

仿贻贝黏附高分子的研究进展

吴俊杰, 龙宇华, 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: 贻贝具有极强的水下黏附能力, 其分泌的黏附蛋白能够黏附在包括聚四氟乙烯(PTFE)在内的几乎所有基底材料上。贻贝不受水或者潮湿环境影响的特殊黏附性能有望指导制备新型水下黏附剂, 因而引起了研究人员极大的关注。受贻贝水下黏附机理的启发, 通过模仿贻贝黏附蛋白分子结构, 研究人员设计制备了多种具有强黏附功能的高分子并探索了相关应用。本文主要总结了近年来仿贻贝黏附蛋白高分子研究的进展, 着重介绍了合成多肽、改性聚合物以及聚多巴胺这三类仿贻贝黏附蛋白高分子的相关研究。

关键词: 贻贝; 黏附; 仿生高分子

引言

历经亿万年的自然选择与进化, 自然界中的许多生物的组织、器官和结构与其生存环境的适应程度令人惊叹, 其中很多奇妙的功能更是远远超出人类设计。道法自然, 借助对天然生物特殊的组成、结构和功能的分析研究, 模仿生物体的结构、形态、功能和行为, 探寻其内在原理并用于解决面临的科学和技术问题, 正是仿生学的本质。

贻贝具有极强的黏附能力, 其分泌的黏附蛋白能够黏附在几乎所有的基底材料上, 甚至包括聚四氟乙烯(PTFE)(见图 1A), 而且这种天然黏附不存在合成黏合剂在水下或者潮湿环境下的黏结性能不好的缺陷, 因而备受关注^[1]。研究发现, 在贻贝丝足黏附相关蛋白中存在大量的 3, 4-二羟基苯丙氨酸(3, 4-dihydroxyphenylalanine, DOPA)(见图 1B 和 C)。DOPA 中儿茶酚基团具有很强配位能力, 能与金属形成可逆的有机金属络合物, 而且儿茶酚被氧化成醌后能与很多基团反应形成共价键, DOPA 这种强共价及非共价相互作用是贻贝黏附蛋白具有强力黏附力的主要原因^[2, 3]。

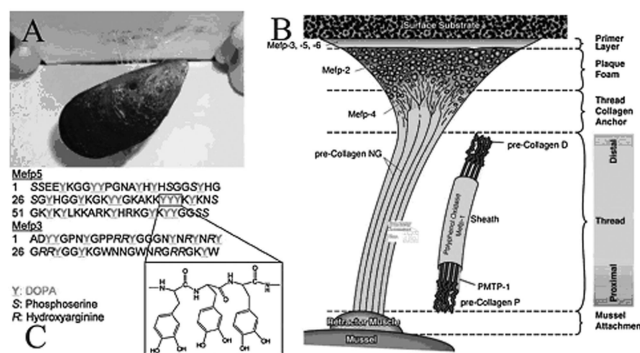


图 1 A. 贻贝黏附在聚四氟乙烯表面的照片; B. 贻贝黏附相关蛋白质在丝足中的位置;

C. 黏附蛋白中 Mefp-3 和 Mefp-5 的氨基酸序列^[1-3]

Figure 1 A. Photograph of blue mussel binding to Teflon; B. Location of adhesive-related proteins identified in the byssus of *Mytilus edulis*; C. The amino acids enquences of Mefp-3 and Mefp-5^[1-3]

收稿: 2011-08-02; 修回: 2011-08-16;

基金项目: 国家自然科学基金创新群体项目(50821062);

作者简介: 吴俊杰(1984—), 男, 博士研究生, 主要从事贻贝黏附蛋白仿生高分子及仿生材料的研究;

*通讯联系人: E-mail: zhaoning@iccas.ac.cn.

从贻贝中直接提取和基因工程的方法已经可以获得天然黏附蛋白;然而,这两种方法的成本很高,不具备实际应用的可行性。目前,受贻贝水下黏附机理的启发,研究人员通过模仿贻贝黏附蛋白分子结构开发出了多种多样的仿生材料。本文主要介绍合成多肽、改性聚合物以及聚多巴胺这三类仿贻贝黏附蛋白高分子的研究进展。

1 多肽类仿生黏附高分子

人工合成含有 DOPA 的蛋白或者多肽及其无规或嵌段共聚物,获得结构与天然贻贝蛋白结构近似的聚合物,是对贻贝黏附蛋白较为直接的模仿。Deming 等致力于合成贻贝黏附蛋白模拟物并探索其黏结过程以及机理^[4,5]。最近,他们将 DOPA 氨基酸引入到嵌段共聚多肽的疏水嵌段中,嵌段共聚多肽可以在溶液中自组装成为囊泡,DOPA 氧化交联后使囊泡的稳定性显著提高,在冷冻干燥处理、有机溶剂、混合溶剂中以及高渗透压环境下形貌和结构均能很好的保持^[6]。

Wang 等^[7]通过开环聚合合成了一系列包含 DOPA 和赖氨酸的无规共聚多肽(见图 2A)。体外实验证明合成的共聚多肽可以在潮湿环境下黏合猪的骨头和皮肤,其黏附强度和降解速率可通过单体比率、聚合物分子量和固化条件调控,加入铁离子可以显著提高黏附强度和防水能力。同时,尽管存在一定量的溴化氢(HBr),该共聚多肽仍然显示了良好的细胞相容性。Yamamoto 等^[8,9]合成含有 DOPA 氨基酸的较短肽链接枝到聚赖氨酸或者壳聚糖侧链上,并与胶原共混获得杂化纤维,氧化交联可以提高杂化纤维的机械性能。

Wilker 等^[10]合成了含有 DOPA 组分的多肽,研究其与过渡金属离子结合的紫外光谱和结合常数。结果表明,含有 DOPA 的多肽与多种金属同时存在单、双和三配位结合的情况,但是更倾向于形成三配位。对比发现,配位复合物紫外光谱中的特征峰位以及配位行为与儿茶酚和金属的配位类似。在前期生物提取和基因重组的基础上进一步发展,Waite 等^[11]合成了分子量为 5.9~7.1 kDa, DOPA 含量为 0~27 mol% 的多肽(见图 2B),通过表面力学装置(surface forces apparatus, SFA)研究了合成多肽在二氧化钛(TiO₂)以及云母表面的黏附力。合成多肽对不同表面黏附的机理存在差异,DOPA 含量、氧化剂、pH 值、含巯基聚合物加入影响其对表面的黏附性能。

Saxer 等^[12]直接在聚赖氨酸上接枝儿茶酚基团以及 PEG,获得抗污功能多肽(见图 2C)。在儿茶酚基团以及正电的赖氨酸基团共同作用下,该聚合物可以牢固地吸附在 TiO₂ 表面,在盐溶液以及高温条件下都很稳定,改性后的表面抗蛋白质非特异性吸附以及抗菌性能得到很大的提高,即使在 *Lyngbya sp* 细菌培养液中放置 100 天也只有很少细菌黏附。Kotov 等^[13]将 DOPA 和赖氨酸的共聚多肽接枝到四臂聚乙二醇末端(见图 2D),与粘土层层组装获得层状结构的纳米复合薄膜。该材料融合了贻贝外壳的层状结构和黏附蛋白的强界面黏附能力,具有优异的力学性能,少量的 DOPA 基团的引入可以使薄膜的强度提高两倍而且硬度提高八倍。

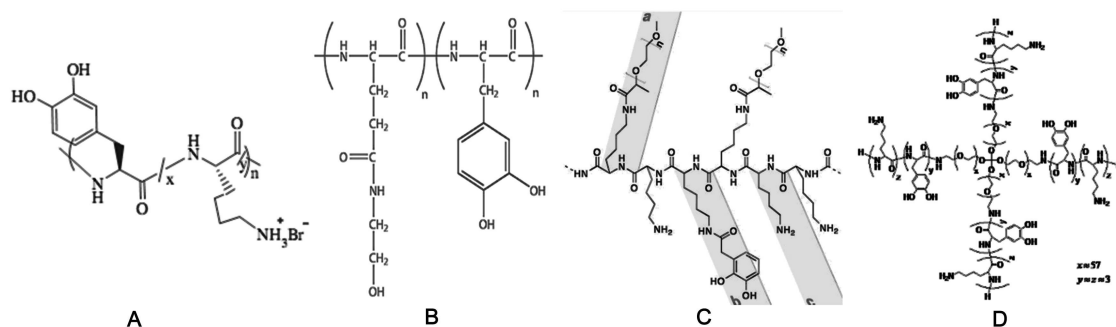


图 2 含有 DOPA 氨基酸的多肽^[7,11~13]

Figure 2 Polypeptides containing of DOPA amine acid^[7,11~13]

2 合成聚合物仿生黏附

2.1 接枝改性聚合物

在线型或者支化聚合物中引入类似 DOPA 的功能基团, 赋予聚合物具有黏附功能的侧基或端基是得到仿贻贝黏附高分子的一种通用方法。Messersmith 等将 DOPA 等含儿茶酚的基团引入 PEG 类聚合物中(图 3A), 系统地研究了此类仿贻贝黏附蛋白高分子在有机和无机表面上的单分子黏附机理^[14]、控制金属氧化物纳米粒子合成^[15]、在不同条件下交联的凝胶化行为^[16~18] 以及用于外科手术黏合剂^[19]。最近, 基于儿茶酚基团在不同 pH 值下与苯硼酸以及 Fe^{3+} 的可逆配位作用, 他们设计了可自修复的 PEG 水凝胶^[20, 21] 以及可控制释放药物的新型功能聚合物^[22]。

Lee 等^[23] 首次将儿茶酚基团引入到透明质酸以及支化聚乙烯亚胺中(见图 3B 和 C), 依赖于儿茶酚基团的强黏附能力, 成功地在多种未改性的材料表面(包括 PTFE)进行交替沉积制备了多层薄膜。薄膜中的儿茶酚基团原位还原硝酸银可以负载银纳米粒子, 使薄膜具有良好的抗菌性质。另外, 利用儿茶酚基团与金属纳米粒子的强相互作用, 儿茶酚改性的透明质酸固定在电正性的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子表面提高了纳米粒子的分散性并被用于癌细胞探测^[24]。对于电负性的纳米粒子, 该聚合物则可以诱导形成一维相对有序的聚集体。Lee 等还将改性后的透明质酸与末端含巯基的聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段共聚物 PEG-PPG-PEG (F127) 混合, 获得了热响应性可注射水凝胶^[25]。Park 等^[26] 将儿茶酚改性的聚乙烯亚胺与 Fe_3O_4 纳米粒子复合并交联获得了磁性纳米晶簇, 用于 siRNA 负载并进行磁场控制释放。Ryu 等^[27] 使用聚乙烯亚胺作为界面增强聚合物, 一维取向的碳纳米管经过聚合物溶液浸渍、热固化以及 Fe^{3+} 交联后获得了拉伸强度高达 2.5 GPa, 模量为 120 GPa 的高强碳纳米管纤维。

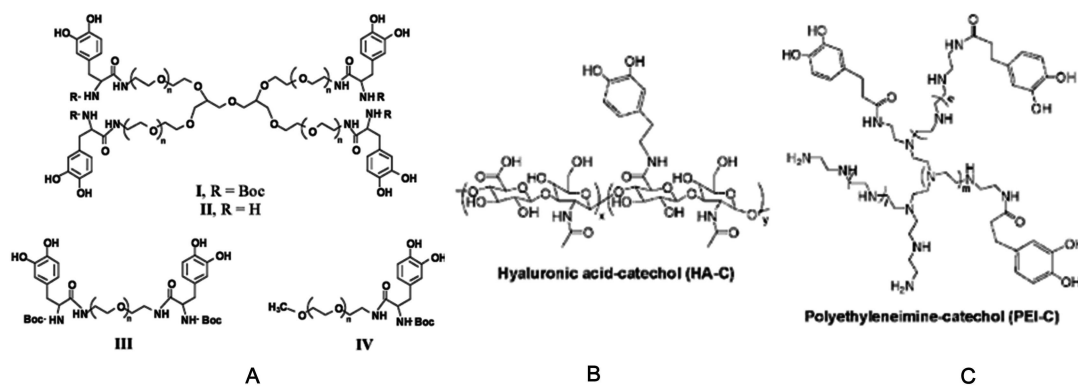


图 3 儿茶酚改性的 PEG、HA 和 PEI^[14~19, 23]

Figure 3 Catechol modified PEG, HA and PEI^[14~19, 23]

儿茶酚接枝改性模仿贻贝黏附蛋白的聚合物还包括壳聚糖^[28]、聚乳酸-聚乙二醇嵌段共聚物^[29]、苯乙烯/丁二烯橡胶(SBR)^[30]、聚氨酯^[31]、聚丙烯酸酯^[32] 以及苯乙烯/马来酸酐交替共聚物^[33] 等。

2.2 含黏附功能基团的单体合成

除了接枝改性, 合成具有 DOPA 类似功能基团的可聚合单体并进行聚合也是制备仿贻贝黏附蛋白的一种常用方法。受壁虎脚微纳结构的干态物理黏附以及贻贝黏附蛋白的化学湿态黏附启发, Lee 等^[34] 将多巴胺甲基丙烯酸酰胺(DMA)与甲氧基丙烯酸酯(MEA)进行共聚得到仿贻贝黏附蛋白聚合物(p(DMA-co-MEA)) (见图 4A), 并将其涂覆到表面具有微柱状阵列的硅橡胶(PDMS)表面, 获得的复合表面在干态和湿态均能与许多物体很好地黏合, 其干/湿态的黏合/脱黏附可以重复进行千余次。Glass 等^[35] 在 Lee 的研究基础上通过调节微柱状阵列尺寸大小和 p(DMA-co-MEA)涂覆厚度提高了复合表面的湿态黏合力。Chung 等^[36] 则在聚合过程中加入交联剂(EGDMA)制备 DMA 和 MEA 共聚物弹性体, 发现制备弹性体的黏合性能受粘弹性影响, 控制交联度可以调节弹性体的黏附性。Ham 等^[37] 合成了

DMA 和胺乙基甲基丙烯酸酰胺(AEMA)的无规共聚物,在碱性条件下改性无机和有机的基底,用于DNA的表面固定(见图4B)。Charlot等^[38]将DOPA的甲基丙烯酸酰胺与2-甲氧基乙基三甲氯化铵共聚,得到阳离子聚合物。该聚合物与硝酸银反应可形成银纳米粒子以及银盐复合物,进而在不锈钢基底上与磺化聚苯乙烯层层组装形成抗菌多层膜,所得到的多层膜赋予不锈钢优异的防腐蚀以及抗菌性能。

Wilker等^[39]利用3,4-二甲氧基苯乙烯与苯乙烯共聚,再去除甲基获得了3,4-二羟基苯乙烯与苯乙烯的共聚物(见图4C),这种模拟聚合物具有与黏附蛋白类似的交联行为,氧化交联后共聚物的黏合力增强。另外,他们还将3,4-二羟基苯乙烯单体在硅烷保护下与阳离子型苯乙烯类单体共聚,然后去保护获得了具有水下黏附性能的带电共聚物(见图4D)^[40]。

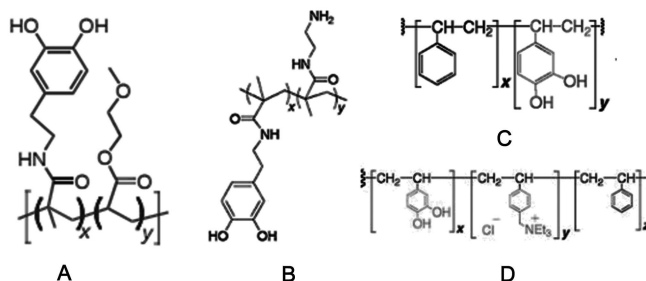


图4 含有DOPA类似功能基团单体聚合的仿生黏附聚合物^[34, 37, 39, 40]

Figure 4 Bio-mimic adhesive polymers polymerized by monomers containing DOPA-like moieties^[34, 37, 39, 40]

2.3 黏附功能分子引发聚合

儿茶酚基团也可以通过活性自由基聚合(原子转移自由基聚合 ATRP 和可逆加成断链链转移聚合 RAFT)引入到结构可控的聚合物中。Fan等^[41]利用儿茶酚基团与金属的强相互作用将多巴胺与2-溴代丙酰溴反应生成 ATRP 引发剂固定在金属钛表面上,通过表面引发 ATRP 聚合成功将 PEG 接枝到金属钛表面。相对于未改性的金属钛,接枝改性的表面细胞粘附密度下降了~97%。同时,利用光刻技术制备了图案化表面,实现了对细胞的区域选择性吸附。通过同样的方法,他们也在TiO₂纳米粒子表面成功接枝了聚甲基丙烯酸酯(PMMA)^[42]。Hamming等^[43]则利用该方法在镍/钛和镍/铝合金表面引发聚合接枝上PMMA。通过拉力测试证明改性后的合金与PMMA的界面结合能力得到了提高,这种方法可用于提高不同材料间的界面结合力,制备高性能复合材料。Jiang等^[44~46]利用类似的方法制备了末端含有儿茶酚基团的两性离子聚合物,并接枝到表面带氨基的金以及SiO₂、TiO₂和玻璃表面,获得了可防止蛋白质、血浆以及细菌粘附的功能性表面。

Liu等^[47]将多巴胺与RAFT链转移试剂反应,并通过Ti⁴⁺将RAFT试剂固定在ITO玻璃表面,苯乙烯在表面聚合获得了聚苯乙烯聚合物刷。通过调节pH值,可以解开Ti⁴⁺与儿茶酚的配位化学,实现了pH诱导的聚合物刷从基底脱离。Zobrist等^[48]合成含有儿茶酚基团的RAFT链转移试剂,并用于特丁基丙烯酸酯、N-异丙基丙烯酰胺以及苯乙烯单体的RAFT聚合,得到的末端功能化聚合物可固定在TiO₂表面形成聚合物刷。

3 聚多巴胺

前面所述的仿贻贝黏附聚合物在无机物表面黏附效果很好,但是在有机物基底上表现欠佳。考虑到贻贝黏附蛋白中除了DOPA组分,赖氨酸也占有很大的比例, Lee等认为,要想黏附到任何表面上,儿茶酚基团和氨基必须同时存在,因此,他们选择了同时具有儿茶酚基团和氨基的小分子多巴胺作为仿贻贝黏附蛋白的前驱体,开发了新型贻贝仿生材料^[49]。在弱碱性条件下,多巴胺会被溶解氧化并自发聚合形成聚多巴胺(PDA)。PDA能够附着在几乎任何材料的表面,形成一层均匀的纳米薄膜。PDA具有二次反应性,使改性后的表面能够进一步反应赋予其它功能(见图5A)。例如,以形成的PDA作为辅助层,利用无电电镀的方法可以在柔性或者复杂结构的基底上形成金属涂层,结合光刻技术还可以获得图案化

金属层;利用 PDA 与氨基/巯基的反应可调控表面的浸润性、蛋白质吸附性、细胞粘附性等。虽然, Lee 等将多巴胺氧化聚合的产物称为聚多巴胺, GPC 研究也证明 PDA 含有分子量高达几百万的组分以及分子量很小的寡聚物。然而, Waite 教授^[50]认为相比仿贻贝黏附蛋白分子, 水溶液中多巴胺的氧化聚合过程更类似于黑色素的生成, 分子结构研究也表明, 形成的 PDA 中存在黑色素的前驱体 5, 6-二羟基吲哚(见图 5B)。尽管对于这种方法获得的涂层是聚合物还是类似黑色素的超分子结构仍然没有定论, 这种对材料表面黏附以及改性的简单方法仍然很有意义。

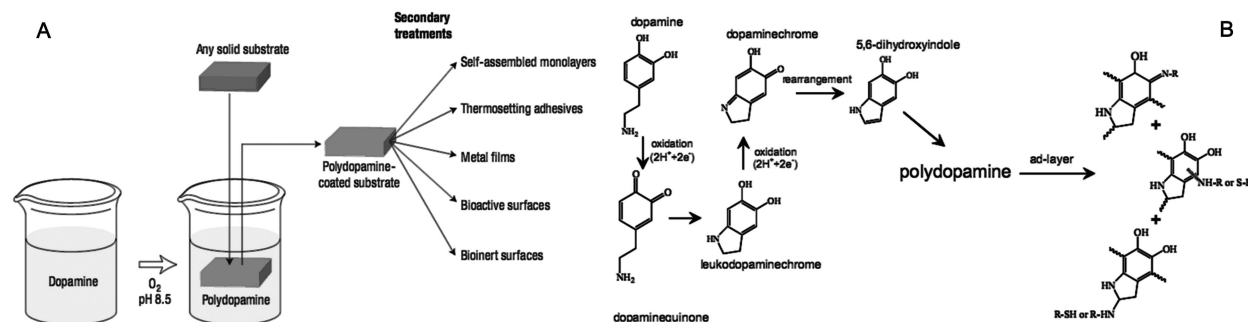


图 5 A 聚多巴胺涂层形成过程以及二次反应示意图,

B 多巴胺氧化聚合可能的反应机理以及聚多巴胺的二次反应^[49, 50]

Figure 5 A The PDA coating and secondary treatment processes.

B The proposed oxidation polymerization mechanism of dopamine and subsequent secondary reactions of PDA^[49, 50]

自从 Lee 等提出多巴胺水溶液氧化聚合改性材料表面后, 这种方法得到了极大的发展: (1) 利用 PDA 的普适黏附能力以及亲水特性, 用于平面或多孔的疏水材料如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚烯烃、聚砜、聚酰亚胺甚至超疏水的氟化物改性的多孔氧化铝表面进行亲水改性^[51~54]; (2) 衍生金属层或者无机层: 通过 PDA 还原金、银和铂等金属盐或通过外加还原剂还原金属盐制备金属层^[55~57]; 吸附无机离子然后原位矿化或者直接吸附无机纳米粒子制备无机层^[58~60]。PDA 的强整合能力使金属层和无机层可以牢固地结合在 PDA 上。徐坚等^[61]基于聚多巴胺膜在常温下制备了导电银纳米薄膜, 由于聚多巴胺作为界面过渡层, 这种方法适用于任何表面, 为聚合物基的导电薄膜制备提供了一种新思路; (3) 利用 PDA 与氨基/巯基等功能基团的进一步反应来改性表面, 获得了具有特殊性质如抗腐蚀^[62]、减小摩擦^[63]、生物活性^[64, 65]、生物相容性或细胞粘附性^[66]的功能表面; (4) 利用聚多巴胺可以与材料表面产生多重的共价/非共价相互作用, 增强不同材料间的界面作用力, 有效提高了复合材料特别是纳米复合材料的性能^[67, 68]; (5) 扩展二维表面黏附作用到三维立体结构获得 PDA 为壳层的核壳结构粒子^[69, 70]; 如果在 PDA 层制备过程中加入传感、印记分子, 可以用于分子传感、识别与分离^[71~73]; 去除内部结构得到中空囊泡^[74, 75], 囊泡内外壁可进一步改性获得多功能材料^[76, 77]。关于利用多巴胺或者类似的儿茶酚胺氧化聚合用于材料表面改性的详细介绍, 可参考 Ye 等最近发表在 Chem Soc Rev 上的综述文章^[78]。

目前对于 PDA 的形成过程、产物结构以及性质的研究相对较少。Wei 等^[79]使用氧化剂对多巴胺在酸性、中性、碱性条件下进行氧化聚合, 结果表明所有条件下多巴胺均能聚合并附着在多种表面。Ju 等^[80]利用 NaOH 中和多巴胺盐酸盐的方法获得了结构以及性质与天然黑色素相似的 PDA 纳米粒子, 纳米粒子结构通过多巴胺浓度、NaOH 中和程度、反应温度控制, PDA 产物具有优异的自由基消除性能。Natalio 等^[81]发现 V₂O₅ 纳米线可以催化多巴胺聚合, PDA 产物化学性质与形貌均与黑色素类似。Yu 等^[82]发现, PDA 膜具有 pH 响应的透过性, 在低 pH 值下, PDA 带正电, 只允许阴离子通过; 在高 pH 值下, PDA 带负电, 只允许阳离子通过。Bernsmann 等^[83]证明 PDA 的等电点低于 7, 在中性溶液中, 即使厚度为几纳米的聚多巴胺膜仍然不允许阴离子透过; 但是如果以聚二烯丙基二甲基胺(PDDA)与 PDA 颗粒共沉积于基底上, 其阴离子透过性将大大增强。Ball 等^[84]通过不同 pH 值下对 PDA 膜的表面电位进行阻抗分析与 zeta 电位滴定证明 PDA 的等电点约为 4。

4 展望

对贻贝黏附蛋白的仿生研究主要是基于儿茶酚功能基团以及其它分子结构的协同效应与各种材料形成的强相互作用力、儿茶酚基团的螯合能力、还原能力以及氧化后与有机基团(氨基/巯基)的反应能力。以黏附功能作为桥联,构筑可功能化的平台,形成纳米材料、聚合物材料、生物材料交汇的纽带,是仿贻贝黏附蛋白高分子的未来发展方向。具体应对仿贻贝黏附蛋白高分子的结构-聚集态-性质-功能关系进行充分探索,并在此基础上设计结构单元,控制聚合过程,有效调控目标产物的性质。对于氧化聚合的聚多巴胺,目前至关重要的问题在于其特征分子结构和聚集态结构的明确表征,以指导多功能材料的开发与研究。

参考文献:

- [1] Waite J H, Tanzer M L. *Science*, 1981, 212; 1038 ~ 1040.
- [2] Lin Q, Gourdon D, Sun C J, Holten-Andersen N, Anderson T H, Waite J H, Ismaelachvili J N. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104; 3782 ~ 3786.
- [3] Sagert J, Sun C, Waite J H, *Chemical Subtleties of Mussel and Polychaete holdfasts*, Heidelberg Germany, Springer-Verlag Berlin; 2006, 125 ~ 143.
- [4] Yu M, Deming T J. *Macromolecules*, 1998, 31; 4739 ~ 4745.
- [5] Yu M, Hwang J, Deming T J. *J Am Soc Chem*, 1999, 121; 5825 ~ 5826.
- [6] Holowka E P, Deming T J. *Macromol Biosci*, 2010, 10; 496 ~ 502.
- [7] Wang J, Liu C S, Lu X, Yin M. *Biomaterials*, 2007, 28; 3456 ~ 3468.
- [8] Tonegawa H, Kuboe Y, Amaike M, Nishida A, Ohkawa K, Yamamoto H. *Macromol Biosci*, 2004, 4; 503 ~ 511.
- [9] Kuboe Y, Tonegawa H, Ohkawa K, Yamamoto H. *Biomacromol*, 2004, 5; 48 ~ 357.
- [10] Mary J, Sever M J, Jonathan J, Wilker J J. *Dalton Trans*, 2006, 813 ~ 822.
- [11] Anderson T H, Yu J, Estrada A, Hammer M U, Waite J H, Ismaelachvili J N. *Adv Funct Mater*, 2010, 20; 4196 ~ 4025.
- [12] Saxer S, Portmann C, Tosatti S, Gademann K, Zrcher S, Textor M. *Macromolecules*, 2010, 43; 1050 ~ 1060.
- [13] Podsiadlo P, Liu Z, Paterson D, Messersmith P B, Kotov N A. *Adv Mater*, 2007, 19; 949 ~ 955.
- [14] Lee H, Scherer N F, Messersmith P B. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103; 12999 ~ 13003.
- [15] Black K, Liu Z Q, Messersmith P B. *Chem Mater*, 2011, 23; 1130 ~ 1135.
- [16] Lee B P, Dalsin J L, Messersmith P B. *Biomacromol*, 2002, 3; 1038 ~ 1047.
- [17] Huang K, Lee B P, Ingram D R, Messersmith P B. *Biomacromol*, 2002, 3; 397 ~ 406.
- [18] Burke S A, Ritter-Jones M, Lee B P, Messersmith P B. *Biomed Mater*, 2007 2; 203 ~ 212.
- [19] Bilic G, Brubaker C, Messersmith P B, Mallik A S, Quinn T M, Haller C, Done E, Gucciardo L, Zeisberger S M, Zimmermann R, Deprest J, Zisch A H. *Am J Obstet Gynecol*, 2010, 202; 85 e1 ~ 9.
- [20] He L, Fullenkamp D E, Rivera J G, Messersmith P B. *Chem Commun*, 2011, 47; 7497 ~ 7499.
- [21] Holten-Andersen N, Harrington M J, Birkedal H, Lee B P, Messersmith P B, Lee K Y, Waite J H. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108; 2651 ~ 2655.
- [22] Su J, Chen F, Cryns V L, Messersmith P B. *J Am Chem Soc*, 2011, 133; 11850 ~ 11853.
- [23] Lee H, Lee Y, Statz A R, Rho J, Park T G, Messersmith P B. *Adv Mater*, 2008, 20; 1619 ~ 1623.
- [24] Lee Y H, Lee H, Kim Y B, Kim J, Hyeon T, Park H, Messersmith P B, Park T G. *Adv Mater*, 2008, 20; 4154 ~ 4157.
- [25] Lee Y H, Chung H J, Yeo S, Ahn C H, Lee H, Messersmith P B, Park T G. *Soft Matter*, 2010, 6; 977 ~ 983.
- [26] Park J W, Bae K H, Kim C, Park T G. *Biomacromol*, 2011, 14; 12; 457 ~ 465.
- [27] Ryu S, Lee Y, Hwang J, Hong S, Kim C, Park T G, Lee H, Hong S H. *Adv Mater*, 2011, 23; 1971 ~ 1975.
- [28] Ryu J H, Lee Y, Kong W H, Kim T G, Park T G, Lee H. *Biomacromol*, 2011 12; 2653 ~ 2659.
- [29] Murphy J L, Vollenweider L, Xu F, Lee B P. *Biomacromol*, 2010, 11; 2976 ~ 2984.
- [30] Pan X D, Qin Z Q, Yan Y Y, Sadhukhan P. *Polymer*, 2010, 51; 3453 ~ 3461.
- [31] 孙培育, 田立颖, 郑震, 王新灵. *高分子学报*, 2009, 8; 803 ~ 808.
- [32] 张峰, 刘四委, 张艺, 许家瑞. *材料研究与应用*, 2010, 4; 711 ~ 715.
- [33] 杨逸群, 易成林, 王益华, 江金强, 刘晓亚. *物理化学学报*, 2009, 25; 2225 ~ 2231.
- [34] Lee H, Lee B P, Messersmith P B. *Nature*, 2007, 448; 338 ~ 341.

- [35] Glass P, Chung H, Washburn N R, Sitti M. *Langmuir*, 2009, 25; 6607 ~ 6612.
- [36] Chung H, Glass P, Pothan J M, Sitti M, Washburn N R. *Biomacromol*. 2011, 12; 342 ~ 347.
- [37] Han H O, Liu Z, Lau K H, Lee H, Messersmith P B. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2011, 50; 732 ~ 736.
- [38] Charlot A, Sciannaméa V, Lenoir S, Faure E, Jérôme R, Jérôme C, Weerd C V D, Martial J, Archambeau C, Willet N, Duwez A S, Fustin C A, Detrembleur C. *J Mater Chem*, 2009, 19, 4117 ~ 4125.
- [39] Westwood G, Horton T N, Wilker J J. *Macromolecules*, 2007, 40; 3960 ~ 3964.
- [40] White J D, Wilker J J. *Macromolecules*, 2011, 44; 5085 ~ 5088.
- [41] Fan X W, Lin L J, Dalsin J L, Messersmith P B. *J Am Chem Soc*, 2005, 127; 15843 ~ 15847.
- [42] Fan X W, Lin L J, Messersmith P B. *Comp Sci Technol*, 2006, 66; 1198 ~ 1204.
- [43] Hamming L M, Fan X W, Messersmith P B, Brinson L C. *Comp Sci Technol*, 2008, 68; 2042 ~ 2048.
- [44] Li G Z, Xue H, Cheng G, Chen S F, Zhang F B, Jiang S Y. *J Phys Chem B*, 2008, 112; 15269 ~ 15274.
- [45] Li G Z, Cheng G, Xue H, Chen S F, Zhang F B, Jiang S Y. *Biomater*, 2008, 29; 4592 ~ 4599.
- [46] Brault N D, Gao C L, Xue H, Piliangkarn M, Homol J, Jiang S Y, Yu Q M. *Biosens Bioelectron*, 2010, 25; 2276 ~ 2282.
- [47] Liu J Q, Yang W R, Zareie H M, Gooding J J, Davis T P. *Macromolecules*, 2009, 42; 2931 ~ 2939.
- [48] Zobrist C, Sobocinski J, Lyskawa J, Fournier D, Miri V, Traisnel M, Jimenez M, Woisel P. *Macromolecules*, 2011, 44; 5883 ~ 5892.
- [49] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, Messersmith P B. *Science*, 2007, 318; 426 ~ 430.
- [50] Waite J H. *Nat Mater*, 2008, 7; 8 ~ 9.
- [51] 肖琳琳, 魏雨, 计剑. *高分子学报*, 2010, 4; 479 ~ 483.
- [52] McCloskey B D, Park H B, Ju H, Rowe B W, Miller D J, Chun B J, Kin K, Freeman B D. *Polymer*, 2010, 51; 3472 ~ 3485.
- [53] Ryou M H, Lee Y M, Park J K, Choi J W. *Adv Mater*, 2011, 23; 3066 ~ 3070.
- [54] 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 Eng*, 2010, 49; 9401 ~ 9404.
- [55] Sureshkumar M, Siswanto D Y, Lee C K. *J Mater Chem*, 2010, 20; 6948 ~ 6955.
- [56] Su B Q, Zhang Y Z, Du Y L, Wang C M. *Chem J Chin Univ*, 2010, 31; 1661 ~ 1664.
- [57] Fei B, Qian B T, Yang Z Y, Wang R H, Liu W C, Mak C L, Xin J H. *Carbon*, 2008, 46; 1795 ~ 1797.
- [58] Ou F, Wang J Q, Zhang D, Zhang P L, Liu S, Yan P H, Liu B, Yang S R. *Colloid Surface B*, 2010, 76; 123 ~ 127.
- [59] Kim S, Park C B. *Biomater*, 2010, 31; 6628 ~ 6634.
- [60] Ryu J, Ku S H, Lee H, Park C B. *Adv Funct Mater*, 2010, 20; 2132 ~ 2139.
- [61] Long Y H, Wu J J, Wang H, Zhang X L, Zhao N, Xu J. *J Mater Chem*, 2011, 21; 4875 ~ 4881.
- [62] Chen S G, Chen Y, Lei Y H, Yin Y S. *Electrochem Commun*, 2009, 11; 1675 ~ 1679.
- [63] Ou J F, Wang J Q, Liu S, Zhou J F, Yang S R. *J Phys Chem C*, 2009, 113; 20429 ~ 20434.
- [64] Poh C K, Shi Z, Lim Z T, Neoh K G, Wang W. *Biomater*, 2010, 31; 1578 ~ 1585.
- [65] Weng Y J, Song Q A, Zhou Y J, Zhang L P, Wang J, Chen J Y, Leng Y X, Li S Y, Huang N. *Biomater*, 2010, 32; 1253 ~ 1263.
- [66] Ku S H, Park C B. *Biomater*, 2010, 31; 9431 ~ 9437.
- [67] Bourmaud A, Riviere J, Le Duigou A, Raj G, Baley C. *Polym Test*, 2009, 28; 668 ~ 672.
- [68] Chen J, Chen X, Yin X, Ma J, Jiang Z Y. *J Membr Sci*, 2009, 344; 136 ~ 143.
- [69] Ouyang R, Lei J, Ju H. *Nanotechnol*, 2010, 21; 185502.
- [70] Zhou W H, Lu C H, Guo X C, Chen F R, Yang H H, Wang X R. *J Mater Chem*, 2010, 20; 880 ~ 883.
- [71] Wang G F, Huang H, Zhang G, Zhang X J, Fang B, Wang L. *Langmuir*, 2010, 27; 1224 ~ 1231.
- [72] Wei Y Y, Zhang N D, Li Y, Shi G Y, Jin L T. *Chin J Chem*, 2010, 28; 2489 ~ 2493.
- [73] Ouyang R Z, Lei J P, Ju H X. *Chem Commun*, 2008; 5761 ~ 5763.
- [74] Postma A, Yan Y, Wang Y J, Zelikin A N, Tjijto E, Caruso F. *Chem Mater*, 2009, 21; 3042 ~ 3044.
- [75] Yu B, Wang D A, Ye Q, Zhou F, Liu W M. *Chem Commun*, 2009, 44; 6789 ~ 6791.
- [76] Cui J W, Wang Y J, Postma A, Hao J C, Hosta-Rigau L, Caruso F. *Adv Funct Mater*, 2010, 20; 1625 ~ 1631.
- [77] Zhang L, Shi J F, Jiang Z Y, Jiang Y J, Meng R J, Zhu Y Y, Liang Y P, Zheng Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 3; 597 ~ 605.
- [78] Ye Q, Zhou F, Liu W M. *Chem Soc Rev*, 2011, 40; 4244 ~ 4258.
- [79] Wei Q, Zhang F L, Li J, Li B J, Zhao C S. *Polym Chem*, 2010, 1; 1430 ~ 1433.
- [80] Ju K Y, Lee Y, Lee S, Park S B, Lee J K. *Biomacromol*, 2011, 12; 625 ~ 632.
- [81] Natalio F, André R, Pihan S A, Humanes M, Wever R, Tremel W. *J Mater Chem*, 2011, 21; 11923 ~ 11929.
- [82] Yu B, Liu J X, Liu S J, Zhou F. *Chem Commun*, 2010, 46; 5900 ~ 5902.
- [83] Bernsnnann F, Ersen O, Voegel J C, Jan E, Kotov N A, Ball V. *Chem Phys Chem*, 2010, 11; 3299 ~ 3305.
- [84] Ball V. *Colloid Surface A*, 2010, 363; 92 ~ 97.

Progress on Mussel-inspired Bio-mimic Polymers

WU Jun-jie, LONG Yu-hua, ZHAO Ning, XU Jian

(Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Marine mussels secrete special adhesive proteins which have excellent adhesive property even underwater and can attach to almost all types of surfaces, including adhesion-resistant poly(tetrafluoroethylene)(PTFE). This special adhesive behavior has aroused great attention and shines light on preparation of under-water adhesives. Inspired by mussel, scientists and engineers have exploited numerous multi-functional and high-performance bio-mimic materials. In this paper, progress on the design of mussel inspired polymers including the synthesized polypeptides, adhesive groups grafted polymers and polydopamine has been reviewed, and the application of these bio-mimic polymers is also involved.

Key words: Mussel; Adhesive; Bio-mimic polymers