

贻贝仿生胶粘剂研究进展

李肖亭^{1,2}, 吴冶平², 张银宇², 赵秀丽^{1,2*}

(1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要:海洋贻贝因其分泌的含邻苯二酚结构的多巴粘附蛋白而拥有在潮湿或者水下环境对不同固体表面快速而牢固的粘附能力。通过模仿贻贝中大量丰富的多巴粘附蛋白结构的仿生胶粘剂能在干燥和水下环境中实现对各种基材的有效粘接。最近十余年来,学术界一直致力于合成含邻苯二酚结构的仿生聚合物胶粘剂,探究聚合物本体和外界环境对胶粘剂粘接性能的影响。本文分别从贻贝仿生胶粘剂粘接机理和材料设计两个方面,综述了含邻苯二酚结构仿生胶粘剂的研究现状。

关键词:多巴; 贻贝仿生; 粘接; 胶粘剂

引言

在自然界中,海洋贻贝能够在水环境中粘附于各种礁石表面,目前研究发现超过 30 种贻贝粘附蛋白在粘附过程中起着不同的作用,如去除矿物质表面水分子、增强内聚力、粘附力等^[1, 2]。虽然贻贝粘附蛋白机理尚不完全清楚,但多巴(DOPA)中的邻苯二酚结构与不同基材表面相互作用对增强粘附起着关键性作用,包括氢键^[3]、金属-邻苯二酚配位键^[4]、 π - π / π -阳离子作用^[5]和静电力相互作用^[6, 7]等。贻贝粘附化学的研究重点在人工合成贻贝仿生胶粘剂,通过引入含邻苯二酚结构的单体到不同类型的聚合物体系中,如环氧树脂、丙烯酸酯、聚氨酯、聚苯乙烯等,研究人员已成功设计了一系列具有优异性能的多功能胶粘剂。这些贻贝仿生胶粘剂除了具有高强度的粘接性能之外,还具有生物降解性^[8]、刺激反应性^[9]、抗菌抗炎活性^[10]和自愈能力等^[11],可广泛应用于生物医学和工程领域。随着贻贝粘附化学的不断深入研究,其它类非石油基聚合物材料也有研究报道,例如聚苯并噁嗪^[12]、聚乙烯醇^[2, 13]、聚丙烯酸-DOPA 凝聚层^[14]、聚乙烯吡咯烷酮^[4],包括丙烯酸酯衍生物聚乙二醇^[9, 15]和丙烯酰胺^[16, 17]。这些材料皆可应用于不同种类基材,包括金属、玻璃、木材、高分子等,甚至在具有低表面能的聚四氟乙烯表面都展现了较高的粘接强度,并兼具优良的力学性能。贻贝仿生胶粘剂的研究已经持续了几十年,目前已经取得相当大的进展,本文主要从贻贝仿生胶粘剂粘接机理和材料设计两个方面,综述了含邻苯二酚结构的仿生胶粘剂的研究现状。

1 贻贝仿生胶粘剂粘接机理

1.1 本体交联机理

研究发现,含邻苯二酚的聚合物本体交联机理有两种方式,一是在碱性环境或氧化物(氧化酶)作用下邻苯二酚易被氧化成邻苯醌。醌具有很强的反应活性,与含胺基的单体皆可发生迈克尔加成反应或希夫碱反应,这有助于增强胶粘剂的内聚强度和耐水性(见图 1)^[18]。然而,研究发现 pH 值会影响多巴胺(DA)氧化交联,随 pH 值不断增大会导致 DA 过度氧化交联,从而导致聚合物粘接强度下降^[19]。

另一种是加入金属离子作为交联剂,邻苯二酚能够与不同的金属离子螯合形成可逆的配合物,包括

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.04.006

收稿:2021-02-03;修回:2021-07-21;

基金项目:国家自然科学基金(51903227);

作者简介:李肖亭(1996-),女,硕士,从事贻贝仿生粘接材料研究;

* 通讯联系人,E-mail: zhaoxiuli@caep.cn.

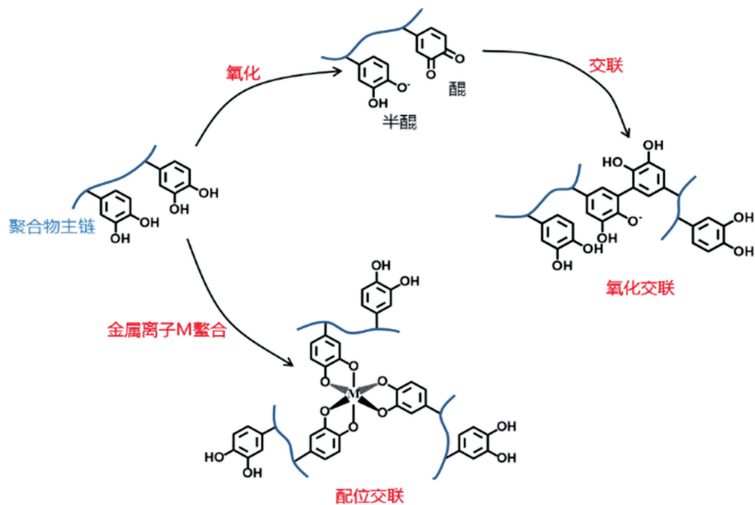


图 1 含邻苯二酚结构聚合物交联机理图

Figure 1 Crosslinking-mechanism diagram of catechol-cotaining polymers

Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 V^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 等(见图 1)^[6, 20~23]。也有研究提出邻苯二酚可与硼酸形成络合物网络结构,并通过调节 pH 维持胶粘剂界面粘合可逆性,随着 pH 值增大逐渐形成邻苯二酚硼酸络合本体交联从而减小界面粘接强度(见图 2)^[17]。有研究报道了 pH 值变化对 Fe^{3+} -邻苯二酚配位交联体系的聚合物的影响,发现随着 pH 值增加单配位的 Fe^{3+} -catechol 配合物会逐渐形成双配位或三配位结构(见图 3)^[13]。还有研究发现在基于邻苯二酚氧化交联和邻苯二酚- Fe^{3+} 配位交联的双重交联体系中,配位交联比氧化交联速度更快,配位交联占据主导地位,并且 Fe^{3+} 可以通过配位交联阻止邻苯二酚氧化^[24]。因此,聚合物中邻苯二酚结构能够通过氧化交联和配位交联影响聚合物本体内聚强度,从而影响粘接强度。

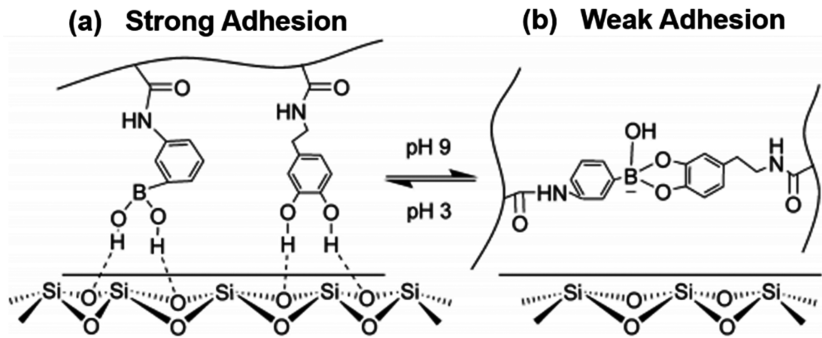


图 2 含有邻苯二酚和苯基硼酸官能团的智能胶粘剂示意图

(a) 在酸性 pH 下,与硼硅酸盐基材形成强界面粘接;(b) 在碱性 pH 下,与硼硅酸盐基材容易形成弱界面粘接
(2016 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[20]

Figure 2 Schematic representation of the smart adhesive containing catechol and phenylboronic acid functional groups
(a) In an acidic pH emironment, strong interfacial bonding with the wetted borosilicate substrate is formed;
(b) In an alkaline pH emironment, weak interfacial bonding with the borosilicate substrate is easily formed
(Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2016 John Wiley & Sons, Inc.)

1.2 表界面作用机理

研究发现邻苯二酚能够与不同基材表面形成相互作用,包括氢键^[3]、金属-邻苯二酚配位键^[4]、 π - π / π -阳离子作用^[5]和静电力相互作用^[6, 7]等。邻苯二酚分子结构中的羟基能够与多种基材表面作用形成双

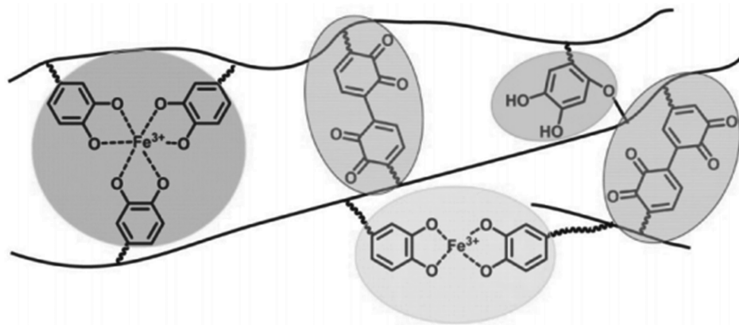


图3 含有 Fe^{3+} 的基于聚乙烯醇的仿生胶粘剂的邻苯二酚单体可能的交联结构

(2017 John Wiley & Sons, Inc 版权许可)^[13]

Figure 3 Possible cross-linked structure of catechol moieties of PVA-based mussel-inspired adhesives containing Fe^{3+}

(Reprinted with permission from Ref. [13]; Copyright 2017 John Wiley & Sons, Inc.)

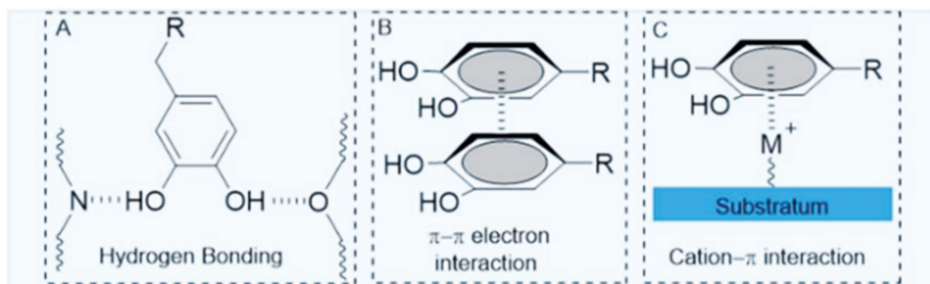


图4 多巴的邻苯二酚侧基不同相互作用和反应产物示意图

(a) 邻苯二酚通过羟基形成氢键; (b) 两个苯环之间形成 π - π 相互作用; (c) 苯环与带正电荷粒子形成 π 苯阳离子相互作用

(2016 John Wiley & Sons, Inc 版权许可)^[20]

Figure 4 Schematic diagram of possible interactions and reaction products of the catechol side chain of Dopa

(a) Catechol forms hydrogen bonds through its $-\text{OH}$ groups; (b) π - π electron interaction between two benzene rings;

(c) benzene ring react with positively charged ions to form cation- π interaction

(Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2016 John Wiley & Sons, Inc.)

氢键增强界面粘合(见图 4a),如云母、二氧化硅和聚甲基丙烯酸甲酯^[25~27]。同时,其结构中的苯环能够与其它芳环形成 π - π 电子相互作用(见图 4b),改善含邻苯二酚的聚合物的内聚性能,使它们能够粘附于富含芳族化合物(例如聚苯乙烯)和金基底的表面上^[26, 28]。苯环也可与带正电荷离子形成阳离子- π 相互作用,这是水中最强的非共价相互作用之一(见图 4c)^[29]。阳离子- π 相互作用可以增强邻苯二酚对带电基材表面的吸附作用,并有助于增强含阳离子官能团和芳香族离子的材料的内聚性能,并且阳离子- π 相互作用能够有效补充由于邻苯二酚氧化导致的水下粘合性能下降^[30]。

在贻贝仿生胶粘剂界面结构表征方面,常用的手段有原子力显微镜(AFM)、X 射线光电子能谱(XPS)和频共振光谱(SFG)和中子衍射技术等^[31~33]。XPS 已经被用来研究外界环境对聚合物表面组成的影响,例如研究环氧涂层湿热老化前后表面元素组成变化及性能^[34, 35]。SFG 和 AFM 均能用来研究聚合物表面结构和特性,尤其是研究聚合物表面特性、本体及外界环境之间的关系^[36]。SFG 独有的特性是能够实时原位探测掩埋界面及提供界面分子基团取向信息,具有界面选择性,例如固化前后界面官能团取向变化^[37]。中子衍射技术也是表征聚合物/金属界面的重要手段,有报道采用中子反射技术研究界面处环氧树脂结构,发现在临近界面处环氧树脂中官能团密度增加而交联密度降低^[38]。虽然,目前的研究重点在人工合成贻贝仿生聚合物,多巴或邻苯二酚在不同基材界面处的分子信息及取向信息则很少受到关注,但不同基材表面基团化学组成信息的研究对粘接性能同样至关重要。

2 贻贝仿生胶粘剂设计

2.1 环氧树脂类

环氧胶粘剂因其高粘接强度、持久性、耐热性而被广泛用于航空航天、汽车、船舶和建筑行业。然而,未改性的环氧树脂耐水性差、韧性差,使其应用受到限制。几十年来,研究者们一直在致力于提高其粘接性能并改善这些缺点,例如添加纳米填料,进行固化剂改性等。近年来,已有研究报道了衍生自环氧单体的含邻苯二酚聚合物(见图5)。

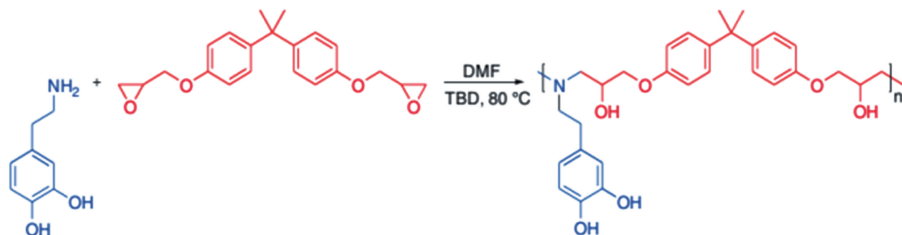


图5 含DA结构环氧聚合物合成示意图(2020 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[39]

Figure 5 Synthetic schematic diagram of epoxy polymer containing dopamine structure

(Reprinted with permission from Ref. [39]; Copyright 2020 John Wiley & Sons, Inc.)

Zhou等^[39]利用DA和2,2-双(4-缩水甘油氧基苯基)丙烷(BGOP)单体在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中发生环氧-胺点击反应合成P(DA-a-BGOP)(见图4),并与酞胺和苯乙胺进行对比,发现含酞胺(7.19MPa)和苯乙胺(4.03MPa)的粘接强度更低。该聚合物经热压(200℃、10MPa)后在不锈钢基板上显示出高达16.39MPa的粘接强度,并且水下粘接测试显示玻璃基板粘合强度为1.05MPa。Maniyeri等^[40]也报道了通过DA与环氧单体以1:1和2:1在碱性条件下交联制备得到线性聚合物L1和L2,将其用于基材表面预处理,经碱性聚合物溶液(L1)处理之后显著增强了环氧树脂与基材的粘合作用,其干燥、水下粘接强度分别为9MPa、7~7.5MPa。耐水性研究显示经L1表面预处理的样本在水中浸泡20天后,其粘合强度仍可达到4MPa。

Dai等^[41]报道了耐水性能更好的环氧胶粘剂,将多巴胺直接作为固化剂的一部分,并选择三种常用的固化剂,分别是苯乙胺(PEA)、Ancamine® 1618和二亚乙基三胺(DETA),以确定最适合环氧体系的固化剂。发现经PEA/DA体系固化的环氧粘合强度显著高于其它两种体系固化剂,粘合强度可达到16.3MPa。该环氧胶体系在水中浸泡30天后,粘接强度仅下降10%,即使在水中浸泡230天之后,粘合强度仍高达7MPa,表明多巴胺的引入显著提高了环氧胶的耐水性。

2.2 丙烯酸酯类

丙烯酸酯树脂是一种玻璃状热塑性材料,可以应用于涂料和胶粘剂,具有广泛的粘接性、耐水性和耐久性。丙烯酸酯由于具有较高活性的双键,因此可通过丙烯酸酯单体与含邻苯二酚结构的单体聚合生成改性丙烯酸酯类胶粘剂(见图6)。

Messersmith等^[42]报道了一种将贻贝蛋白粘附特性与壁虎脚纳米结构相结合的混合胶粘剂,通过多巴胺甲基丙烯酰胺(DMA)与甲氧基丙烯酸乙酯(MEA)共聚生成P(DMA-co-MEA)聚合物薄膜,并涂覆于由聚甲基硅氧烷(PDMS)加工的一系列纳米聚合物阵列。该混合胶粘剂在干燥和潮湿环境下均能保持一千多次接触循环的粘接性能,且能在任何环境下都能实现各种基材可逆粘接。Wilker等^[43]也利用DMA、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和聚(乙二醇)(PEG)甲基醚甲基丙烯酸甲酯合成的仿生三元共聚物,通过改变PEG和MMA比例,研究聚合物模量、延展性与强度之间的关系。研究发现,随着PEG摩尔比增加,聚合物延展性增加,但材料强度和粘接性能降低,当PEG摩尔比为45%时,粘接强度最大为2.2MPa。Barbara等^[3]合成了含邻苯二酚的丙烯酸酯用作粘接界面预处理,以增强聚甲基丙烯酸酯

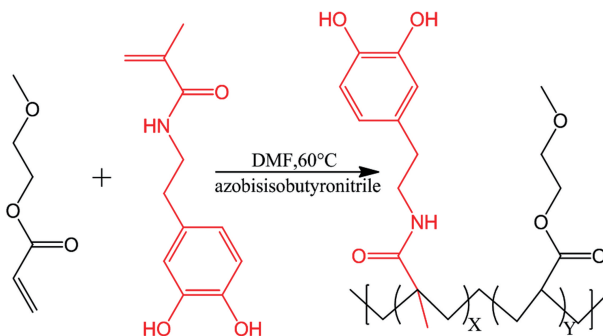


图 6 含多巴胺结构丙烯酸酯聚合物合成示意图

Figure 6 Synthetic schematic diagram of acrylate polymer containing dopamine structure

(PMA)与基材粘接作用。经丙烯酸酯预处理的云母粘合强度可达 4.5MPa,相比传统的磷酸盐基(1.9MPa)和硅烷基(3.8MPa),其粘接强度更大。Zhang 等^[44]首先合成 L-多巴胺甲基丙烯酰胺(L-DMA)和甘油-聚己内酯丙烯酸酯(GPCL-MA),并采用紫外线引发聚合得到可降解的 P(L-DMA-GPCL-MA)聚合物。该聚合物具有良好的热稳定性和高粘接强度,在不锈钢和铝基材表面分别展现出 3.2、2.93MPa 的粘接强度,也能强有力地粘接低表面能的基材,如聚丙烯、聚四氟乙烯。他们随后又利用丙烯酸正丁酯(BA),采用自由基聚合手段合成了 P(BA-co-L-DMA),该聚合物中在不同溶液均能表现出优良的粘接性能,包括离子溶液(Mn^{3+} 、 $(IO_4)^{-}$),酸碱溶液(pH=4,6,7,8)^[45]。

2.3 聚苯乙烯类

贻贝粘附化学中邻苯二酚结构在增强粘附上起着重要作用,所以模拟贻贝粘附蛋白的仿生粘附分子结构应尽可能简单。因此,3,4-二羟基苯乙烯是模拟贻贝粘附蛋白结构较理想的选择,苯乙烯与 3,4-二羟基苯乙烯共聚可以得到含邻苯二酚最简单的聚合物结构(见图 7),并且聚苯乙烯作为聚合物主链,可以减少单体对主体聚合物的结构和热扰动的影响。

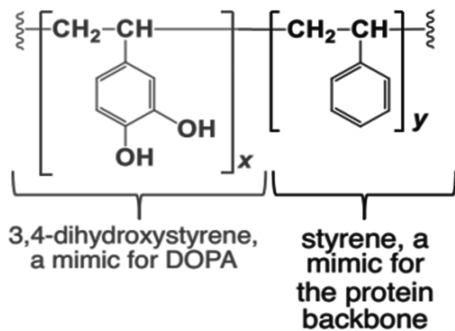


图 7 聚(3,4-二羟基苯乙烯-共-苯乙烯),模拟海洋贻贝粘附蛋白的一种简单聚合物

(2014 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[46]

Figure 7 Poly[(3,4-dihydroxystyrene)-co-styrene], a simplified polymer mimicking the adhesive proteins of marine mussels (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright 2014 John Wiley & Sons, Inc.)

Wilker 等^[47]首次报道了模仿贻贝粘附蛋白结构的聚(3,4-二羟基苯乙烯-co-苯乙烯)共聚物,他们以正丁基锂为引发剂通过阴离子聚合并经三溴化硼脱保护得到该聚合物,其粘接强度(7MPa)与商业化的氰基丙烯酸酯胶粘剂粘接强度相当。之前的研究表明分子量会影响聚合物的力学性能,因此他们进一步深入研究了分子量的影响,发现随着重均分子量(M_w)从 27000g/mol 提升至 105000g/mol,粘接强度会从 1MPa 提升至 5MPa,表明聚合物分子量会影响材料的粘接特性^[48]。由于改变邻苯二酚含量对材料物理特性有影响,因此他们控制聚合单体 3,4-二羟基苯乙烯与苯乙烯的摩尔比,进一步优

化交联剂种类、固化条件、聚合物浓度、填料种类等因素,在干燥条件下粘接强度可达 11MPa,优于商业化应用的氰基丙烯酸酯和环氧树脂胶粘剂^[46]。虽然合成的聚(邻苯二酚-苯乙烯)聚合物在不同基材表面表现出较高的粘接强度,但是粘接测试是在干燥条件下进行的,水下粘接性能需要进一步研究。Wilker 等^[49]继而直接合成了仿贻贝粘附蛋白的聚苯乙烯,直接用于水下粘接,设计得到了最优的分子结构,其水下粘接强度约 3MPa,优于其它商业化胶粘剂(环氧、超级胶),是该体系水下粘接强度最大的聚合物。

2.4 其它类

聚氨酯(PU)由于其较高的粘接强度而广泛用于多种基材的粘接。但是,其传统生产方法使用有毒的异氰酸酯,因此制备过程对人体和环境都会产生危害。因此,研究者们通过二(聚)环状碳酸酯与二(聚)胺的加聚合成得到环保的聚(羟基聚氨酯),其粘接性能可以与传统聚氨酯相媲美。Panchireddy 等^[50]报道了通过三环碳酸酯、六亚甲基二胺和多巴胺制备的新型聚羟基氨基甲酸酯(PHU)胶,并加入 ZnO 纳米颗粒增强 PHU 的内聚强度和粘接强度。由于 PHU 本体含有较多的羟基,因此当邻苯二酚含量为 3.8mol%时,PHU 在铝表面的最大剪切强度为 24.1MPa,同时在其它基材表面(不锈钢、木材、树脂玻璃、塑料等)均表现出较高的粘接性能。

环氧树脂、丙烯酸酯和聚氨酯等工业合成胶粘剂均源自石油等化石燃料,这些胶粘剂具有很强的粘合力,也具有持久性,从而导致胶粘剂回收再利用困难。虽然通过将贻贝粘附化学与这些材料相结合合成了新型高粘接强度胶粘剂,但是大多数胶粘剂都不能进行降解回收再利用或者其降解产物具有毒性。因此,研究者们采用多糖、蛋白质、植物油和微生物发酵产品(乳酸等)与贻贝粘附化学结合开发能和石油基胶粘剂相竞争的生物基胶粘剂。这些胶粘剂原料容易获得,具有天然无毒性和可降解性。Wilker 等^[51]利用 $\text{Sn}(\text{oct})_2$ 副反应合成了含邻苯二酚的聚乳酸(PLA)类聚酯胶粘剂(catechol-PLA)。该胶粘剂在温和条件下可以实现与基材表面可逆粘接,是一种可降解的环境友好胶粘剂^[54]。该聚合物在铝板上表现出 2.6MPa 的粘接强度,水下粘接强度仍可达 1.0MPa。随后他们通过进一步优化交联剂种类、填料种类、聚合方法(包括聚合物浓度,聚合时间,固化时间和固化温度)等改善粘接性能,以实现合成与商业胶粘剂粘接强度相当的生物基胶粘剂,其粘接强度最大可达 5.8MPa^[52, 53]。也有研究报道通过将可再生资源 3,4-二氢乙氧基肉桂酸(DHCA)和 3,4-二羟基苯丙酸(4HPPA)进行热缩聚反应合成一种新型生物共聚酯聚(DHCA-co-4HPPA),玻璃表面搭接剪切强度可达 9.6MPa,其粘接性能优于商业的瞬时超级胶(3.5MPa)^[54]。

近年来,聚苯并噁嗪作为一种新型的热固性树脂备受关注,热固性的聚苯并噁嗪具有一系列出色的性能,如良好的热稳定性、机械强度和低可燃性,其固化过程几乎零收缩率,聚合过程无催化剂。聚苯并噁嗪不同于环氧树脂、聚氨酯等大分子树脂,其分子量较小,且单体分子具有相当大的设计灵活性,因此,邻苯二酚很容易引入聚苯并噁嗪主链中。Lu 等^[12]通过邻苯二酚、苯胺和多聚甲醛的曼尼奇反应合成了含邻苯二酚的苯并噁嗪单体,然后通过开环聚合得到含邻苯二酚基团的聚苯并噁嗪聚合物,其在不锈钢表面展现了 2.6MPa 的粘接强度,粘接性能优于一般的苯并噁嗪。随后他们又合成了含羧基的聚苯并噁嗪,然后向该聚苯并噁嗪体系中引入邻苯二酚- Fe^{3+} 可逆交联体系,赋予材料可重复加工特性和优良的热力学性能^[55]。Messersmith 等^[56]报道了将邻苯二酚基团引入到苯并噁嗪单体中,并通过开环聚合合成含以聚苯并噁嗪为主链的酚类衍生物。粘接实验表明,单纯苯并噁嗪单体展现的剪切粘接强度较低,而当苯并噁嗪单体与含有柔性链段的聚苯并噁嗪聚合时显著提高了苯并噁嗪单体的剪切强度,在铝表面展现了高达 16MPa 的剪切粘接强度,而与市售的核-壳橡胶增韧环氧添加剂混合则剪切强度可超过 20MPa。

3 结语

贻贝快速而牢固的粘附力已经在胶粘剂领域获得了广泛的关注。通过对贻贝粘附蛋白的研究进

一步探明了贻贝仿生胶粘剂粘接机理,包括交联机理和表面作用机理。随着贻贝仿生胶粘剂研究的不断深入,基于环氧树脂、丙烯酸酯、聚苯乙烯等体系的研究已经取得巨大的进展,成功设计了一系列具有高粘接性能的多功能胶粘剂。

贻贝仿生胶粘剂的研究重点在引入邻苯二酚结构与聚合物相结合,而贻贝粘附化学中其它类型的相互作用,如氨基酸残基、阳离子、阴离子和疏水基团等也需要平衡控制各种相互作用力,从而促进贻贝与各种基材表面的牢固结合,因此将与邻苯二酚结构相似的其它多酚类化合物引入聚合物中也应是贻贝仿生胶粘剂的研究方向之一。贻贝仿生胶粘剂依旧是胶粘剂领域未来的重点研究方向,但是目前贻贝仿生的研究面临挑战,合成过程涉及邻苯二酚保护/脱保护,过程繁琐且涉及有毒有害高污染有机溶剂,难以商业化应用。因此,开发一种简单且通用的合成模拟贻贝粘附特性聚合物的方法是本领域未来发展方向。

参考文献:

- [1] Xu Y, Liu Q, Narayanan A, Jain D, Dhinojwala A, Joy A. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4(22): 1700506.
- [2] Mu Y, Wan X. *Macromol Rapid Commun*, 2016, 37(6): 545~550.
- [3] Seo S, Lee D W, Ahn J S, Cunha K, Filippidi E, Ju S W, Shin E, Kim B, Levine Z A, Lins R D, Israelachvili J N, Waite J H, Valentine M T, Shea J E, Ahn B K. *Adv Mater*, 2017, 29(39): 1703026.
- [4] Li A, Mu Y, Jiang W, Wan X. *Chem Commun*, 2015, 51(44): 9117~9120.
- [5] Subramanian A S, Tey J N, Zhang L, Ng B H, Roy S, Wei J, Hu X M. *Polymer*, 2016, 82: 285~294.
- [6] Emilie F, Céline F D, Christine J, Joël L, David F, Patrice W, Christophe D. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(1): 236~270.
- [7] Saad M C R. *Chim*, 2008, 12(5): 577~601.
- [8] Ai Y, Wei Y, Nie J, Yang D. *J Photochem Photobiol, B: Biology*, 2013, 120: 183~190.
- [9] Filippidi E, Cristiani T R, Eisenbach C D, Waite J H, Israelachvili J N, Ahn B K, Valentine M T. *Univ Of California S B C U Science (New York, N. Y.)*, 2017, 358(6362): 502~505.
- [10] Puertas-Bartolomé M, Fernández-Gutiérrez M, García-Fernández L, Vázquez-Lasa B, San Román J. *Eur Polym J*, 2018, 98: 47~55.
- [11] Han L, Lu X, Liu K, Wang K, Fang L, Weng L, Zhang H, Tang Y, Ren F, Zhao C, Sun G, Liang R, Li Z. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 2561~2574.
- [12] He Y, Gao S, Lu Z. *Polymer*, 2018, 158: 53~58.
- [13] Wu Z, Li L, Mu Y, Wan X. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218(16): 1700206.
- [14] Li A, Xu Z, Sun N, Si Z, Xu Y, Guo X. *J Appl Polym Sci*, 2018, 136(9): 47126.
- [15] Shafiq Z, Cui J, Pastor-Pérez L, San Miguel V, Gropeanu R A, Serrano C, Del Campo A. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(18): 4332~4335.
- [16] Sparks B J, Hoff E F T, Hayes L P, Patton D L. *Chem Mater*, 2012, 24(18): 3633~3642.
- [17] Narkar A R, Barker B, Clisch M, Jiang J, Lee B P. *Chem Mater*, 2016, 28(15): 5432~5439.
- [18] Krogsgaard M, Nue V, Birkedal H. *Chem Eur J*, 2016, 22(3): 844~857.
- [19] Zhao Y, Wu Y, Wang L, Zhang M, Chen X, Liu M, Fan J, Liu J, Zhou F, Wang Z. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 2218.
- [20] Kord F P, Lee B P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2017, 55(1): 9~33.
- [21] Jing Y, Wei W, Eric D, Rebekah K A, Jacob N I, J Herbert W. *Nat Chem Biol*, 2011, 7(9): 588~590.
- [22] Haeshin L, Norbert F S, Phillip B M. *Proc National Acad Sci*, 2006, 103(35): 12999~13003.
- [23] Hagenau A, Suhre M H, Scheibel T R. *Prog Polym Sci*, 2014, 39(8): 1564~1583.
- [24] Xu H, Nishida J, Ma W, Wu H, Kobayashi M, Otsuka H, Takahara A. *ACS Macro Lett*, 2012, 1(4): 457~460.
- [25] Danner E W, Kan Y, Hammer M U, Israelachvili J N, Waite J H. *Biochemistry-US*, 2012, 51(33): 6511~6518.
- [26] Lu Q, Danner E, Waite J H, Israelachvili J N, Zeng H, Hwang D S. *J R Soc Interface*, 2013, 10(79): 20120759.
- [27] Yu J, Wei W, Menyo M S, Masic A, Waite J H, Israelachvili J N. *Biomacromolecules*, 2013, 14(4): 1072~1077.
- [28] Hwang D S, Zeng H, Lu Q, Israelachvili J, Waite J H. *Soft Matter*, 2012, 8(20): 5640.
- [29] Lu Q, Oh D X, Lee Y, Jho Y, Hwang D S, Zeng H. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(14): 3944~3948.
- [30] Das S, Rodriguez N R M, Wei W, Waite J H, Israelachvili J N. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(36): 5840~5847.

- [31] Myers J N, Zhang C, Lee K, Williamson J, Chen Z. *Langmuir*, 2013, 30(1): 165~171.
- [32] Chen Z, Ward R, Tian Y, Baldelli S, Opdahl A, Shen Y, Somorjai G A. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(43): 10615~10620.
- [33] Paquet M, Sylvestre J, Gros E, Boyer N. *Underfill Delamination to Chip Sidewall in Advanced Flip Chip Packages*. San Diego, CA, 2009.
- [34] Zhang D, Ward R S, Shen Y R, Somorjai G A. *J Phys Chem B*, 1997, 101(44): 9060~9064.
- [35] Ulrich N W, Myers J N, Chen Z. *RSC Adv*, 2015, 5: 105622.
- [36] Opdahl A, Koffas T S, Amitay-Sadovsky E, Kim J, Somorjai G A. *J Phys: Condensed Matter*, 2004, 16(21): R659-R677.
- [37] Vázquez A V, Holden B, Kristalyn C, Fuller M, Wilkerson B, Chen Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(5): 1640~1651.
- [38] M. S. Kent W F M D, Domeier L A, Wong A P Y, G. S. Smith J M. 1997.
- [39] Sha X, Zhang C, Qi M, Zheng L, Cai B, Chen F, Wang Y, Zhou Y. *Macromol Rapid Commun*, 2020, 41(10): 2000055.
- [40] Baby M, Periya V K, Sankaranarayanan S K, Maniyeri S C. *Appl Surf Sci*, 2020, 505: 144414.
- [41] Dai F, Chen F, Wang T, Feng S, Hu C, Wang X, Zheng Z. *J Mater Sci*, 2016, 51(9): 4320~4327.
- [42] Lee H, Lee B P, Messersmith P B. *Nature*, 2007, 448(7151): 338~341.
- [43] Meredith H J, Wilker J J. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(31): 5057~5065.
- [44] Zhang X Y, Liu H H, Yue L P, He J M, Bai Y P. *Polym Degrad Stabil*, 2019, 167: 130~138.
- [45] Zhang X, Liu H, Yue L, Bai Y, He J. *J Mater Sci*, 2020, 55(18): 7981~7997.
- [46] Heather J M, Courtney L J, Wilker J J. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(21): 3259~3267.
- [47] Matos-Pérez C R, White J D, Wilker J J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(22): 9498~9505.
- [48] Jenkins C L, Meredith H J, Wilker J J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(11): 5091~5096.
- [49] North M A, Del G C A, Wilker J J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(8): 7866~7872.
- [50] Panchireddy S, Grignard B, Thomassin J, Jerome C, Detrembleur C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(11): 14936~14944.
- [51] Jenkins C L, Siebert H M, Wilker J J. *Macromolecules*, 2017, 50(2): 561~568.
- [52] Siebert H M, Wilker J J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(15): 13315~13323.
- [53] Siebert H M, Wilker J J. *Eur Polym J*, 2019, 113: 321~327.
- [54] Wang S, Kitamura Y, Hiraishi N, Taira S, Tsuge A, Kaneko T, Kaneko D. *Polymer*, 2019, 165: 152~162.
- [55] He Y, Gao S, Jubsilp C, Rimdusit S, Lu Z. *Polymer*, 2020, 192: 122307.
- [56] Higginson C J, Malollari K G, Xu Y, Kelleghan A V, Ricapito N G, Messersmith P B. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(35): 12271~12279.

Research Progress of Mussel-inspired Adhesives

LI Xiao-ting^{1,2}, WU Ye-ping², ZHANG Yin-yu², ZHAO Xiu-li^{1,2*}

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*;

2. *Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

Abstract: Marine mussel has mastered rapid and robust adhesion with diverse solid surfaces in wet/underwater conditions, due to dopa adhesion protein containing catechol group secreted by mussel. The mussel-inspired adhesives, which mimic the abundant dopa adhesion protein in mussels, can effectively bond to various substrates in dry/underwater conditions. In the last decade, many researchers have been devoted to synthesizing biomimetic polymer adhesives containing catechol structure, and to exploring the influence of polymer bulk and external environment on the adhesion properties of the adhesives. The recent research progress of mussel-inspired adhesives with catechol is reviewed from the aspect of adhesion mechanism and materials design.

Key words: Dopa; Mussel-mimetic; Bonding; Adhesives