

多巴及其衍生物黏附性的研究与应用进展

陈丽娟, 曾容菊, 王延梅*

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要:多巴(DOPA)是海洋贻贝等生物分泌黏液的重要组成部分,它具有很强的黏附性,不仅可以黏附在无机材料表面,也可以黏附在有机材料表面。进一步的研究表明,含邻苯二酚基团的多巴类衍生物同样具有与多巴相类似的强黏附性,由此发展起来的聚多巴胺涂层在诸多领域已得到应用。基于上述研究成果,科学家们将多巴及其衍生物引入高分子中,得到了一系列黏附性能强的仿生高分子,在各领域也已得到应用。本文综述了多巴及其衍生物黏附机理的研究和它们在各领域的应用现状。

关键词:多巴;多巴类衍生物;仿生高分子;黏附性

海洋中丰富的生物物种及其特异的化学结构,使其成为筛选各种功能性材料的资源宝库。海洋贻贝类生物足丝分泌的黏性蛋白在潮湿的水环境下所展现出的超强黏附性尤为引人注目,这种优异性能是目前其它黏合剂所无法比拟的。因此,根据海洋贻贝类生物分泌的黏性蛋白的组成和结构,开发可在水环境中使用的仿生黏合剂是目前材料科学的研究热点之一。

1 多巴及其衍生物黏附机理概述

1.1 黏性蛋白中功能性结构的发现及黏附机理

贻贝类海洋生物足丝分泌的黏液可以实现从无机材料到有机材料表面黏附的特性引起了科学界的高度重视。Waite等^[1,2]最早进行了这些黏液组成的研究,他们对这些蛋白质水解之后氨基酸片段的统计结果分析发现:每1000个氨基酸结构片段中可能含有105个多巴(DOPA)残基结构,130个羟基脯氨酸残基结构,210个赖氨酸残基结构。进一步的研究表明,贻贝类海洋生物足丝分泌的蛋白(Mytilus edulis foot proteins, Mefps)中至少有五种含有DOPA的黏性蛋白,其中足丝黏性蛋白-3(Mytilus edulis foot protein-3, Mefps-3)和足丝黏性蛋白-5(Mytilus edulis foot protein-5, Mefps-5)中DOPA的含量较高,且黏附性能随着DOPA含量的增加而增强^[3~5]。Murphy^[6]和Malisova等^[7]的研究发现,与DOPA结构相似的多巴类衍生物(如图1所示)同样可以实现金属/金属氧化物表面的吸附。

在黏性蛋白中,足丝分泌的液体能瞬间固化,从而产生高黏附性的原因至今尚不明确,但是普遍认为黏性的产生是蛋白分子内交联的结果。分子内交联反应与DOPA氧化为多巴-醌(DOPA-quinone)的过程密切相关^[8,9],这一过程在碱性条件,酶催化或者在过渡金属离子作用下才能完成^[10,11]。DOPA-quinone一旦形成就能以多种方式参与分子内交联反应,反应式如图2所示。

在众多有关反应机理的研究中,有两种观点具有代表性,一种观点认为:DOPA分子中的二酚官能团通过单电子转移与相邻的DOPA分子芳环的酚氧基偶合交联^[13,14];另一种观点认为,分子内交联反应是DOPA分子中的氨基参与希夫碱(Schiff-base)取代反应或者是迈克尔(Michael)加成反应^[10],上述观点只是很好地解释了DOPA分子瞬间固化的机理,对于DOPA分子如何与材料表面牢固结合的研究仍在探讨中。Waite认为DOPA残基通过 π 电子相互作用与有机材料结合^[15,16],例如含有DOPA的分子可以与富含芳香环的苯乙烯(PS)牢固结合^[17]。另外,DOPA分子中的儿茶酚残基既是氢键的给体又是氢

收稿:2011-4-7;修回:2011-5-12;

基金项目:国家自然科学基金项目(21074124);

作者简介:陈丽娟(1985—),女,博士研究生,从事功能高分子的合成及应用研究;

* 通讯联系人,E-mail: wangyanm@ustc.edu.cn.

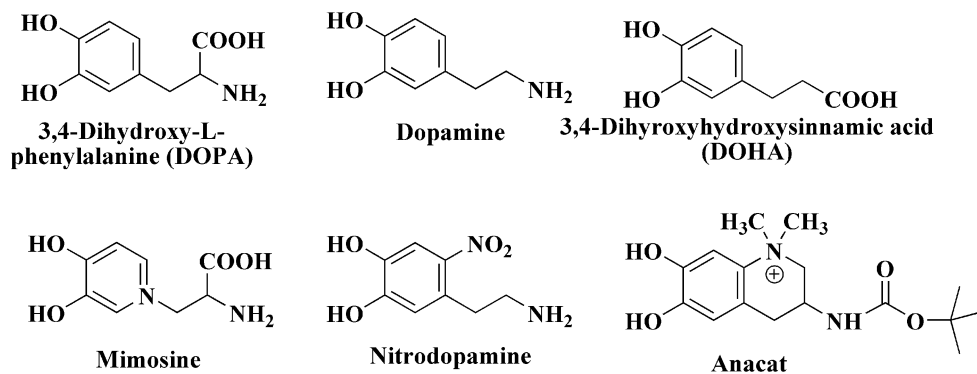
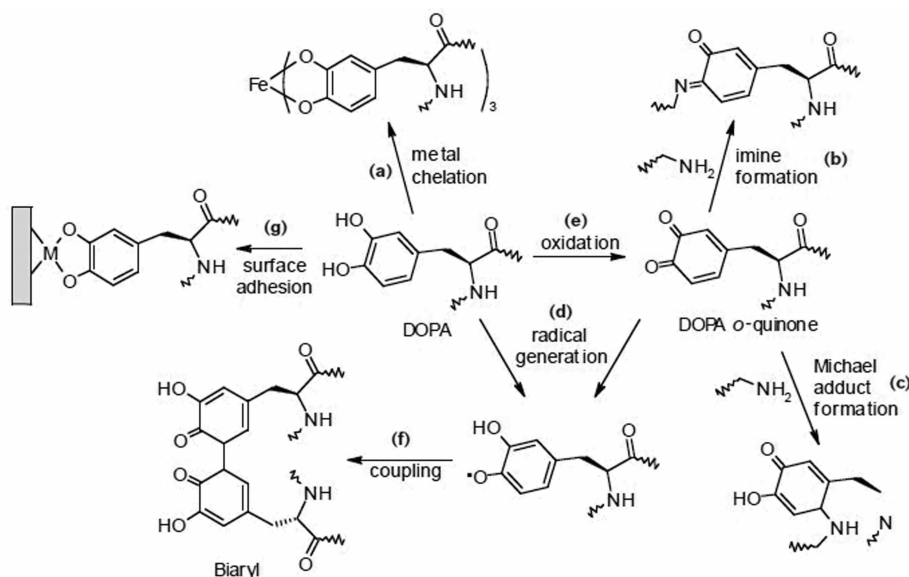


图 1 多巴及具有黏附性的多巴类衍生物

Figure 1 DOPA and its derivatives with high adhesive property

图 2 含有 DOPA 的多肽以及 DOPA 邻位醌残基参与黏附、氧化、交联的可能反应途径^[9,12]Figure 2 Hypothetical adhesion, oxidation and cross-linking reaction pathways for peptidyl DOPA and DOPA *ortho*-quinone residues

键的受体,这使得 DOPA 可以与亲水性材料或者是极性材料表面通过氢键结合,最初,氢键作用被认为是 DOPA 具有高黏附性的原因。近来, Lee 等^[18]通过原子力显微镜(AFM)研究了 DOPA 的单分子黏附力,认为 DOPA 并非是通过氢键与材料实现牢固结合的。目前对于 DOPA 与材料表面牢固结合的黏附机理仍在研究之中,尚无确切结论。

1.2 聚多巴胺黏附性的发现

作为 DOPA 衍生物的一种,多巴胺(dopamine)分子是否具有与黏性蛋白相同的性质呢? Messersmith 等^[19]将适量的多巴胺溶解于 10mM 的三羟甲基氨基甲烷-盐酸(Tris-HCl) (pH=8.5)的缓冲液中,然后将各种不同基质的材料浸渍在此溶液中,在有氧气存在的条件下,多巴胺自氧化形成聚多巴胺,在材料表面形成一层具有永久黏附性能的聚多巴胺涂层, Waite 等^[20]对此也有相关报道。由此发展起来的一种简单、易行的涂覆技术受到人们的关注,多巴胺形成聚多巴胺涂层机理如图 3 所示:

在碱性环境及氧气的作用下,多巴胺中的邻苯二酚基团去质子化氧化成多巴胺醌(dopaminequinone),这种结构不稳定易发生分子内环化形成无色的多巴胺中间体(leukodopaminechrome),无色的 leukodopaminechrome 分子可进一步氧化形成粉红色的多巴胺中间体(dopaminechrome),反应非常迅速。粉红色的 dopaminechrome 易发生氧化重排反应生成不稳定的 5,6-

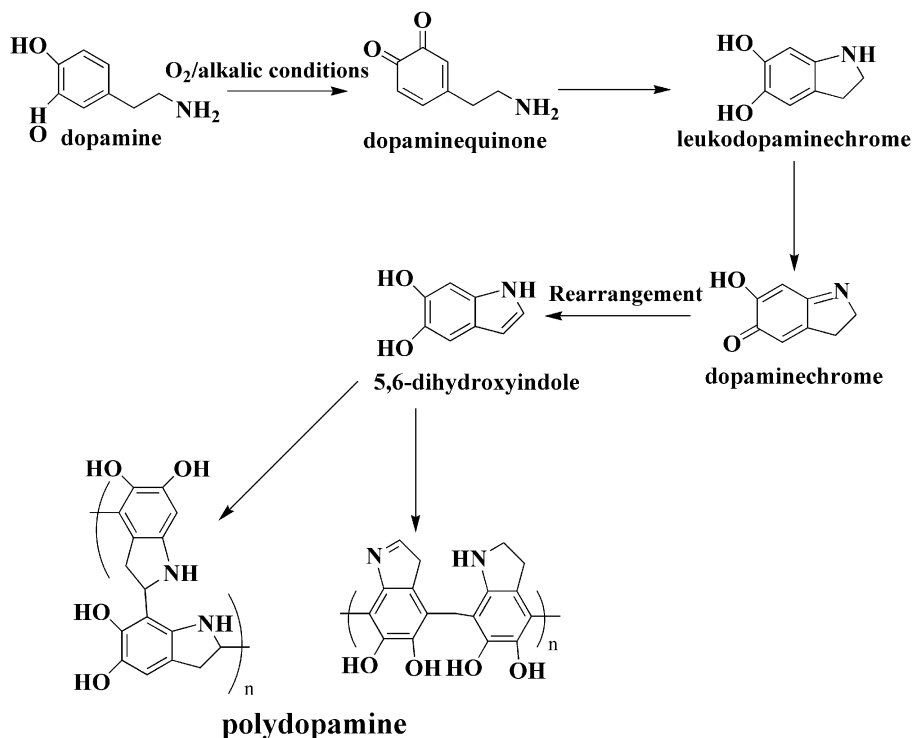
图 3 多巴胺的聚合机理^[21]

Figure 3 Polymerization mechanism of dopamine

二羟基吲哚(5,6-dihydroxyindole)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。在研究多巴胺涂覆实验过程中还发现:在同一多巴胺的 Tris-HCl 碱性溶液里,获得一个稳定厚度的聚多巴胺涂层需要 15~20h,而如果将所需涂层的材料多次放入刚配制的新鲜多巴胺溶液里,15~20min 就能获得一个稳定厚度的涂层^[22],产生如此大差异的原因可能是:多巴胺单体或其氧化的中间产物在聚多巴胺自发沉淀附着于材料表面的过程中起了特别重要的作用。另外,多巴胺的自氧化过程一般要在碱性条件下进行,多巴胺的酚羟基氧化为苯醌的反应是一个平衡反应过程,碱性环境有利于反应正向移动,加速多巴胺氧化聚合。

值得注意的是,聚多巴胺涂层在一个很宽的 pH 值范围内($pH=1.0\sim 12.0$)都可以保持很好的稳定性,只有在强碱($pH=13.0$)中涂层才能够被去除,这使其在诸多领域具有很大的应用价值。

2 应用进展

2.1 多巴及其衍生物对有机材料的表面改性

聚乙烯^[23]和聚偏氟乙烯^[24]、聚四氟乙烯^[25]作为一系列具有优异物理、化学和机械性能的高分子材料,在生物医疗等领域有广泛的应用前景。例如,聚乙烯常用来制造注射筒、人工器官、医用导管等,而聚乙烯/聚偏氟乙烯/聚四氟乙烯微孔膜在生物医用分离过程中应用广泛。但是由于这些微孔膜本身的化学惰性和较强的疏水性,限制了它们的进一步应用。浙江大学朱宝库教授研究小组^[23~25]通过在此类微孔膜上引入聚多巴/聚多巴胺涂层,很好地改善了微孔膜的性能。他们使多巴/多巴胺在聚乙烯/聚偏氟乙烯/聚四氟乙烯微孔膜表面聚合,形成稳定的黏附在膜表面的聚多巴/聚多巴胺涂层,再通过聚多巴/聚多巴胺涂层上的活性基团将肝磷脂固定在微孔膜上,改善了微孔膜的血液相容性。Lee 等^[19]将聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯等十多种有机聚合物分别浸渍在多巴胺(2mg/mL, 10mM Tris 溶液, $pH=8.50$)的碱性溶液中,通过 AFM 的表征发现:多巴胺在材料表面经过 24 小时后可形成 50nm 的涂层,X 射线光电子能谱(XPS)显示这种涂层有 C、N、O 三种元素的光电子信号峰(C: $\sim 285eV$; N: $\sim 389.5eV$; O: $\sim 532.5eV$),这些结果表明多巴胺可自聚形成聚多巴胺涂层,并且可牢固附着于上述有机聚合物的表面。

此外,在聚吡咯^[26]等有机聚合物的表面上也可以形成聚多巴胺黏性涂层,可赋予有机聚合物材料表面新的功能。

Li 等^[27]在多孔的尼龙薄膜表面首先引入聚多巴胺涂层,利用聚多巴胺涂层外表面上的羟基,制备了一种可以在材料表面引发单体聚合的大分子引发剂,然后通过原子转移自由基聚合(ATRP),在薄膜表面引发丙烯酸(AAc)聚合,得到了一种接枝有聚丙烯酸侧链的尼龙薄膜(nylon-g-PAAc),在不同的 pH 值条件下(pH=3.5~5.5),该薄膜孔径由于侧链上羧基的表面带电情况不同而发生变化,能显示出“阀”的功能,这在可控药物输运、水处理、化学传感器等领域具有潜在的应用价值。

透明质酸(HA)水凝胶由于其良好的生物相容性及生物可降解性,广泛应用于组织修复及药物输运。具有温度响应性的聚乙二醇-聚丙烯醇-聚乙二醇(PEO-PPO-PEO, Pluronic)三嵌段共聚物由于其快速原位凝胶的特点而广泛应用于可注射的细胞疗法及蛋白质输运。Lee 等^[28]结合了以上两者的优势,制备了一种 HA/Pluronic 复合凝胶,他们首先在 HA 上通过酰胺化反应接上 DOPA(HA-DOPA),再用半胱氨酸修饰 Pluronic 末端,使其带上巯基,利用 Pluronic 末端的巯基和 HA-DOPA 上的 DOPA 间的迈克尔加成反应,制备了 HA/Pluronic 复合凝胶,该凝胶具有很好的温度响应性,在室温下可通过注射器注射到活体内,在活体温度下可以自动形成凝胶状态,可作为组织黏合剂使用。此外, Lee 等^[29]还通过调节 HA-DOPA 链的伸展长度,制备了一种可以组装一维纳米材料的模板,与此同时,他们研究了纳米金、纳米氧化铁以及量子点在这种一维模板上的组装情况。

2.2 多巴及其衍生物在无机材料领域的应用

磁性氧化铁纳米粒子在生物医疗领域具有广泛的用途,例如,它可以作为生物传感器及生物成像的标记物、药物输运的载体、磁共振成像的对比剂等。一般来说,磁性纳米粒子的粒径越大受外磁场的影响会越大,在外部磁场的作用下更加容易实现从混合物中的分离以及在血液中的运动可得到更好的控制,然而粒子越大,它在水中不仅分散性会变差,而且易于团聚。Togashi 等^[30]采用一锅煮的水热合成法制备出了粒径为 20nm 的四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米粒子,以 3,4-二羟基苯丙酸(DOPA)为磁性纳米粒子的表面改性剂或者是联接剂,制备出了簇径分布在 50~400nm 的可调控的磁性纳米氧化铁球,这些簇径可控的磁性纳米球在以磁导输运方式的疾病诊断及药物靶向定位方面具有很大的应用价值。Xu 等^[31]则利用多巴胺与金属氧化物间的亲和力^[32],以多巴胺为固定锚,制备了一种表面功能化的三氧化二铁(Fe_2O_3)磁性粒子——三氧化二铁-多巴胺-氨基三乙酸(M/ Fe_2O_3 -dopamine-NTA)。由于氨基三乙酸的抗蛋白性质,使得这种磁性粒子能用于蛋白质分离,透射电镜(TEM)表明这种磁性粒子具有核-壳结构。

二氧化钛纳米粒子因其优异的光学、电学及催化性能广泛应用于颜料、催化、生物医疗等领域。Tahir 等^[33]采用水热合成的方法原位制备了表面被多巴胺功能化的、尺寸和形貌均可控的金红石型二氧化钛纳米棒,多巴胺功能化的纳米棒由于其表面带有丰富的一 NH_2 基团而易于结合荧光染料等分子,可用于纳米生物复合粒子以及生物标记物的制备。

球霏石晶型的 CaCO_3 ^[34,35]因其稳定性差,容易转变为热稳定性好的方解石而限制了它在生物医药及工业上的应用, Kim 等^[36]用 DOPA 诱导 CaCO_3 结晶过程中球霏石相的形成,实现了球霏石相的稳定化,制备了一种新型的有机-无机杂化材料。

具有囊泡结构的无机-有机杂化材料在催化、传感器及药物输运等领域具有很大的应用价值, Zhang 等^[37]报道了一种能够制备具有稳定微囊泡结构的有机-无机杂化材料的新方法,该方法主要是通过层层组装,在碳酸钙(CaCO_3)微球表面连续沉积鱼精蛋白/二氧化钛/聚多巴胺,然后用乙二胺四乙酸(EDTA)将 CaCO_3 溶解,形成了内径为 $3\mu\text{m}$ 的囊泡。聚多巴胺涂层的引入在很大程度上稳定了这种囊泡结构。

香港大学的 Fei 等^[38]利用多巴胺的自聚合,在碳纳米管上引入聚多巴胺涂层,该涂层的厚度可以通过调节多巴胺的聚合时间加以控制,由于具有儿茶酚基团的聚多巴胺黏附层在适当的氧化条件下可以与氨基发生 Schiff-base 反应或者 Michael 加成反应,从而可以引入具有其它功能性的涂层,或者在聚多巴胺涂层上通过儿茶酚与金属粒子的亲和力,在碳纳米管上沉积上各种金属纳米粒子,这些都为碳纳米管

的修饰提供了新的思路。聚多巴胺还可以修饰熔融石英毛细管,我们课题组^[39]将多巴胺溶解在碱性的 Tris-HCl 溶液中,有氧条件下使多巴胺在毛细管内聚合,在毛细管内壁形成聚多巴胺涂层,通过聚多巴胺与氨基化的 PEG(PEG-NH₂)间的 Michael 加成反应,将 PEG 分子紧紧地固定在毛细管内壁,很大程度上提高了毛细管的稳定性及分离蛋白的能力。Yin 等^[40]应用聚多巴涂层的毛细管电色谱成功地分析了吡啶-3-丁酸(IBA)、2,4-二氯苯氧基乙酸(dCPAA)、吡啶-3-乙酸(IAA)以及苯氧基乙酸(PAA)四种生长素。因为可以通过改变涂覆聚多巴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。

兰州大学的 Ye 等^[41]首次采用表面引发开环异位聚合(SI-ORMP)的方法制备了一种低表面能的刷状聚合物(PNCA-F15),然后以 DOPA 作固定锚,将这种刷状聚合物作为涂层接在金属以及金属氧化物表面,该涂层能够很好地改善材料的疏水性能。Charlot 等^[42]通过沉积多层聚电解质的方法,使 DOPA 与不锈钢表面牢固结合,在不锈钢表面制备了一种有效的抗菌膜。另外,Wang 等^[43]将聚多巴胺涂层融入到甲醇燃料电池的制备中,他们将纳菲薄膜(Nafion membrane)浸渍在多巴胺的溶液中,在薄膜表面自发沉淀一层聚多巴胺涂层,修饰后的薄膜能够降低甲醇的溶解性以及提高其扩散阻力,从而能有效地抑制甲醇的穿透能力。在生物传感器的设计方面,聚多巴胺涂层的引入能改善传感器的性能。例如,Chen 等^[44]通过在修饰有普鲁士蓝的金电极上涂覆一层聚多巴胺,将葡萄糖氧化酶固定在普鲁士蓝修饰的金电极上,改善了电极的稳定性,提高了传感器的灵敏度,并且由于这种具有生物相容性的聚合物制备过程非常简单,有望应用于其它的生物传感器。此外,DOPA 还被用来稳定具有生物相容性的金纳米颗粒^[45]。

一般来说,材料的表面修饰的方法有两大类:“graft from”和“graft to”。例如,Li 等^[46]利用 DOPA 制备了两种类型的儿茶酚引发剂用于引发离子对共聚单体聚合,形成了具有黏附性的聚两性电解质,通过后者的方法在金表面制备了一种抗污涂层;与通常的“graft-to”的方法在这些金属表面涂覆上一层抗污聚合物涂层不同,Fan 等^[47]通过“graft-from”的方法,制备出了具有较高密度和一定厚度的抗污膜层,在很大程度上提升了金属表面的抗污性能。他们先是制备了带有溴的 DOPA(Br-DOPA),然后利用 DOPA 与金属表面强的粘合性能将 DOPA-Br 分子固定在钛和 316L 型不锈钢表面,再通过表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)的方法引发以低聚合度的乙二醇齐聚物(OEG)为侧链的甲基丙烯酸甲酯(OEG-MEMA)聚合成膜。通过 XPS、椭偏光度计、接触角测试及偏振调制红外反射吸收光谱对 poly(OEG-MEMA)涂层进行了表征,并检测了该抗污膜层对瑞士白化病变纤维原细胞的吸附情况,实验结果表明:相比于没有修饰的以及通过“graft-to”的方法修饰的金属表面,通过“graft-from”的方法修饰的抗污膜层可以减少约 97% 的细胞吸附量,在相同的实验条件下“graft-to”的方法也只能减少约 94% 的细胞吸附量^[48]。

2.3 多巴仿生高分子的研究应用

贻贝黏性蛋白优异的黏附性能使其在众多领域具有潜在的应用价值。然而,10000 只贻贝仅能提取 1g 超强度黏液,且提取过程复杂、昂贵,难以满足需求。于是,对贻贝仿生高分子的研究应运而生,科学家们期望通过将贻贝类的黏性蛋白中的多巴结构单元与合成高分子相结合,复制天然黏性蛋白的超强黏附性能。为了将黏性蛋白的黏附特性融入人工合成的聚合物材料中,人们开始了将多巴及其衍生物引入高分子主链、侧链等的研究,取得了一系列成果^[49~53]。

Yamamoto 实验组很早就开始了人工合成仿海洋贻贝类生物足丝多肽结构的研究,合成了一系列含有多巴的多肽^[54, 55],例如多巴的均聚物、多巴分别与赖氨酸、谷氨酸以及酪氨酸等的共聚物、多巴与十八种氨基酸的无规共聚物,研究结果表明这些人工合成的仿生聚合物具有与贻贝足丝分泌的粘液相同的性质,这为人们进一步研究贻贝仿生高分子奠定了基础。Deming 等^[49]通过环内酸酐的开环聚合合成了含有左旋多巴和赖氨酸的水溶性多肽,并且发现这种人工合成的水溶性共聚物在氧化剂(例如,酪氨酸酶、H₂O₂、NaIO₄、O₂等)存在的条件下很容易形成凝胶。Wang 等^[56]参考 Deming 的多肽合成方法合成了多巴与赖氨酸共聚的水溶性多肽。Lee 等^[51]将 DOPA 引入聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)链段中,

研究了它在以聚四氟乙烯等为基底材料的黏附及抗蛋白性能。Westwood 等^[57]将 DOPA 与苯乙烯(styrene)结合,制备了 DOPA 与苯乙烯的共聚物 poly(DOPA-co-styrene),该聚合物同样具有与黏性蛋白相似的性质。张峰等^[58]以丙烯酸和丙烯酸正丁酯为原料,通过自由基聚合合成了聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯共聚物;然后,用 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐将多巴胺接枝到聚丙烯酸酯上,制备了高性能可降解的含多巴胺的贻贝仿生聚丙烯酸酯,此制备方法简单易行,可用于各种丙烯酸酯胶黏剂的改性。

目前,研究得较多的是将多巴及其衍生物与有机聚合物 PEG 相结合,制备一种防污表面。在生物医疗器械领域,PEG 作为一种很好的抗污材料得到了广泛的应用。然而,如何将 PEG 与基底材料牢固的结合在一起是目前研究的一个重点。Wach 等^[59]将多巴分子与 PEG 结合,制备出了一系列的 PEG-DOPA 的仿生高分子,其中包括阳离子化的 PEG-DOPA、PEG-DOPA、PEG-(DOPA)₂ 等。研究结果表明,这些材料可以很好的黏附在二氧化钛表面且具有阻抗蛋白吸附的功能。Saxer 等^[60]制备了聚赖氨酸接枝聚乙二醇(PLL-g-PEG)的聚阳离子抗污涂层,为了增强涂层的稳定性,在赖氨酸侧链上通过—NH₂与 3,4-二羟基苯乙酸作用(DHPAA),DHPAA 与 DOPA 相似,由于邻苯二酚的存在,使得其与二氧化钛能很好的结合。最终制备的聚赖氨酸接枝 3,4-二羟基苯乙酸、聚乙二醇(PLL-g-(DHPAA;PEG))涂层具有很好的稳定性及抗蛋白吸附能力;Malisova 等^[7]合成了五种带有邻苯二酚结构的多巴类衍生物与 PEG 相结合的仿生高分子,并通过椭偏仪和 XPS 研究了这些仿生高分子在二氧化钛和五氧化二钽、二氧化硅这些基底材料上形成黏附涂层的厚度及组成,研究结果表明:只有当这些聚合物涂层的厚度达到 1nm 以上时,该涂层才具有抗血清蛋白吸附的能力。Lee 等^[51]研究了多巴及其衍生物接枝的 PEG 对金、钛、硅、聚碳酸酯和聚四氟乙烯材料表面的改性情况,静态接触角的实验结果表明:多巴及其衍生物接枝的 PEG 涂覆材料具有更好的亲水性能,与此同时具有很好的抗蛋白吸附的功能。基于对 DOPA 机理的理解和掌握, Lee 等^[61]在 DOPA 与 PEG 的结合上做了深入的研究,他们设计出了一种含有 DOPA 的三嵌段共聚物,该类聚合物可在光催化作用下进行自由基聚合快速凝胶化,由于 DOPA 的存在使得该凝胶具有很好的黏附性能,且黏附性随着 DOPA 含量的增加显著提高。此外,Brubaker 等^[62]近期的研究表明,聚乙二醇接枝多巴类聚合物(PEG-g-DOPA)无细胞毒性,可用于活性生物体内的研究。该类聚合物作为一种新型的生物粘合材料在组织修复和重生上具有很大的应用价值。

3 展望

DOPA 及多巴类衍生物,在众多领域都具有广阔的应用前景。首先,由聚多巴胺涂层多功能性的应用发展起来的一种简便、易操作的涂覆技术在材料修饰及改性方面应用广泛;其次,与 DOPA 具有相似结构的多巴类衍生物还很多,在未来黏附性材料分子设计中可能获得更多的具有黏附性能的结构分子,这对于开发不同需求下新颖的黏附材料意义重大;最后,源于对黏性蛋白黏附性能的研究,合成一系列的 DOPA 及其衍生物改性高分子,在很大程度上改进了聚合物材料的性能,拓宽了 DOPA 的应用领域。目前,对于多巴及其儿茶酚衍生物的黏附机理还不是很明确,这将会成为未来研究重点之一。

参考文献:

- [1] Waite J H, Tanzer M L. Science, 1981, 212(4498): 1038~1040.
- [2] Waite J H. J Biol Chem, 1983, 258(5): 2911~2915.
- [3] Papov V V, Diamond T V, Biemann K, Waite J H. J Biol Chem, 1995, 270(34): 20183~20192.
- [4] Waite J H, Qin X. Biochemistry, 2001, 40(9): 2887~2893.
- [5] Waite J H, Andersen N H, Jewhurst S, Sun C. J Adhes, 2005, 81(3): 297~317.
- [6] Murphy J L, Vollenweider L, Xu F, Lee B P. Biomacromolecules, 2010, 11(11): 2976~2984.
- [7] Malisova B, Tosatti S, Textor M, Gademann K, Zürcher S. Langmuir, 2010, 26(6): 4018~4026.
- [8] Rzepecki L M, Waite J H. Arch Biochem Biophys, 1991, 285(1): 27~36.
- [9] Yu M, Hwang J, Deming T J. J Am, Chem Soc, 1999, 121(24): 5825~5826.
- [10] Waite J H. Comp Biochem Phys, Part B: Comp Biochem, 1990, 97(1): 19~29.

- [11] Sever M J, Weisser J T, Monahan J, Srinivasan S, Wilker J J. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(4): 448~450.
- [12] Deming T J. *Curr Opin Chem Biol*, 1999, 3(1): 100~105.
- [13] Burzio L A, Waite J H. *Biochemistry*, 2000, 39(36): 11147~11153.
- [14] McDowell L M, Burzio L A, Waite J H, Schaefer J. *J Biol Chem*, 1999, 274(29): 20293~20295.
- [15] Waite J H. *Int J Adhes Adhes*, 1987, 7(1): 9~14.
- [16] Waite J H, Hunkeler D, Prokop A, Cherrington A D, Rajotte R V, Sefton M. In *Bioartificial Organs II: Technology, Medicine, and Materials*, 1999, 875, 301~309.
- [17] Baty A M, Leavitt P K, Siedlecki C A, Tyler B J, Suci P A, Marchant R E, Geesey G G. *Langmuir*, 1997, 13(21): 5702~5710.
- [18] Lee H, Scherer N F, Messersmith P B. *Proc Natl Acad Sci*, 2006, 103(35): 12999~13003.
- [19] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, Messersmith P B. *Science*, 2007, 318(5849): 426~430.
- [20] Waite J H. *Nat Mater*, 2008, 7(1): 8~9.
- [21] Yu B, Wang D A, Ye Q, Zhou F, Liu W. *Chem Commun*, 2009, (44): 6789~6791.
- [22] Bernsmann F, Ponche A, Ringwald C, Hemmerle J, Raya J, Bechinger B, Voegel J C, Schaaf P, Ball V. *J Phys Chem C*, 2009, 113(19): 8234~8242.
- [23] Jiang J H, Zhu L P, Li X L, Xu Y Y, Zhu B K. *J Membr Sci*, 2010, 364(1-2): 194~202.
- [24] Zhu L P, Yu J Z, Xu Y Y, Xi Z Y, Zhu B K. *Colloids Surf B: Biointerfaces*, 2009, 69(1): 152~155.
- [25] Xi Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, Wang Y, Zhu B K. *J Membr Sci*, 2009, 327(1-2): 244~253.
- [26] Liu A R, Zhao L, Bai H, Zhao H X, Xing X H, Shi G Q. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2009, 1(4): 951~955.
- [27] Li C Y, Wang W C, Xu F J, Zhang L Q, Yang W T. *J Membr Sci*, 2011, 367 (1-2): 7~13.
- [28] Lee Y, Chung H J, Yeo S, Ahn C H, Lee H, Messersmith P B, Park T G. *Soft Matter*, 2010, 6(5), 977~983.
- [29] Lee Y, Lee H, Messersmith P B, Park T G. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31(24), 2109~2114.
- [30] Togashi T, Naka T, Asahina S, Sato K, Takami S, Adschiri T. *Dalton Transactions*, 2011, 40(5): 1073~1078.
- [31] Xu C, Xu K, Gu H, Zheng R, Liu H, Zhang X, Guo Z, Xu B. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(32): 9938~9939.
- [32] Chen L X, Liu T, Thurnauer M C, Csencsits R, Rajh T. *J Phys Chem B*, 2002, 106(34): 8539~8546.
- [33] Tahir M N, Theato P, Oberle P, Melnyk G, Faiss S, Kolb U, Janshoff A, Stepputat M, Tremel W. *Langmuir*, 2006, 22(12): 5209~5212.
- [34] Naka K, Tanaka Y, Chujo Y. *Langmuir*, 2002, 18(9): 3655~3658.
- [35] Naka K. In *Biomaterialization II*, 2007, 271, 119~154.
- [36] Kim S, Park C B. *Langmuir*, 2010, 26(18): 14730~14736.
- [37] Zhang L, Shi J, Jiang Z, Jiang Y, Meng R, Zhu Y, Liang Y, Zheng Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(2): 597~605.
- [38] Fei B, Qian B, Yang Z, Wang R, Liu W C, Mak C L, Xin J H. *Carbon*, 2008, 46(13): 1795~1797.
- [39] Zeng R J, Luo Z F, Zhou D, Cao F H, Wang Y M. *Electrophoresis*, 2010, 31(19): 3334~3341.
- [40] Yin X B, Liu D Y. *J Chromatogr A*, 2008, 1212(1-2): 130~136.
- [41] Ye Q, Wang X, Li S, Zhou F. *Macromolecules*, 2010, 43(13): 5554~5560.
- [42] Charlot A, Sciannamea V, Lenoir S, Faure E, Jerome R, Jerome C, Van De Weert C, Martial J, Archambeau C, Willet N, Duwez A S, Fustin C A, Detrembleur C. *J Mater Chem*, 2009, 19(24): 4117~4125.
- [43] Wang J, Xiao L, Zhao Y, Wu H, Jiang Z, Hou W. *J Power Sources*, 2009, 192(2): 336~343.
- [44] Chen C, Fu Y, Xiang C, Xie Q, Zhang Q, Su Y, Wang L, Yao S. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24(8): 2726~2729.
- [45] Krpetic é Z e, Porta F, Caneva E, Dal Santo V, Scarii G. *Langmuir*, 2010, 26(18): 14799~14805.
- [46] Li G, Xue H, Gao C, Zhang F, Jiang S. *Macromolecules*, 2009, 43(1): 14~16.
- [47] Fan X, Lin L, Dalsin J L, Messersmith P B. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(45): 15843~15847.
- [48] Prucker O, Rùhe J. *Langmuir*, 1998, 14(24): 6893~6898.
- [49] Yu M, Deming T J. *Macromolecules*, 1998, 31(15): 4739~4745.
- [50] Dalsin J L, Hu B H, Lee B P, Messersmith P B. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(14): 4253~4258.
- [51] Lee H, Lee K D, Pyo K B, Park S Y, Lee H. *Langmuir*, 2010, 26(6): 3790~3793.
- [52] Guvendiren M, Messersmith P B, Shull K R. *Biomacromolecules*, 2008, 9(1): 122~128.
- [53] Gunawan R C, King J A, Lee B P, Messersmith P B, Miller W M. *Langmuir*, 2007, 23(21): 10635~10643.
- [54] Yamamoto H, Hayakawa T. *Macromolecules*, 1983, 16(7): 1058~1063.
- [55] Yamamoto H, Hayakawa T. *Polymer*, 1978, 19(10): 1115~1117.
- [56] Wang J, Liu C, Lu X, Yin M. *Biomaterials*, 2007, 28(23): 3456~3468.
- [57] Westwood G, Horton T N, Wilker J J. *Macromolecules*, 2007, 40(11): 3960~3964.
- [58] 张峰, 刘四委, 张艺等. *材料研究与应用*, 2010, 4(4): 711~715.

- [59] Wach J Y, Malisova B, Bonazzi S, Tosatti S, Textor M, Zürcher S, Gademann K. *Chem-A Eur J*, 2008, 14(34):10579~10584.
- [60] Saxer S, Portmann C, Tosatti S, Gademann K, Zürcher S, Textor M. *Macromolecules*, 2009, 43(2):1050~1060.
- [61] Lee B P, Chao C Y, Nunalee F N, Motan E, Shull K. R, Messersmith P B. *Macromolecules*, 2006, 39(5):1740~1748.
- [62] Brubaker C E, Kissler H, Wang L J, Kaufman D B, Messersmith P B. *Biomater*, 2010, 31(3): 420~427.

The Progress of Research and Application for the Adhesive Property of DOPA and its Derivatives

CHEN Li-juan, ZENG Rong-ju, WANG Yan-mei*

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and
Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: DOPA, the secretion of marine mussels with high adhesive property, could be adsorbed to the surfaces of inorganic and organic materials. Further studies show that DOPA derivatives containing catechol groups also possess the strong adhesive property as DOPA shown. Polydopamine coating, as one kind of DOPA derivatives, has already been applied in many fields. Based on the above content, DOPA and its derivatives could be introduced into the design of polymer structure and make them like the secretion of marine mussels, which have applied in various fields. The exploration of the adhesion mechanism and the application in different fields of DOPA and its derivatives are reviewed in this paper.

Key words: DOPA; DOPA derivatives; Biomimetic polymer; Adhesive property