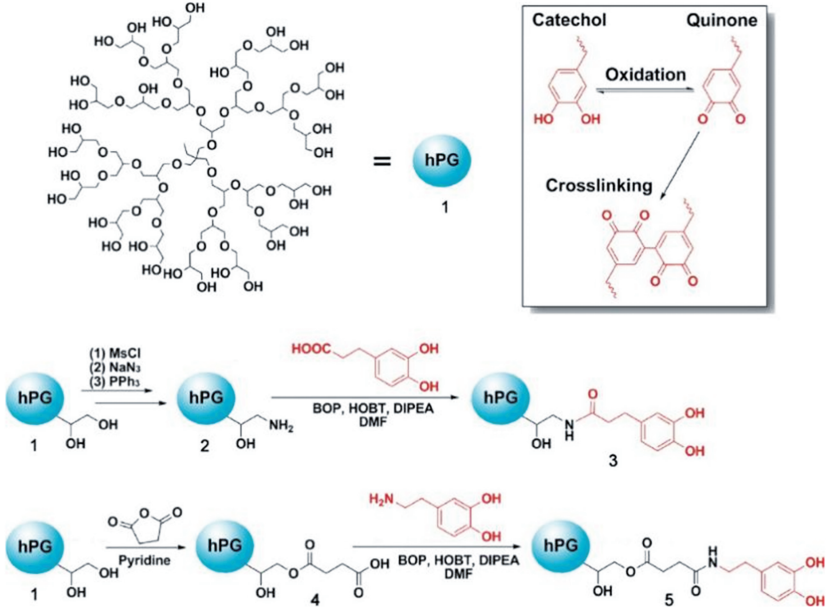


图 3 (1)未改性的超支化聚甘油,(2)聚甘油胺(hPG-NH₂),(3)具有酰胺键的儿茶酚聚甘油(hPG-Cat),
(4)聚甘油琥珀酸酯(Hpg-COOH),(5)具有酯键的儿茶酚聚甘油(hPG-ester-Cat)^[48]

Figure 3 (1) Unmodified hyperbranched polyglycerol, (2) polyglycerylamine (hPG-NH₂), (3) catecholic polyglycerol,
(4) polyglycerol succinate (Hpg-COOH), (5) catecholic polyglycerol with ester bond (hPG-ester-Cat)^[48]

我们课题组^[49]也制备了含有邻苯二酚基团的抗菌功能单体 OHABA(N,N' -[(4,5-dihydroxy-1,2-phenylene)bis(methylene)] bisacrylamide),并将其修饰到了 PE 保鲜膜上,有效抑制大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的生长,对大肠杆菌的抗菌率最高可达 97.7%,枯草芽孢杆菌的抗菌率最高为 92.1%。抗菌膜在细菌培养液中培养一周后发现,表面修饰有 OHABA 的抗菌膜能够有效防止细菌在表面生成及粘附(图 4)。

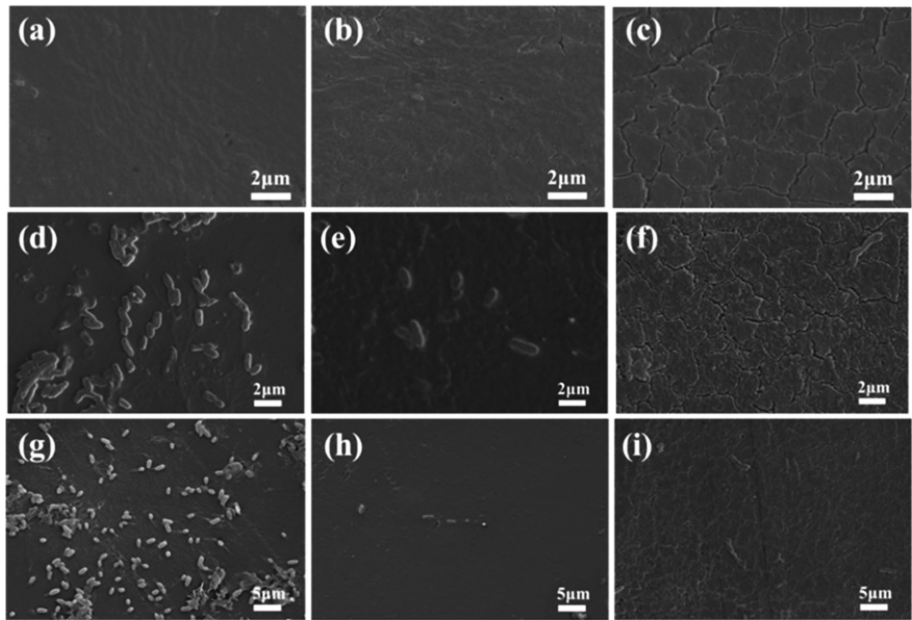


图 4 PE 保鲜膜的扫描电子显微镜图像

(a)等离子体处理的 PE 膜;(b)将 POHABA 敷涂至等离子体处理的 PE 膜并用紫外法进行固化;(c)将 POHABA 敷涂至等离子体处理的 PE 膜;(d)PE-Plasma 与大肠杆菌混合;(e)PE-Plasma-POHABA-UV 与大肠杆菌混合;(f)PE-Plasma-POHABA-P 与大肠杆菌混合;(g)PE-Plasma 与枯草芽孢杆菌混合;(h)PE-Plasma-POHABA-UV 与枯草芽孢杆菌混合;(i)PE-Plasma-POHABA-P 与枯草芽孢杆菌混合^[49]

Figure 4 SEM images of PE cling films

(a) PE-Plasma; (b) PE-Plasma-POHABA-UV; (c) PE-Plasma-POHABA-P; (d) PE-Plasma mixed with *E. coli*; (e) PE-Plasma-POHABA-UV mixed with *E. coli*; (f) PE-Plasma-POHABA-P mixed with *E. coli*; (g) PE-Plasma mixed with *B. subtilis*; (h) PE-Plasma-POHABA-UV mixed with *B. subtilis*; (i) PE-Plasma-POHABA-P mixed with *B. subtilis*^[49]

(2)主动杀菌聚合物

主动杀菌聚合物是直接和细菌接触,通过杀死细菌达到抗菌的目的。应用最广的主动抗菌聚合物是表面修饰了正电性季铵盐的聚合物,该聚合物与细胞壁直接接触,破坏其细胞质膜,使细胞内物质流失,最终导致细胞死亡。Wu 等^[50]以 2-氯-3',4'-二羟基苯乙酮和 N,N -二甲基十二胺为原料,经简单季铵化反应合成了季铵化邻苯二酚(QCat),并将其作为活性抗菌剂制备了一种抗菌涂料(图 5)。QCat 在 Tris-HCl 溶液中通过氨基和邻苯二酚基团之间的交联反应与支化聚乙烯亚胺(PEI)反应,通过简单的共沉积过程在各种基底上形成均匀的涂层。PEI/QCat 涂层在 QCat 与 PEI 的用量比大于 1:2 时,涂层对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均具有高效的抗菌活性,并在玻璃、金属和塑料基体上具有良好的附着力,且涂层在所有基体上的附着力均能达到 3B 级。

Liu 等^[51]合成了一系列卤代多巴胺甲基丙烯酰胺(DMA),它含有用氯、溴或碘官能团修饰的邻苯二酚侧链。随后分别用卤代二甲基丙烯酸酯与丙烯酰胺和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)的热引发聚合反应应用 AIBN 法制备水凝胶,用氯代二甲基丙烯酸酯(DMA-Cl)与丙烯酰胺共聚制备了线型共聚物,抗菌测试结果显示合成的含有邻苯二酚基团的水凝胶和共聚物对革兰氏阳性金黄色葡萄球菌和革兰氏阴

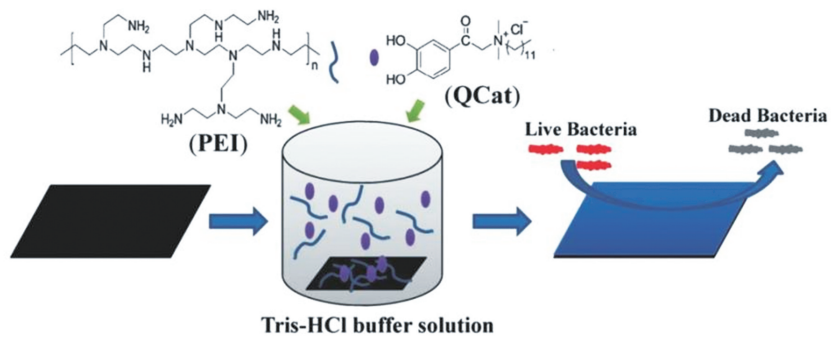


图 5 PEI/QCat 抗菌涂层的制备方案^[50]

Figure 5 Preparation scheme of PEI/QCat antibacterial coating^[50]

性大肠杆菌的杀灭率超过 99%。基于分子对接和分子动力学模拟,氯官能化的邻苯二酚可以通过直接接触细菌潜在地抑制细菌中烯酰基-脂酰基载体蛋白还原酶(FabI)步骤中的脂肪酸合成,FabI 是 II 型脂肪酸合酶途径还原步骤中的限速酶,在完成每一轮脂肪酰基碳链延长中起着至关重要的作用。

1.2 含有邻苯二酚基团和抗菌纳米金属的材料

邻苯二酚基团不光是一种很强的锚定剂,还具有不错的还原性。近年来,很多研究利用邻苯二酚基团的特性,金属纳米粒子负载到基体表面,获得功能化材料,例如将纳米银和多巴胺相结合,制备高效抗菌涂层。Yoo 等^[52]开发了一种聚肽嵌段共聚物,该嵌段共聚物中的抗蛋白聚肌氨酸(pSar)嵌段与多巴胺修饰的聚谷氨酸嵌段相结合,用于表面包覆和合成银纳米粒子(Ag NPs)。实验结果表明,当 pSar 嵌段长度越短时,其防污性能越好(可能是由于链长增长导致接枝密度变小)。邻苯二酚在其中承担了两个功能:一是作为一个有效的锚定基团作用于金属氧化物表面,二是诱导 Ag NPs 的形成(图 6)。由于邻苯二酚基团的双重作用,pSar 刷和抗菌 Ag NPs 不仅能稳定地粘附在金属氧化物表面,而且表现出被动防污和主动抗菌活性,同时具有良好的生物相容性。

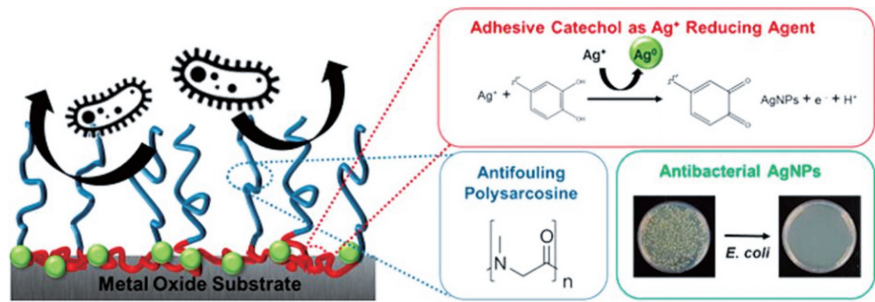


图 6 通过邻苯二酚还原形成银纳米粒子以及用 pSar 刷和银纳米粒子改性的 TiO₂ 表面的示意图^[52]

Figure 6 Formation of Ag NPs by reduction by catechol and schematic depiction of TiO₂ surfaces modified with pSar brushes and Ag NPs^[52]

Cao 等^[53]基于铜纳米粒子的防污性能,以多巴胺作为偶联剂,在 304 不锈钢(SS)上沉积了一层铜纳米粒子。实验结果表明,大肠杆菌的粘附率下降了 80.4%,金黄色葡萄球菌下降 92.1%,三角藻下降 98.15%(图 7)。主要是因为 Cu-NPs 在水环境中释放 Cu²⁺,通过破坏细胞膜的完整性杀死生物体。

2 含有邻苯二酚基团材料的应用

在日常生活中,生物污染的威胁和伤害无处不在,大到军事工程,小到人们日常的衣食住行,而这其中最具有代表性的就是海洋船舶和医疗卫生领域。

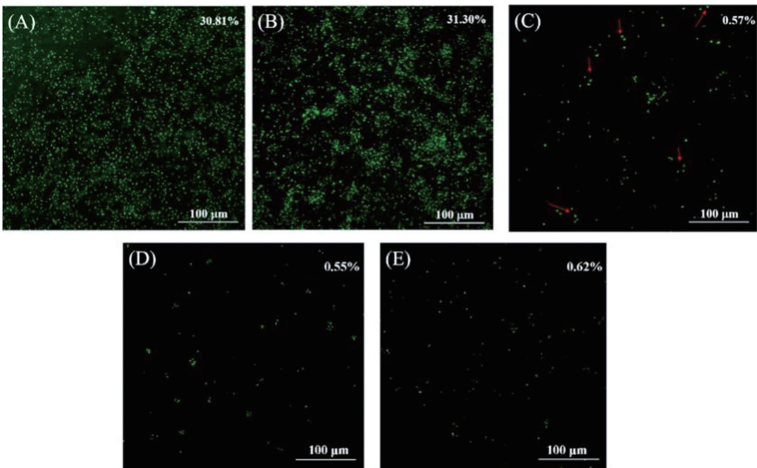


图 7 抗三角褐指藻试验

(A) 不锈钢表面, (B) 多巴胺改性不锈钢表面, (C-E) 为分别在藻类溶液中浸泡 1、2 和 3 周后, 用铜纳米粒子改性表面的图像^[53]

Figure 7 Anti-*Phaeodactylum tricornutum* assay

(A) stainless steel (SS) surface; (B) DS surface; (C to E) the images of copper nanoparticles (Cu NPs) modified surfaces after 1, 2, and 3 weeks of immersion in algal solution, respectively^[53]

2.1 海洋船舶

航海业和海洋产业已成为推动世界经济高速发展的重要力量, 然而海洋污损物会极大地阻碍船只的正常航行, 降低船只的航行速度, 使得船只的耗油量极大提高, 并且海洋污损物的分泌物会加速船只和设备的腐蚀。目前最常用的解决办法就是使用防污涂料, 防污涂料大致分为自抛光型防污涂料、毒剂型防污涂料、低表面能防污涂料和仿生型防污涂料等^[54]。理想的防污涂料应该对海洋中的动植物均有防污效果并且防污期限足够长, 目前防污涂料的有效期基本为 1~5 年。Kim 等^[55]构建了一种含有邻苯二酚基团的涂层, 这种涂层是将聚多巴胺和六臂聚乙二醇邻苯二酚通过邻苯二酚-Fe³⁺-邻苯二酚的交联作用连接到一起, 在不同的基底上成功地构建了具有优异抗硅藻粘附性的 PEG 膜(5nm 厚)。该涂层在海水中浸泡 4 周后, 薄膜的防污性能仍然有效(图 8)。

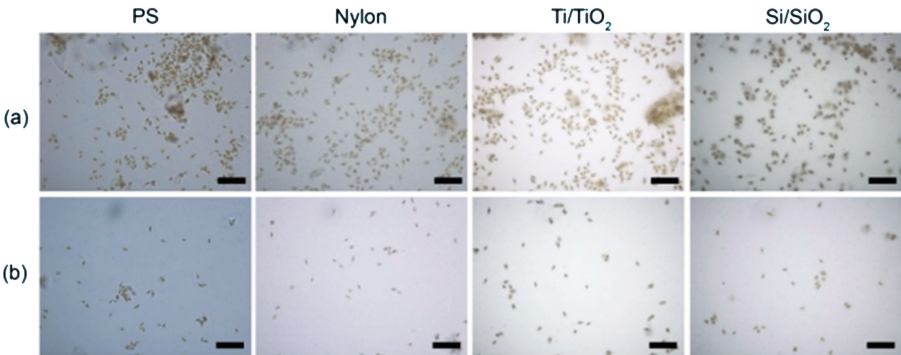


图 8 负载 PEG-C/Fe³⁺ 膜前(a)和后(b)附着在各种表面上的硅藻的代表性光学图像^[55]

Figure 8 Representative optical images of *A. coffeaeformis* diatoms attached on various surfaces before (a) and after (b) PEG-C/Fe³⁺ film formation^[55]

Yeon 等^[56]合成了一种同时含有邻苯二酚和胺基的两性离子多巴胺衍生物(ZW-DOPA)(图 9), 并通过控制 ZW-DOPA 的氧化反应, 形成了良好的海洋防污表面, 并成功地在各种基底上进行了表面改性, 如二氧化钛、不锈钢和尼龙。与未涂覆的底材相比, 涂覆 ZW-DOPA 的底材具有较高的耐海洋硅藻

粘附性。

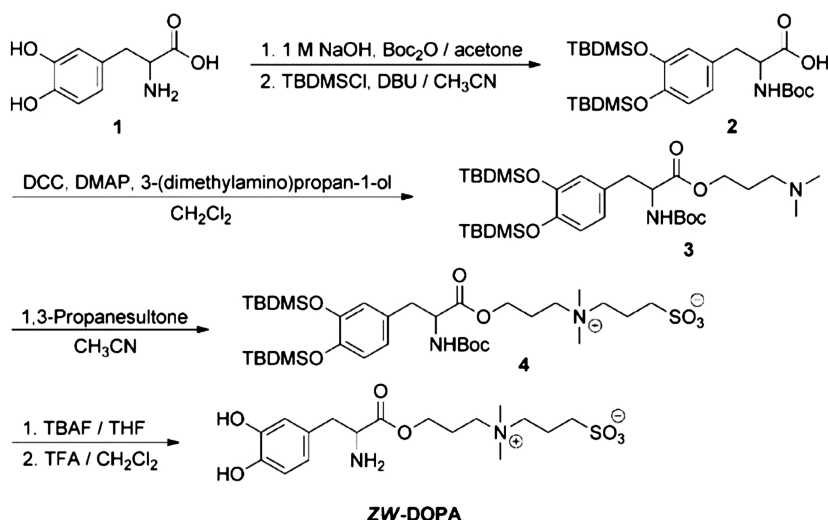


图 9 两性离子多巴胺衍生物(ZW-DOPA)的合成方法^[56]

Figure 9 Synthetic Procedure of 3-((3-((2-Amino-3-(3,4-dihydroxyphenyl)propanoyl)oxy)propyl)dimethylammonio)propane-1-sulfonate, ZW-DOPA^[56]

Xu 等^[57]介绍了一种简单、可扩展的聚乙二醇二缩水甘油醚与多巴胺环氧化胺聚合制备邻苯二酚聚乙二醇(CaPEG)的方法(图 10)。在烷基磺化反应过程中,CaPEG 主链中形成的叔胺基可以转化为磺基苯醚结构,从而形成邻苯二酚和两性离子双功能 PEG(SBCaPEG)。在温和的条件下,含邻苯二酚的 CaPEG 和 SBCaPEG 可以锚定在不同的基底表面,包括不锈钢(SS)、钛和硅片。CaPEG-和 SBCaPEG 涂层有效地降低了蛋白质(白蛋白-异硫氰酸荧光素结合物)和牛血浆纤维蛋白原)的吸附,并且有效降低了细菌(假单胞菌和大肠杆菌)和微藻(咖啡双孔菌)的粘附,表面具有优异的防污效果,因此这种涂料在海洋船舶船体方面的应用前景非常的广阔。

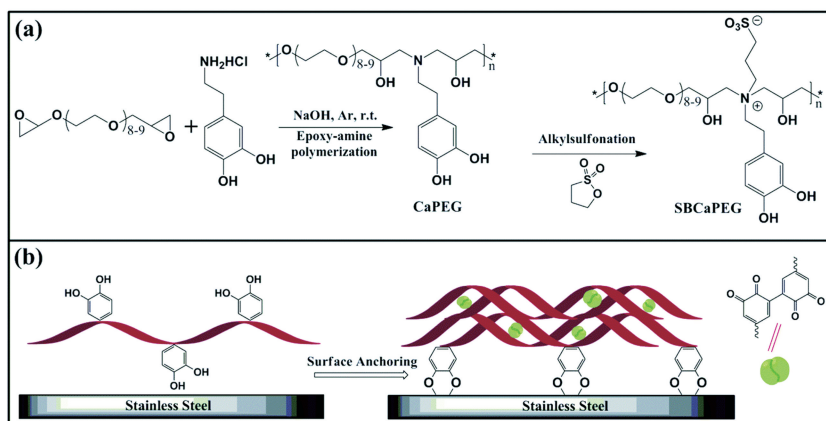


图 10 (a)CaPEG 和 SBCaPEG 的合成路线;(b)在不锈钢表面制备防污涂层的仿生方法示意图^[57]

Figure 10 (a) Synthesis route of CaPEG and SBCaPEG; (b) schematic illustration of a biomimetic approach to prepare the antifouling coating on SS surfaces^[57]

2.2 医疗卫生

微生物感染已经成为人类健康的第一杀手,尤其在医疗领域,所有医疗器件的表面都为微生物的生长提供了适宜的环境。除了开发新型抗菌剂用于治疗微生物的传染外,目前很多研究针对医疗器件的微生物污染,制备新型抗菌聚合物材料。

由于细菌污染和血小板质量下降的风险,血小板的保质期有限。大多数血小板储存袋是由聚氯乙烯和增塑剂的混合物制成的,称为 pPVC。为了提高 pPVC 与血小板的生物相容性,抑制细菌生物膜的形成,Hadjesfandiari 等^[58]开发了一种可以延长血小板储存袋储存时间的防污涂料,首先将 pPVC 在多巴胺缓冲溶液中 10h,制备 11nm~13nm 的多巴胺层,然后将被多巴胺包覆的 pPVC 浸入到所制备的聚合物(D51-cat)的缓冲液中,生成 3nm~4nm 的聚合物层(图 11),最后再向涂层中引入一种阳离子抗菌肽 E6,得到了复合涂层 PDA-DA51-E6-cat。涂覆该涂层后,pPVC 表面的水接触角由 70°变为 40°,纤维蛋白原的抗吸附性能增加了 70%,说明此涂层可以有效抵抗细菌生物膜的形成,并且显著降低了血小板的黏附力。

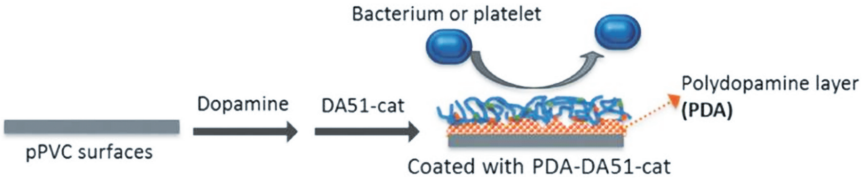


图 11 由 PDA 和 DA51-cat 组成的双层防污涂层改性的血小板袋试样(pPVC)的示意图^[58]
Figure 11 For platelet bag coupons (pPVC), a two-layer coating consisting of PDA and DA51-cat was required to introduce antifouling properties^[58]

Wang 等^[59]研究了邻苯二酚与 O-硫酸化壳聚糖(O-sulfated chitosan)直接偶联制备聚醚砜(PES)超滤膜的方法,并通过添加己二胺进一步调整了膜的组成和性能。结果发现制备的 O-硫酸化壳聚糖膜可提高 PES 膜的蛋白质防污性能。该涂层可进一步硫酸化,得到 N, O-硫酸化壳聚糖涂层(N, O-sulfated chitosan coatings),赋予 PES 膜更丰富的功能。N, O-硫酸化壳聚糖涂膜具有高抗凝活性、低血小板活化、低补体活化和低溶血率,有利于细胞增殖,具有良好的生物相容性。同时,膜通量对离子强度具有持久的敏感性,且该涂料在不同的高分子膜上也具有适用性,因此可以用于各种生物领域。

3 总结与展望

邻苯二酚由于其良好且普遍的黏附性能而被广泛应用于抗菌防污领域,特别是对于聚乙二醇抗菌聚合物。修饰后的聚乙二醇通过邻苯二酚基团良好的锚定作用,可实现对不同基底表面进行改性,从而达到防止蛋白质附着、形成细菌生物膜以及减少生物污损的目的。

基于邻苯二酚基团的抗菌防污材料在高效性、持久性和生物相容性三方面仍有待进一步的提高。同时抗菌防污材料在实际应用中仍存在以下难题。

(1)当前所研究的防污涂层大部分是以浸涂法为主,但是浸涂法的实际工业应用相当有限,只能处理小面积的表面区域,而且依赖于涂层容器,这就变得十分低效且成本增加,因此,对于开发适用于喷涂法的抗菌防污涂层仍有待进一步的研究;

(2)持久性对于海洋防污来说至关重要,而持久性则归根于邻苯二酚基团在表面的锚定程度和抗菌基团在表面的分布均匀程度。虽然有人通过邻苯二酚与阳离子或者赖氨酸的自适应协同作用,增加了邻苯二酚对于表面的粘附程度,但涂层的持久性仍难以满足实际需求;

(3)针对于不同的应用领域,抗菌防污材料的抗菌防污性要求是不一样的,针对性的开发研制新型抗菌防污材料,才能更好的应用在特定的领域。比如,在海洋应用方面,自有机锡防污涂料禁止使用以来,对于防污涂层的研究主要集中在环保方面,因此能够有效地趋避海洋生物的附着是较为理想的方法;而在生物医疗领域,需要有针对性的杀灭细菌、病毒等有害生物,且兼具高抗凝活性、低血小板活化、低补体活化和低溶血率。

参考文献：

- [1] Franz C, Boehnlein C, Gareis M, Besten H D, Bohnlein C, Gareis M, Zwietering M, Fusco V. Trends Food Sci Technol, 2018, 81: 155~158.
- [2] Yamamoto S, Asakura H, Igimi S. Food Hyg Safe Sci, 2017, 58(1): 1~11.
- [3] Hu M, Gurtler J B. J Food Protect, 2017, 80(9): 1506~1536.
- [4] Devine R, Singha P, Handa H. Biomater Sci, 2019, 7(8): 3438~3449.
- [5] Li Z S, Yang X X, Liu H, Yang X H, Shan Y, Xu X, Shang S B, Song Z Q. Chem Eng J, 2019, 374: 564~575.
- [6] Campoccia D, Montanaro L, Arciola C R. Biomaterials, 2013, 34(34): 8533~8554.
- [7] Zhang J, Pan M, Luo C, Chen X P, Kong J R, Zhou T. J Environ Chem Eng, 2016, 4(2): 2545~2555.
- [8] Kim B J, Park S M, Jo N J. Polymer-Korea, 2017, 41(5): 811~819.
- [9] Wei Q, Becherer T, Angioletti~Uberti S, Dzubiella J, Wischke C, Neffe A T, Lendlein A, Ballauff M, Haag R. Angew Chem Int Ed Engl, 2014, 53(31): 8004~8031.
- [10] Pollack K A, Imbesi P M, Raymond J E, Wooley K L. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(21): 19265~19274.
- [11] Prime K L, Whitesides G M. Science, 1991, 252(5009): 1164~1167.
- [12] Kim H S, Ham H O, Son Y J, Messersmith P B, Yoo H S. J Mater Chem B, 2013, 1(32): 3940~3949.
- [13] Chen J X, Zhou Y F, Yan D Y, Chen D Y, Fang J J, Yu S R, Liu Y. J Controlled Release, 2013, 172(1): E147~E147.
- [14] Ding X, Yang C, Lim T P, Hsu L Y, Engler A C, Hedrick J L, Yang Y Y. Biomater, 2012, 33(28): 6593~6603.
- [15] Chen L J, Zeng R J, Xiang, L N, Luo Z F, Wang Y M. Analytical Methods, 2012, 4(9): 2852~2859.
- [16] Punitha N, Saravanan P, Mohan R, Ramesh P S. Applied Surf Sci, 2017, 392: 126~134.
- [17] Gol R M, Bera A, Banjo S, Ganguly B, Jewrajka S K. J Membr Sci, 2014, 472: 154~166.
- [18] Khalil F, Franzmann E, Ramcke J, Dakischew O, Lips K S, Reinhardt A, Heisig P, Maison W. Colloids Surf B, 2014, 117: 185~192.
- [19] Xing C M, Meng F N, Quan M, Ding K, Dang Y, Gong Y K. Acta Biomater, 2017, 59: 129~138.
- [20] Noguer A C, Olsen S M, Hvilsted S, Kiil S. J Coat Technol Res, 2016, 13(4): 567~575.
- [21] Lin W F, Ma G L, Ji F Q, Zhang J, Wang L G, Sun H T, Chen S F. J Mater Chem B, 2015, 3(3): 440~448.
- [22] Kostina N Y, Sharifi S, Pereira A S, Michalek J, Grijpma D W, Rodriguez E C. J Mater Chem B, 2013, 1(41): 5644~5650.
- [23] Wang Y, Shen J, Yuan J. J Colloid Interf Sci, 2016, 480: 205~217.
- [24] Jin X. X, Jiang Y, Shen J. Colloids Surf B, 2016, 145: 275~284.
- [25] Wang G Z, Wang L G, Lin W F, Wang Z, Zhang J, Ji F Q, Ma G L, Yuan Z F, Chen S F. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(31): 16938~16945.
- [26] Chien H W, Keng M C, Wang M J, Chen H Y, Huang S T, Tsai W B. Langmuir, 2014, 30(47): 14257~14262.
- [27] Zhao W W, Ye Q, Hu H Y, Wang X L, Zhou F. J Mater Chem B, 2014, 2(33): 5352~5357.
- [28] Xin X X, Li P F, Zhu Y Y, Shi L G, Yuan J, Shen J. Langmuir, 2019, 35(5): 1788~1797.
- [29] Davenport D M, Lee J H, Elimelech M. Sep Purif Technol, 2017, 189: 389~398.
- [30] Schlenoff J B. Langmuir, 2014, 30(32): 9625~9636.
- [31] Tan D S, Li Z, Yao X L, Xiang C L, Tan H, Fu Q. J Mater Chem B, 2014, 2(10): 1344~1353.
- [32] Xu Y, Takai M, Ishihara K. Biomaterials, 2009, 30(28): 4930~4938.
- [33] Zoulalian V, Monge S, Zurcher S, Textor M, Robin J J, Tosatti S. J Phys Chem B, 2006, 110(51): 25603~25605.
- [34] Stanicki D, Boutry S, Laurent S, Wacheul L, Nicolas E, Crombez D, Elst L V, Lafontaine D L J, Muller R N. J Mater Chem B, 2014, 2(4): 387~397.
- [35] Kang T, Banquy X, Heo J, Lim C, Lynd N A, Lundberg P, Oh D X, Lee H K, Hong Y K, Hwang D S, Waite J H, Israelachvili J N, Hawker C J. ACS Nano, 2016, 10(1): 930~937.
- [36] Han L, Gong L, Chen J, Zhang J, Xiang L, Zhang L, Wang Q, Yan B, Zeng H. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(2): 2166~2173.
- [37] Chiloeches A, Echeverria C, Cuervo-Rodriguez R, Placha D, Lopez-Fabal F, Fernandez-Garcia M, Munoz-Bonilla A. Prog Org Coat, 2019, 136: 105272.
- [38] Zhang Z Z, Han X J. Acta Polymerica Sinica, 2018 (3): 1~11.
- [39] Kim H S, Ham H O, Son Y J, Messersmith P B, Yoo H S. J Mater Chem B, 2013, 1(32): 3940~3949.

- [40] Mizrahi B, Khoo X, Chiang H H, Sher K J, Feldman R G, Lee J J, Irusta S, Kohane D S. *Langmuir*, 2013, 29(32): 10087~10094.
- [41] Dang Y, Quan M, Xing C M, Wang Y B, Gong Y K. *J Mater Chem B*, 2015, 3(11): 2350~2361.
- [42] Vatankhah-Varnosfaderani M, Hu X B, Li Q X, Adelnia H, Ina M, Sheiko S S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(24): 20869~20875.
- [43] Imran ul~haq M, Lai B F, Chapanian R, Kizhakkedathu J N. *Biomaterials*, 2012, 33(35): 9135~9147.
- [44] Wyszogrodzka M, Haag R. *Biomacromolecules*, 2009, 10(5): 1043~1054.
- [45] Kainthan R K, Hester S R, Levin E, Devine D V, Brooks D E. *Biomaterials*, 2007, 28(31): 4581~4590.
- [46] Weinhart M, Grunwald I, Wyszogrodzka M, Gaetjen L, Hartwig A, Haag R. *Chem Asian J*, 2010, 5(9): 1992~2000.
- [47] Weinhart M, Becherer T, Haag R. *Chem Commun (Camb)*, 2011, 47(5): 1553~1555.
- [48] Wei Q, Becherer T, Mutihac R C, Noeske P L, Paulus F, Haag R, Grunwald I. *Biomacromolecules*, 2014, 15(8): 3061~3071.
- [49] Zhang Z J, Han X J. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2019, 105: 110088.
- [50] Wu Z L, Wang J M, Pei D F, Li L, Mu Y B, Wan X B. *Macromol Mater Eng*, 2018, 303(2):1700430.
- [51] Liu B, Zhou C, Zhang Z T, Roland J D, Lee B P. *Chem Eng J*, 2021, 403: 126340.
- [52] Yoo J, Birke A, Kim J, Jang Y, Song S Y, Ryu S, Kim B S, Kim B G, Barz M, Char K. *Biomacromolecules*, 2018, 19(5): 1602~1613.
- [53] Cao P, Cao Z M, Yuan C Q. *Biomacromolecules*, 2019, 51(8): 809~816.
- [54] Zhang Z C, Qi F G, Zhao N. *Mater Rep*, 2019, 33(S2): 116~120.
- [55] Kim S, Gim T, Jeong Y, Ryu J H, Kang S M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(9): 7626~7631.
- [56] Yeon D K, Ko S, Jeong S, Hong S P, Kang S M, Cho W K. *Langmuir*, 2018, 35(5): 1227~1234.
- [57] Xu L Q, Pranantyo D, Neoh K G, Kang E T, Teo S L M, Fu G D. *Polym Chem*, 2016, 7(2): 493~501.
- [58] Hadjesfandiari N, Weinhart M, Kizhakkedathu J N, Haag R, Brooks D E. *Adv Healthc Mater*, 2017, 7(5): 2192~2659.
- [59] Wang R, Xie Y, Xiang T, Sun S D, Zhao C S. *J Mater Chem B*, 2017, 5(16): 3035~3046.

Advances in the Research of Materials Containing Catechol Groups in the Field of Antibacterial and Antifouling

LIU Tong, ZHANG Zhi-jia^{*}, WEI Hao

(*Qingdao Innovation and Development Center of Harbin Engineering University, Key Laboratory of Superlight Material and Surface Technology of Ministry of Education, College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China*)

Abstract: Mussels are one of the most common marine fouling organisms. Nearly all surfaces can be adhered by mussels. The excellent adhesion property of mussels attributes to the mussel adhesion proteins, which has the catechol group in the structure. As an effective surface modified anchoring agent, the catechol group has been proved to have the ability to adhere to any material surface. In this paper, according to the recent five years of domestic and foreign research reports, the materials containing catechol group are introduced. The preparation method and anti-fouling mechanism of the materials containing catechol group and the applications in the fields of ships, medical and health are summarized. Finally, the future research direction of anti-fouling materials and the problems of the reality applications are prospected.

Key words: Catechol; Poly(ethylene glycol); Antibacterial; Surface modification; Antifouling