

基于海洋生物的高性能仿生黏接材料研究进展

胡思堃¹, 黄凯龙¹, 梁宇^{2*}

(1. 洛阳双瑞防腐工程技术有限公司, 河南 洛阳 471000; 2. 中国船舶集团有限公司第七二五研究所
海洋腐蚀与防护全国重点实验室, 福建 厦门 361116)

摘要: 首先简要描述了贻贝、被囊和章鱼等典型海洋生物的主要黏接机理, 然后综合概述了功能性涂层、组织黏合剂、水下胶黏剂、可穿戴设备及防腐涂层仿生黏接材料的设计思路及应用研究进展, 并对典型海洋生物的关键促进基团和结构片段的添加方式、添加量、性能变化趋势进行了分析。最后总结了仿生黏接材料在现阶段的主要问题, 并对未来应用前景进行展望。

关键词: 海洋生物; 黏接机理; 仿生; 黏接材料; 设计思路; 应用前景

中图分类号: TQ317.9

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2025)04-0106-11

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2025.04.014

Advances in High-performance Biomimetic Adhesive Materials Research Based on Marine Organism

HU Siqian¹, HUANG Kailong¹, LIANG Yu^{2*}

(1. Luoyang Shuangrui Anti-corrosion Engineering Technology Co., Ltd., Henan Luoyang 471000, China; 2. State Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Fujian Xiamen 361116, China)

ABSTRACT: First, the main bonding mechanisms of typical marine organisms such as mussels, tunicles and octopuses are briefly described. Then, the design ideas and application research progress of biomimetic bonding materials for functional coatings, tissue adhesives, underwater adhesives, wearable devices and anti-corrosion coatings are summarized. The addition modes, addition amounts and performance change trends of key promoting groups and structural fragments of typical marine organisms are analyzed. Finally, the main problems of biomimetic bonding materials at the present stage are summarized, and the future application prospects are prospected.

KEY WORDS: marine organisms; bonding mechanism; biomimetic; adhesive materials; design ideas; application prospects

黏接材料在工业包装、工业黏接、海洋工程、医学等多个领域有着广泛的应用需求^[1-3]。然而, 在潮湿环境中, 水分的存在会阻碍黏性材料与基材表面形

成牢固的黏附力, 进而引起黏附性能的衰减, 甚至失效^[4-5]。这一现象的原因在于, 湿润条件下, 水化膜的形成在基材与黏接材料之间起到了弱化作用, 而水

收稿日期: 2024-04-29; 修订日期: 2025-02-13

Received: 2024-04-29; Revised: 2025-02-13

基金项目: 厦门市重大科技项目 (3502Z20231049); 科工局基础科研项目 (JCKY20206B010)

Fund: Major Scientific and Technological Project of Xiamen (3502Z20231049); Defense Industrial Technology Development Program (JCKY20206B010)

引文格式: 胡思堃, 黄凯龙, 梁宇. 基于海洋生物的高性能仿生黏接材料研究进展[J]. 装备环境工程, 2025, 22(4): 106-116.

HU Siqian, HUANG Kailong, LIANG Yu. Advances in High-performance Biomimetic Adhesive Materials Research Based on Marine Organism[J]. Equipment Environmental Engineering, 2025, 22(4): 106-116.

*通信作者 (Corresponding author)

分子还可能与黏合剂的官能团相互作用, 从而削弱或破坏黏接材料与基材表面的相互作用力, 导致材料的黏附效应显著降低^[6]。目前提升材料黏接强度的方法多为基材表面处理、添加附着力促进剂及增加材料的力学强度等。在基材表面通过物理或化学的方法, 构筑更加粗糙的表面, 可以增大材料与基材的有效黏接面积; 添加硅烷偶联剂^[7]、钛酸酯等附着力促进剂, 能够通过羟基缩合作用, 在材料/基材界面形成化学键合; 提升材料力学强度, 可以减弱潮湿环境对材料力学性能的削弱破坏效果。仿生黏接材料, 在前期研究基础上, 通过材料结构的功能化仿生修饰, 借鉴海洋生物的强黏附机理, 于基材表面形成多种强化学作用力, 可显著提高材料的黏接强度^[8]。

贻贝作为海洋中常见的壳类软体动物, 通过其黏附行为展现了在潮湿环境下快速牢固黏附于岩石表面的能力^[9]。被囊作为海洋中的无脊椎动物, 其外衣由纳米纤维素和含有三羟基苯丙氨酸的多肽构成, 可以在受损时利用这些蛋白质进行快速修复^[10]。章鱼作为海洋中常见的软体动物, 其腕上的肉质吸盘则使它能够在稳固吸附于各种表面^[11]。受贻贝、被囊和章鱼这

3 种海洋生物启发而设计合成的高黏性仿生材料, 在如组织黏合剂^[12]、功能化涂层^[6]、防腐涂层^[13]、水下胶黏剂^[14]、可穿戴设备^[15]等领域, 都展示了其重要的应用潜力。本文将围绕上述 3 种海洋生物的黏附机理, 及其在仿生黏接材料研究和应用中的进展, 提供全面的研究概述。

1 仿生材料黏接机理

1.1 贻贝仿生材料

在贻贝黏附蛋白中, L-3,4-二羟基苯丙氨酸 (DOPA) 的存在是其具有黏附作用的重要原因^[16]。DOPA 可以与不同材料表面发生作用, 如形成双齿氢键^[17]、金属-邻苯二酚配位键^[18]、 π - π/π -阳离子相互作用^[15]、氧化交联和静电作用^[19]等 (如图 1 所示), 从而显著增强贻贝与基材的黏接强度。DOPA 具有穿透水化膜的能力, 可以直接与基材表面结合, 实现紧密黏附^[20]。此外, 贻贝蛋白中的邻苯二酚结构可通过氧化反应, 在基材表面形成一层聚多巴胺 (PDA) 膜, 增强其黏接效果。

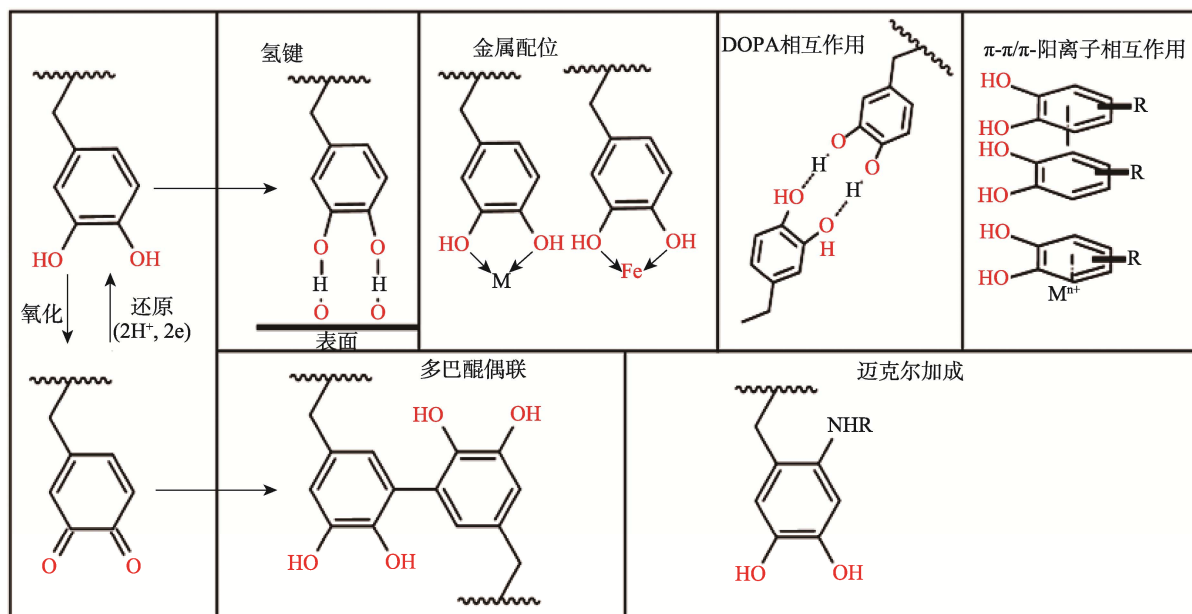


图 1 贻贝蛋白与基材间的相互作用

Fig.1 Interactions between mussel proteins and substrates

1.2 被囊仿生材料

研究发现, 被囊在 pH 值为 8.2 的海水环境中, 其体表三羟基苯丙氨酸的邻苯三酚 (Pyrogallol) 成分能够发生氧化交联反应。这一过程促使邻苯三酚分子之间以及邻苯三酚与其他基团之间形成氢键, 进而增强分子间的连接力。此外, 海水中的金属离子还能与 2 个甚至 3 个邻苯三酚分子形成配位键, 进一步加强这种结构的稳定性, 从而助力于被囊的伤口愈合过程^[21] (如图 2 所示)。正是这种以邻苯三酚分子为核

心的交互作用, 为仿生水下胶黏剂的开发提供了新的研究方向。

1.3 章鱼仿生材料

目前, 对于章鱼仿生黏接材料的研究, 主要聚焦于章鱼吸盘的特殊结构。章鱼吸盘的独特形态以及相关的黏附机制如图 3 所示。章鱼的吸盘由外在肌肉附着于触手, 形成三维肌肉组织阵列 (包括径向、经向和圆周方向的肌肉)。这些肌肉组织内外均被一层薄薄的结缔组织所覆盖^[22]。章鱼腕上的吸盘不仅结构多

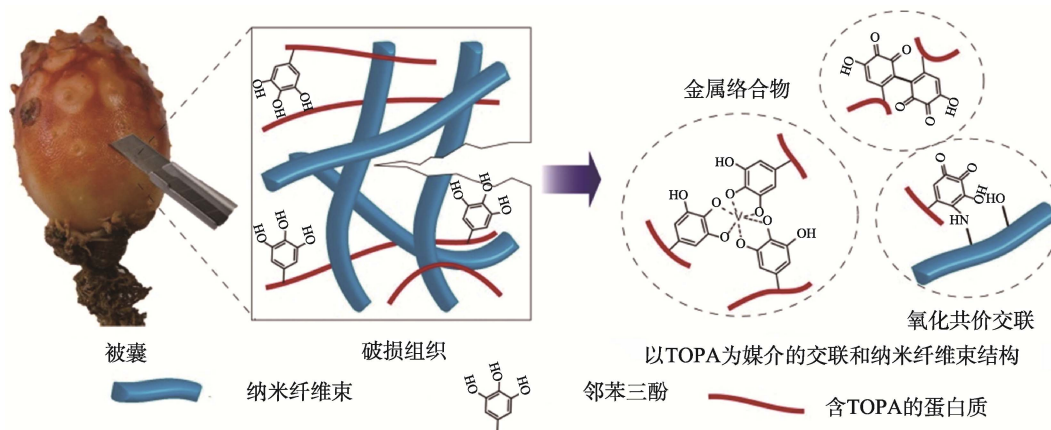


图 2 被囊伤口修复机制^[21]
Fig.2 Wound repair mechanism of tunicates^[21]

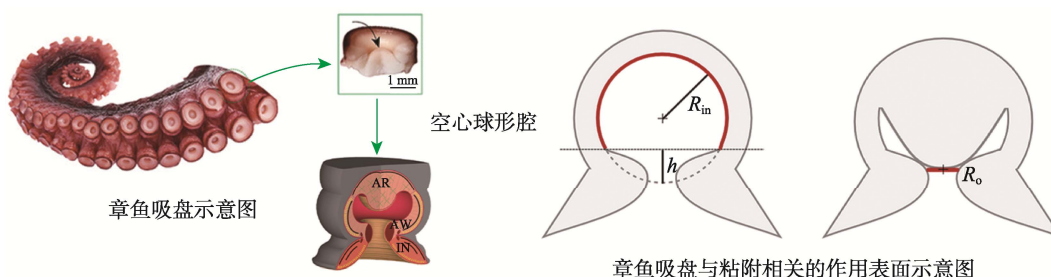


图 3 章鱼吸盘与黏附相关的作用
Fig.3 Role of octopus suckers related to adhesion

样,还拥有内部圆形突起,通过肌肉蠕动可以在吸盘内部形成真空环境^[23]。这一机制使得章鱼能够牢固地吸附在干燥或潮湿的表面上。

2 仿生黏接材料应用领域

黏接材料可利用自身优异的连接特性将多种组件连接在一起。然而在实际使用过程中,常规黏接材料虽能够有效满足较强的初始黏接强度,但由于材料与基材之间多为机械与吸附结合,一旦材料渗入破坏介质,极易影响材料后期的黏接强度,进而缩短其使用寿命。因此,如何通过化学键、氢键或其他方式提升功能材料的黏接强度,是研究人员关注的重点。针对上述问题,从贻贝、被囊和章鱼等海洋生物的黏附能力中获取灵感,科研人员已经通过将邻苯二酚、邻苯三酚和吸盘等结构引入到材料中,开发出了一系列高黏性的仿生材料。这些高黏性仿生材料的应用范围非常广泛,包括功能化涂层、组织黏合剂、水下胶黏剂和可穿戴设备等多个领域。未来,随着这些仿生材料性能的不断优化和应用技术的进步,它们在这些领域的应用前景将更加广阔。

2.1 功能化涂层

贻贝是黏附力极强的海洋生物,即使面对周围水流的不断冲击,仍能牢牢地贴在湿润的岩石与高速航

行的船舶上。功能化涂层领域的最新进展则是聚焦于贻贝生物的海洋黏附机理,通过多巴胺(DA)及其衍生物在氧化环境下交联形成的聚多巴胺(PDA)膜,利用聚多巴胺膜可以通过多种方式(如双齿氢键、金属-邻苯二酚配位键、 π - π / π -阳离子相互作用等)牢固黏附在各种基材表面的特性,提供高黏性和额外的特殊功能。该技术多通过自组装、聚合以及化学接枝改性等手段,获得黏接性能优异的聚合物。

Xu等^[24]采用层层自组装技术,在不锈钢表面成功制备了一种能显著减少海洋生物(如细菌、微藻、藤壶)黏附的涂层。这种涂层是通过在不锈钢表面形成金属-有机配位键,将多巴胺甲基丙烯酸酯和聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯的无规共聚物(P(DMA-co-PEGMEMA))作为底层,随后通过添加富含氨基的支化聚乙烯亚胺(PEI),并利用儿茶酚-胺反应与之连接,再次黏附P(DMA-co-PEGMEMA),如此反复,构建出多层的涂层结构。实验结果显示,与未处理的不锈钢表面相比,这种PEI/P(DMA-co-PEGMEMA)多层涂层显著减少了82%的细菌附着,并使微藻附着量下降了60%,藤壶的黏附随着涂层厚度的增加而逐渐减少,证明了其在防污方面的优异效果。

在另一项研究中,Jiang等^[25]通过自组装的方法,在聚丙烯(PP)膜上沉积了一层具有高黏性的聚PDA膜。通过进一步在PP/PDA膜上涂覆聚N-乙烯基吡咯烷酮(PVP),形成大量氢键,实现了PVP与PDA之

间的紧密结合。这种处理过的 PP/PDA-PVP 膜显示出良好的亲水性和抗蛋白质吸附能力, 不仅提高了水过滤效率, 还能在与碘络合作用后, 杀死 99.9% 的金黄色葡萄球菌, 显示出强大的抗菌能力。

Park 等^[26]利用邻苯二酚基团与金属离子形成配位键的原理, 开发了一种新型底漆, 用于氧化锆陶瓷假牙表面的处理。他们首先使用三甲基硅烷 (TES) 对含儿茶酚的甲基丙烯酸酯进行保护, 然后将其聚合, 形成均匀的涂层。扫描电镜 (SEM) 图像显示, 这种含儿茶酚涂层与市面上的产品相比, 能够更加充分地覆盖氧化锆表面。重要的是, 这种新型涂层大幅提高了假牙的黏接强度, 达到了 4.81 MPa, 这一强度的提升为假牙的稳定性和耐久性带来了显著

改进。

在表面处理技术中, 虽然传统方法能有效提升材料的附着力, 但这些处理往往依赖腐蚀性化学物质, 对环境和人体健康构成威胁。对此, Baby 等^[27]开发了一种利用邻苯二酚与金属原子强相互作用的新方法。他们将 3,4-二羟基苯乙胺 (DA) 与环氧单体按体积比 1:1 和 2:1 进行反应, 制得 2 种线性环氧树脂聚合物, 并在碱性环境下得到交联固化产物, 通过沉积法在铝合金表面制备得到仿生附着力促进层, 如图 4 所示。将环氧树脂涂覆于含仿生附着力促进层的样板上, 相比于不含促进层的样板或仅涂覆 DA 层的样板, 环氧树脂的黏接强度分别提升了 2 倍和 9 倍, 展现出了更加优异的黏接性能。

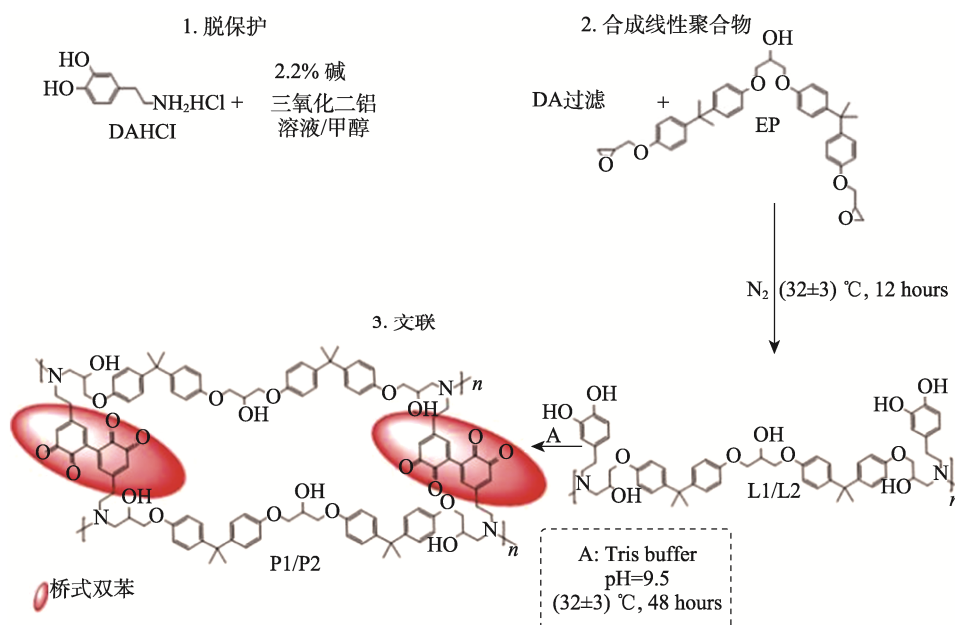


图 4 含邻苯二酚环氧底漆的合成^[24]

Fig.4 Synthesis of catechol-containing epoxy primer^[24]

Fichman 等^[28]通过模拟贻贝黏附蛋白的多肽结构, 开发了一种新型短肽涂层。他们使用 DOPA-DOPA 和芴甲氧羰基 (Fmoc)-DOPA-DOPA 在金属表面进行自组装, 构建了柔韧细长的纤维缠结成的网络状涂层, 可通过透射电子显微镜 (TEM) 观察到这种结构, 如图 5 所示。为了研究 DOPA-DOPA 和 Fmoc-DOPA-DOPA 的宏观黏附性, 该研究团队进一步在 2 种多肽中引入了赖氨酸 (Lys)。原子力显微镜 (AFM) 探针测试结果显示, 涂有 Fmoc-DOPA-DOPA-Lys 三肽的玻璃, 表面黏附力显著增强, 达到 200 nN, 相比之下, 裸玻璃的黏附力仅为 10 nN。这些具有独特性能的纳米结构展示了其作为生物技术应用多功能平台的巨大潜力。

Elmi 等^[29]在材料表面处理方面取得了创新性的进展, 他们首次成功地将 L-半胱氨酸 (L-cys) 通过自组装技术固定在 304 不锈钢表面, 并进一步在此基

础上分散了经 PDA 修饰的多壁碳纳米管 (MWCNT), 利用 PDA 与 MWCNT 之间的 π - π 相互作用, 形成了 L-cys/CNT@PDA 纳米杂化涂层。通过电化学动态电位极化测试, 该纳米杂化涂层显著提高了 304 不锈钢的耐腐蚀性能。与未处理的不锈钢相比, 该涂层的腐蚀电位从 -0.22 V 显著上升到 0.15 V, 腐蚀电流密度下降了 88%, 材料的抗腐蚀能力得到了大幅提升。这项研究不仅为防腐涂层提供了新的材料选择, 也为未来的材料保护技术提供了新的思路。仿生功能化涂层研究领域涉及海洋防污、抗菌、防腐、前处理等多个领域, 能够有效改善材料在不锈钢、铝合金、陶瓷、剥离等基材表面的黏接强度, 并在此基础上进一步兼顾其自身防腐防污等功能特性的充分发挥。

2.2 组织黏合剂

在医学领域, 组织黏合剂的开发至关重要, 当黏

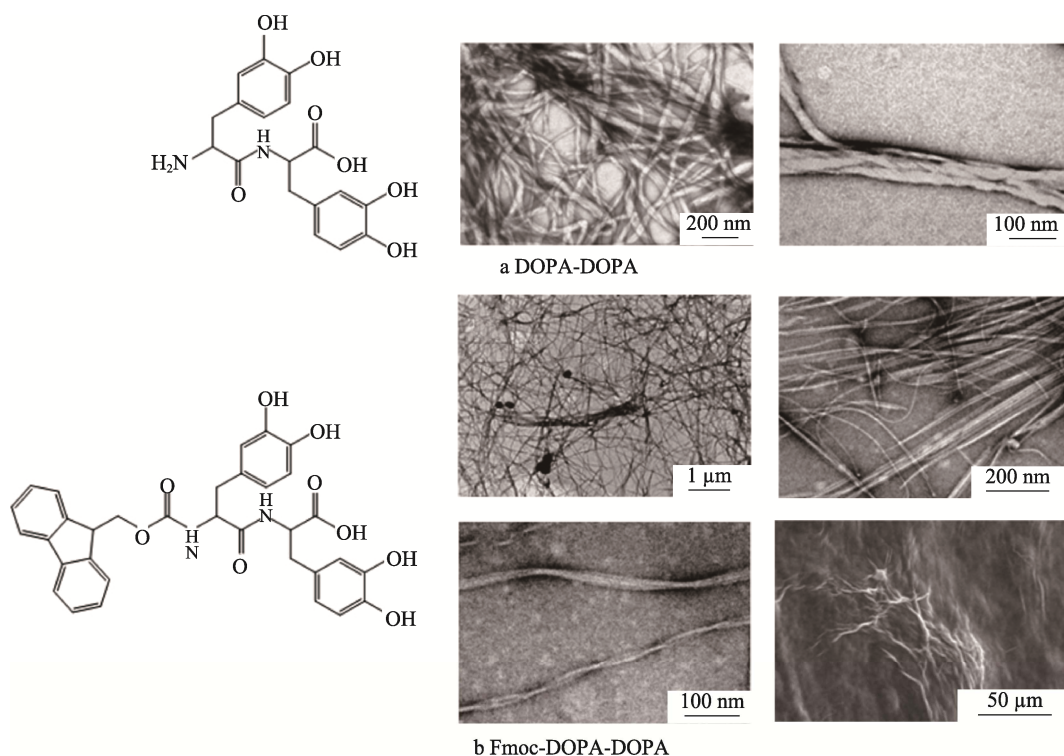


图5 DOPA-DOPA 和 Fmoc-DOPA-DOPA 的化学结构式及其 TEM 形貌^[25]
Fig.5 Chemical structural formula and TEM of DOPA-DOPA and Fmoc-DOPA-DOPA^[25]

性材料用于生物体组织时,生物体内的水分和体液(如血液和汗液)会对黏合效果造成不利影响。因此,一种理想的组织黏合剂应具有在湿润环境中也能保持强黏合能力的特性。Han 等^[30]开发了一种具有润滑表面特性的抗菌涂层,该涂层特别适用于组织黏附场合(如图6所示)。研究团队使用多巴胺甲基丙烯酰胺(DMA)和甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(MPC)作为单体,通过自由基聚合反应制得了 PDA/DMA-MPC 聚合物。然后,他们将不同比例的 PDA/DMA-

MPC 聚合物通过自组装并自黏附于高纯度钛合金表面。在这种聚合物中,DOPA 分子充当锚定剂和插层剂,可以促进多层涂层的形成,MPC 作为抑菌层,能够有效防止细菌的吸附。在实际应用中,与未处理的钛合金相比,涂有 PDA/DMA-MPC 聚合物的钛合金表面的动态蛋白质吸附量从 $1\ 185.9\ \text{ng}/\text{cm}^2$ 大幅降低至 $60.2\ \text{ng}/\text{cm}^2$,展示了其在组织修复与抗菌方面的巨大潜力。

引入邻苯二酚的仿生水凝胶展示了内部的复杂

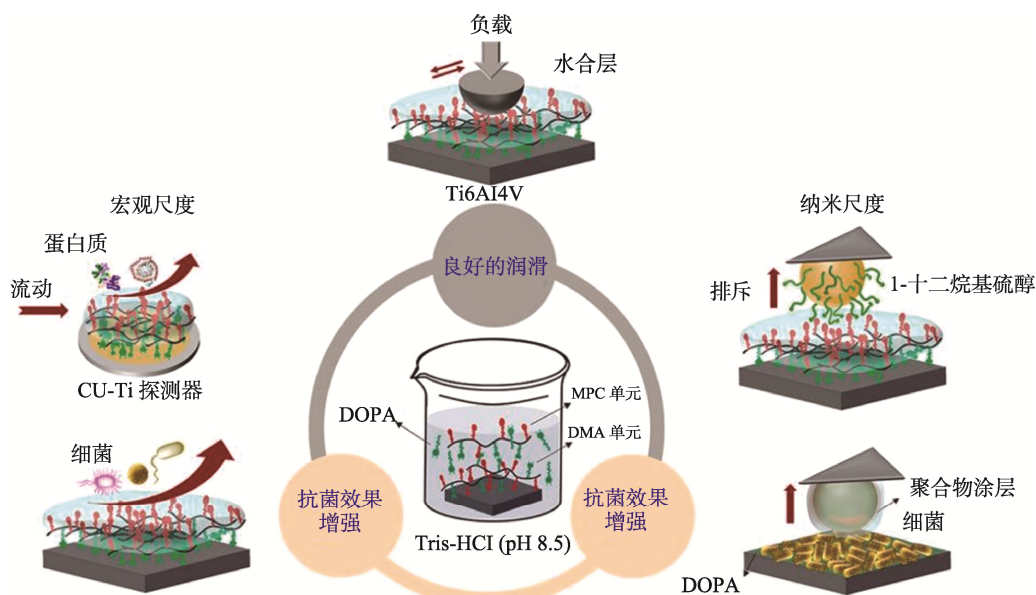


图6 PDA/DMA-MPC 抗菌涂层的制备以及抗菌原理^[30]
Fig.6 Preparation and antibacterial schematic of PDA/DMA-MPC antibacterial coating^[30]

相互作用, 包括共价和非共价作用, 如氢键、静电相互作用、 π - π 相互作用及 π -金属离子相互作用, 这些相互作用都有助于增强水凝胶的内聚力, 提升其整体的黏接能力。Xu 等^[31]开发了基于多糖的导电水凝胶系统, 该系统是由醛基改性的透明质酸、乙二醇壳聚糖以及聚乙烯二氧噻吩组成的混合共价/非共价动态网络。在这个动态网络中, 非共价相互作用和动态共价键(如席夫碱反应)共同作用, 赋予了水凝胶良好的导电性和满足医疗应用要求的黏合强度。在细胞培养实验中, 这种水凝胶还展现了良好的生物相容性。此外, 由于其可注射性, 这种水凝胶可以方便地应用于心血管疾病治疗和作为伤口敷料。这一研究为水凝胶在医学领域的应用提供了新的视角和可能性。

Karami 等^[32]设计并合成了一系列新型聚合物水凝胶, 这些水凝胶的单体组成包括甲基丙烯酸化含儿茶酚透明质酸(MeCHa)、甲基丙烯酸化含磷酸丝氨酸透明质酸(MePha)以及甲基丙烯酸化磷酸丝氨酸明胶(MePGa)。在这些水凝胶中, 研究者们还加入了胶原蛋白和纳米原纤化纤维素作为增强组分, 以提高其结构强度。这样的杂化改性赋予了聚合物骨架更丰富的共价和非共价相互作用, 从而增强了水凝胶的黏附能力。经比较, 发现这些杂化水凝胶的组织黏附效果明显优于未加入增强组分的水凝胶, 加入胶原蛋白和纳米原纤化纤维素后的黏附强度分别提升了 32% 和 56%。这些材料不仅展示了优异的生物相容性, 还具有可注射性, 为组织修复和生物医用材料领域提供了新的解决方案。

Xiao 等^[33]受海洋贻贝黏附的启发, 成功合成了一种新型多肽, 并以此为基础进行了深入研究。他们通过结合贻贝黏附肽模拟和生物正交点击化学, 分别模仿贻贝足蛋白(Mfps)的分子特性和多儿茶酚结构, 设计出了一种含有多个邻苯二酚基团的叠氮化物多肽。与 Mfps 黏附机制类似, 带有叠氮化物的贻贝黏附肽可以通过共价和非共价共介分子黏附稳定地结合到各种材料表面。这种多肽模拟物能够牢固地黏附在生物有机物上, 为未来开发具有抗菌、抗血栓和防污垢功能的生物材料奠定了基础。

Balkenende 等^[34]设计了一种具有正交内聚和黏附性质的组织黏合贴片, 超分子脲基-4-嘧啶酮(Upy)交联提供内聚作用, 邻苯二酚提供界面黏附。通过将邻苯二酚和 UPy 引入到黏合聚合物中, 并加入亲水和亲油侧链, 实现了黏合性和内聚性的正交优化。研究团队运用专门对邻苯二酚基团敏感的染色剂, 精准评估了胶黏剂的失效机制, 进而确定了亲水和亲油侧链的最佳比例, 制备出了性能最佳的组织黏合剂。在黏合聚合物中, 当邻苯二酚、UPy、低聚乙二醇(亲水, 20 单元)和 2-乙基己基(亲油)的物质的量分数分别为 11.3%、10.5%、23.3%、54.9% 时, 黏合贴片显示出最高的组织黏合强度, 达到(122.4±42.4) kPa。在

接触生理液体时, 亲水和亲油侧链的设计促进了黏合聚合物的相分离, 使得邻苯二酚能直接与组织接触并发生有效黏附。这一发现对制造高效、可靠的医疗黏合剂具有重要意义。

仿生组织黏合剂, 利用组织表面含有丰富能与邻苯二酚、邻苯三酚形成氢键的基团的特点, 将功能基团引入聚合物中, 以显著提升聚合物与组织的附着强度。同时, 该类材料以水性化体系为主, 还满足一定的抗菌等生物特性, 并具有较好的生物相容性。

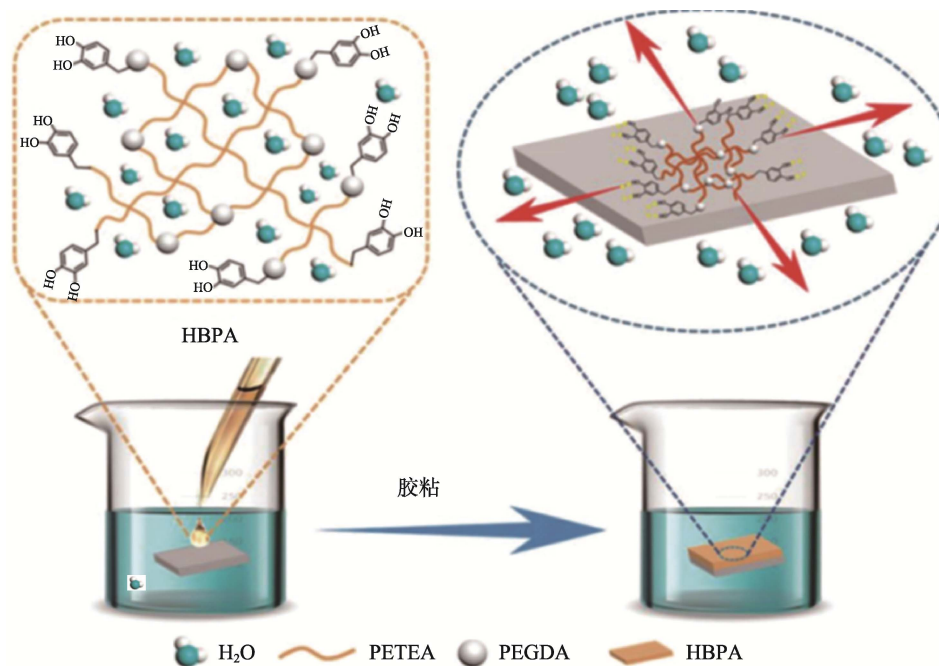
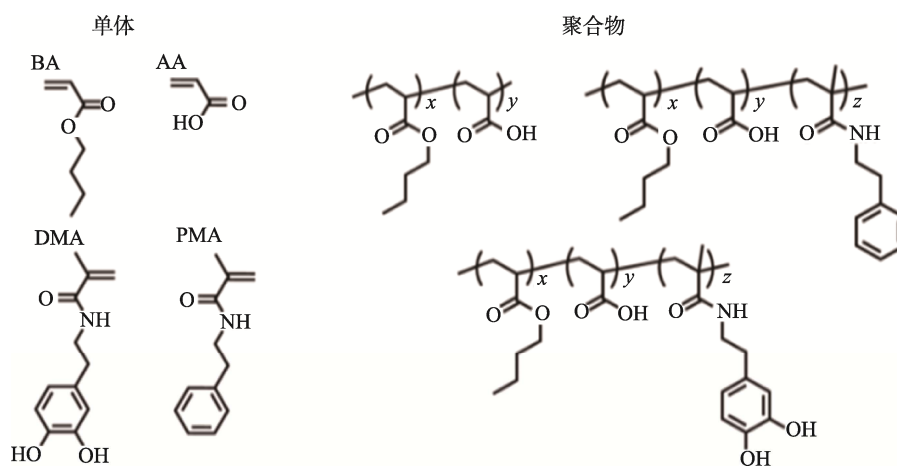
2.3 水下胶黏剂

贻贝能够在潮湿环境中形成稳固的黏附层, 这得益于 DOPA 分子能穿透水层与基材表面形成强相互作用。正因为如此, 含有邻苯二酚基团的材料在水下也能表现出强大的黏附力。另外, 基于被囊在自我修复中的机制, 研究者们引入邻苯三酚, 开发出了可用于水下环境的胶黏剂, 这些胶黏剂不仅具有良好的拉伸强度, 而且在一定条件下可以重复使用。

Cui 等^[35]基于多乙烯基单体与多巴胺进行迈克尔加成反应, 设计并合成了一种含有疏水主链和含 DOPA 亲水侧链的超支化聚合物(HBPA)。HBPA 在水下的黏附机制是在与水接触之后, 疏水主链会自聚并形成凝结层, 替代掉表面的水分, 这样便可以将 DOPA 基团暴露出来, 从而实现迅速的黏附, 如图 7 所示。无论是在陶瓷、PTFE 还是木材等不同表面, HBPA 都能在与水接触后的 10 s 内形成凝结层。黏接表面静置的时间对胶黏强度有显著影响, 静置 12 h 后, 胶黏剂展现出最高的黏接强度, 分别在陶瓷、PTFE、木材上达到了 345、127、211 kPa 的胶黏强度。此外, 在潮湿环境中的使用表现出良好的重复黏附性能。

Tiu 等^[33]以丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸(AA)为主要单体, 在共聚合过程中分别引入了多巴胺甲基丙烯酸酰胺(DMA)和聚丙烯酰胺(PMA), 制备了新型的压敏黏合剂(PSA)(如图 8 所示)。实验结果显示, 在钢板表面, 当 PSA 含有 5% (质量分数) 的邻苯二酚时, 在干燥环境下能够展现出更强的黏接性能, 黏附强度达到(70±4.3) N/25 mm。含有 10% 邻苯二酚的 PSA, 在水中的黏附力也表现良好, 达到了(46.6±3.4) N/25 mm。这项研究对开发新型水下使用的黏接材料具有重要的参考价值。

Zhan 等^[37]采取将邻苯三酚基团引入聚合物中的策略, 合成出了适用于潮湿环境的黏合剂。他们以三羟基苯甲醛为起始原料, 首先对其酚羟基进行保护, 然后将醛基还原成双键, 并与丙烯酸正丁酯进行反应, 最终合成了以碳原子为主链的聚合物。为了进行对比研究, 他们还合成了主链中分别含有苯酚、邻苯二酚、邻苯三酚以及不含苯酚的聚合物。通过胶黏力测试发现, 含有邻苯三酚基团的聚合物在各种基底材料上表现出了最强的黏接力, 特别是在纯水和 3.5%

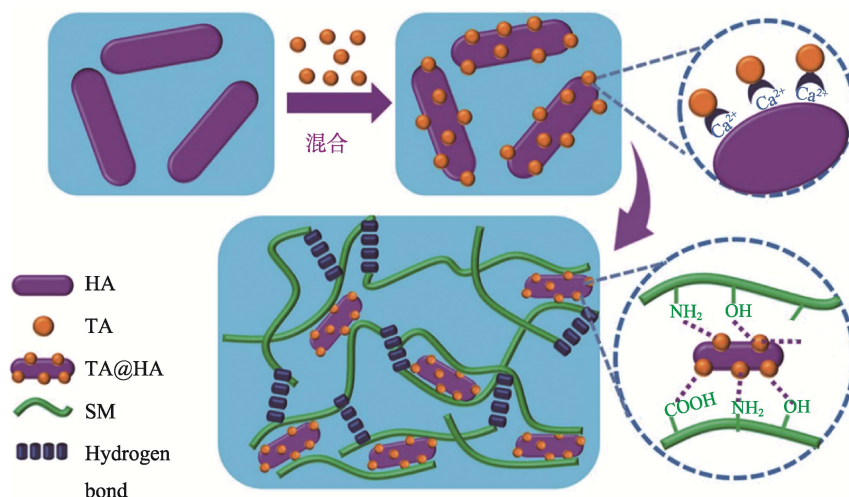
图 7 超支化聚合物 HBPA 的水下胶黏机制^[35]Fig.7 Underwater adhesion mechanism of hyperbranched polymer HBPA^[35]图 8 压敏黏合剂 (PSA) 的合成示意图^[36]Fig.8 Synthesis diagram of pressure sensitive adhesive (PSA)^[36]

的盐水中,其黏接强度能够达到最高的 1 MPa。此外,含有 25%邻苯三酚基团的聚合物展现出最佳的黏合效果。

Lee 等^[38]成功制备了聚乙烯醇 (PVA) 和单宁酸 (TA) 的混合物 (简称 VATA),该混合物具备水下可重复使用的黏合特性。特别是当 PVA 和 TA 的质量分数都为 20%,且 pH 值均为 7 时,VATA 的水下黏合强度可达 34.9 kPa。实验表明,即使在水中放置 24 h 后,VATA 依然能保持其黏合能力,且经过 10 次重复粘贴和脱离后,其黏合强度与初始状态相当。为了评估 VATA 的生态毒性,将涂有 VATA 的板材放入装有金鱼和线虫的水体中,结果显示,VATA 对这些水生生物无害,证明了其无毒性。这为开发生态友好且高效的水下黏合剂提供了新的研究方向。

Cao 等^[39]开发了一种新型水下黏合剂,它是基于羟基磷灰石 (HA) 和单宁酸 (TA) 的复合物,通过超声波混合技术,将 HA 和 TA 充分混合,形成 HA@TA 复合物。接着,加入自制的三缩水甘油胺作为化学交联剂以增强结构稳定性,随后在剧烈搅拌过程中引入不同比例的豆粕 (SM),制得了 SM/HA@TA 复合物 (如图 9 所示)。在水下环境中进行的黏附力测试显示,SM/HA@TA-2 的黏附力高达 1.7 MPa,证明了其作为一种水下黏合剂的可靠性和实用价值。这项工作不仅为水下黏合技术提供了新材料,也推动了水下黏合剂发展的新方向。

目前通过综述的研究表明,水下仿生胶黏剂多将临苯二酚或邻苯三酚以共价键的方式引入聚合物结构中,通过调节不同仿生化合物的添加比例,达到强

图 9 SM/HA@TA 复合物的合成示意图^[39]Fig.9 Schematic diagram for synthesis of SM/HA@TA complex^[39]

黏接材料制备的目的。然而该部分研究大多集中于实验室研究阶段,虽能够大幅提升材料的黏接强度,但是聚合物制备手段较为复杂,距离商业化普及推广仍有一定的应用距离。

2.4 可穿戴设备

可穿戴设备对于黏接材料的要求包括轻薄、易于装配以及具有高性价比。黏接材料在应用于可穿戴设备时,不仅需要能牢固地附着在皮肤上,还要确保使用后不在皮肤表面留下残留物^[40]。此外,这些材料应能被重复使用,并且对人体无害。

Oh 等^[41]组装了一种带有仿章鱼吸盘微结构的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 黏附层,能与温度传感器结合,并牢固地粘贴在皮肤上。首先,将表面接枝有羧基团的多壁碳纳米管 (CNT) 与聚 3,4-亚乙基二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 进行超声混合,在 PDMS 上依次沉积金薄层、聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 层和 PEDOT:PSS/CNT。然后,利用紫外光在 PDMS 表面刻蚀出仿章鱼吸盘的微结构,最后完成温度传感器的组装。与未处理的 PDMS 相比,带有仿章鱼微结构的 PDMS 在皮肤上的黏附强度高达 13.4 kPa,是未处理 PDMS 黏附强度的 27 倍,并且能够被重复使用,这些特性使其在可穿戴设备的黏接应用中具有显著的优势。

Chun 等^[42]基于可导电高分子复合材料 (CPC),构建了一系列模仿章鱼吸盘 (OP) 的结构,制成了 OP-CPC 薄膜。这种薄膜以炭黑 (CB) 片材和硅橡胶为基础,具备柔韧、导电、超薄、轻便及可变形的特点。无论是在干燥还是潮湿的表面,OP-CPC 薄膜都展示出优于普通 CPC 薄膜的黏附力,特别是在硅片和猪皮肤上的黏附测试中。此外,OP-CPC 薄膜的人体贴合度高,并能准确检测人体生物信号,适用于潮湿环境中的使用,这为可穿戴设备提供了新的材料选择。

He 等^[43]通过引入带有正电荷且对温度敏感的聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 微凝胶到聚多巴胺水凝胶基质中,显著增强了水凝胶的黏附性。他们将 PNIPAM 微凝胶分散在含有丙烯酸、丙烯酰胺和多巴胺的溶液中,通过引发剂和交联剂反应,成功合成了聚丙烯酸-聚丙烯酰胺-聚多巴胺 (PAAc-PAM-PDA) 和 PNIPAM 水凝胶。这种水凝胶在不同的表面上都有出色的黏附性能,相较于未添加微凝胶的水凝胶,添加了 0.5 g 微凝胶的水凝胶的黏附强度提高了 800%。除了高拉伸性,这种水凝胶还具有自修复性和可逆黏附性,对人体无害,非常适合用作可穿戴设备的黏合剂。

Di 等^[44]成功制备了一种新型导电水凝胶,该水凝胶不仅具有出色的力学性能,而且具备热可逆的黏附性。在制备过程中,他们在 PNIPAM 水凝胶中加入了黏土和经多巴胺修饰的多肽 (PDAAE)。与传统的单一 PNIPAM 水凝胶相比,新型水凝胶因含有黏土和 PDAAE 而在内部形成物理交联作用,显著提升了其延展性和拉伸性。PDAAE 的加入赋予了水凝胶可控的黏附性和良好的生物相容性。在实验中,含 7.5% (质量分数) 黏土和 1% PDAAE 的 PNIPAM 水凝胶能够被拉伸至其原始长度的 7 倍,即使在折叠和弯曲的状态下也不会断裂。在硅片上的黏附测试显示,该水凝胶达到了最高的胶黏强度,为 14.3 kPa。此外,该水凝胶还显示出优秀的重复使用性能,即使经过多次粘贴和脱离,其黏附强度依然保持不变。这项研究为开发具有高延展性、高黏附力和可重复使用性的导电水凝胶提供了新思路,为可穿戴设备和柔性传感器等领域的材料研发提供了重要参考。

2.5 防腐涂层

邻苯二酚因其与金属基材表面的特殊相互作用,使得含有邻苯二酚的涂层材料能够牢固地黏附于金属表面。即便在金属发生腐蚀后,水的存在也不会显

著影响材料的黏附强度。

Yang 等^[45]通过高温合成法制得了聚琥珀酰亚胺,并通过室温化学反应引入多巴胺,合成了聚合物 PHEA-DOPA。这种聚合物在与水溶性环氧树脂混合并固化后,形成了具有出色防腐性能的胶黏剂。电化学阻抗谱(EIS)测试显示,添加 PHEA-DOPA 的环氧胶黏剂在极低频率下的阻抗 $|Z|$ 远高于未添加 PHEA-DOPA 的胶黏剂,说明其具有更佳的防腐效果。胶黏力测试表明,即使在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 20 d 后,含有 PHEA-DOPA 的环氧胶黏剂的黏附力仍然比未添加 PHEA-DOPA 的胶黏剂强,并且黏附力的下降速度相对较慢。这证明了 PHEA-DOPA 的引入不仅增强了环氧胶黏剂的即刻黏附能力,而且提高了其在极端条件下的耐久性,对于防腐领域是一项有益的探索。

Payra 等^[46]成功制备了一系列含有不同儿茶酚单元含量的聚甲基丙烯酸烷基酯(PAMA)。通过精确设计聚合物的分子结构、成分比例和加工条件,他们观察到这些聚合物能够在金属表面形成致密的纳米层。这种致密的纳米层结构对阻止水分子和腐蚀性离子的渗透表现出显著的效果。这项研究在高性能涂层材料的开发领域,尤其是在防腐蚀保护上,具有巨大的应用潜力。

在这类仿生防腐涂层材料中,邻苯二酚分子之间的氢键形成促使体系形成紧密的交联网络。更进一步,邻苯二酚的氧化交联产物能够增强体系的内部交联程度,有助于减少腐蚀离子的侵入,从而提供一层有效的防腐保护。这些特性使得含有邻苯二酚的材料在制备防腐涂层方面具有明显的优势,特别是在海洋强盐雾腐蚀与长期海水浸泡环境等要求高耐久性和高可靠性的应用领域中。

3 结语

当前,受海洋生物如贻贝、被囊和章鱼的黏附机理启发而研发的高黏性仿生材料取得了显著的研究进展,这些材料在组织黏合剂、功能化涂层、防腐涂层、水下胶黏剂及可穿戴设备等领域展现出广阔的应用潜力。尽管如此,目前在学术界中,将邻苯二酚嵌入聚合物中以制造仿生黏合剂或者模仿贻贝黏附蛋白结构的黏结材料时,所得到的黏附性能往往未能达到预期的理论强度。此外,邻苯二酚的脱保护过程以及防止其氧化的步骤仍然相对复杂。

展望未来,学术研究应集中于对仿生黏结材料的组成和结构进行进一步的优化,以实现接近甚至超过理论计算强度的黏附性能。同时,还需开发新的化学处理方法,优化邻苯二酚等仿生化合物的脱保护过程和抗氧化措施,以确保材料的稳定性和使用寿命。通过这些研究,未来将可能开发出更加高效、稳定的仿生黏结材料,以满足工业领域和医疗领域等对高性能

黏合材料的使用需求。

参考文献:

- [1] 石磊. 增强硫化橡胶与金属粘接的表面处理技术[J]. 材料开发与应用, 2017, 32(3): 33-38.
SHI L. Surface Treatment Technology for Enhancing Adhesion between Vulcanized Rubber and Metal[J]. Development and Application of Materials, 2017, 32(3): 33-38.
- [2] 杨宗谕, 李月伟, 邓庆祝, 等. 用于直升机蒙皮修复的 EA9396 和 HT6119 胶粘剂的环境适应性研究[J]. 装备环境工程, 2023, 20(5): 64-69.
YANG Z Y, LI Y W, DENG Q Z, et al. Environmental Adaptability of Adhesive EA9396 and HT6119 Used in Helicopter Skin Repair[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(5): 64-69.
- [3] 王彩萍, 蔺存国, 张金伟, 等. 贻贝粘附蛋白及其衍生物多巴胺的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2014, 29(4): 101-104.
WANG C P, LIN C G, ZHANG J W, et al. Research Progress of Mussel Adhesive Proteins and Its Derivatives Dopamine[J]. Development and Application of Materials, 2014, 29(4): 101-104.
- [4] PETRONE L, KUMAR A, SUTANTO C N, et al. Mussel Adhesion Is Dictated by Time-Regulated Secretion and Molecular Conformation of Mussel Adhesive Proteins[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8737.
- [5] WEI W, PETRONE L, TAN Y, et al. An Underwater Surface-Drying Peptide Inspired by a Mussel Adhesive Protein[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(20): 3496-3507.
- [6] CUI C Y, LIU W G. Recent Advances in Wet Adhesives: Adhesion Mechanism, Design Principle and Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 116: 101388.
- [7] LEE D S, CHOI Y S, HWANG J H, et al. Weldable and Reprocessable Biomimetic Polymer Networks Based on a Hydrogen Bonding and Dynamic Covalent Thiourea Motif[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(8): 3714-3720.
- [8] WANG X Y, LI Y W, NIE J L, et al. Modular Co-Assembly of Peptides and Polyoxometalates into Underwater Adhesives with Photoluminescence and Adjustable Adhesion[J]. Soft Matter, 2023, 19(44): 8659-8667.
- [9] NORTH M A, DEL GROSSO C A, WILKER J J. High Strength Underwater Bonding with Polymer Mimics of Mussel Adhesive Proteins[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(8): 7866-7872.
- [10] TAYLOR S W, KAMMERER B, BAYER E. New Perspectives in the Chemistry and Biochemistry of the Tunichromes and Related Compounds[J]. Chemical Reviews, 1997, 97(1): 333-346.
- [11] CHEN Y C, YANG H T. Octopus-Inspired Assembly of Nanosucker Arrays for Dry/Wet Adhesion[J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 5332-5338.

- [12] GEORGE M N, LIU X F, MILLER A L, et al. Injectable PH-Responsive Adhesive Hydrogels for Bone Tissue Engineering Inspired by the Underwater Attachment Strategy of Marine Mussels[J]. *Biomaterials Advances*, 2022, 133: 112606.
- [13] ZHANG C L, HE Y, LI F, et al. H-BN Decorated with Fe₃O₄ Nanoparticles through Mussel-Inspired Chemistry of Dopamine for Reinforcing Anticorrosion Performance of Epoxy Coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 685: 743-751.
- [14] BAIK S, HWANG G W, JANG S, et al. Bioinspired Microsphere-Embedded Adhesive Architectures for an Electrothermally Actuating Transport Device of Dry/Wet Pliable Surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(5): 6930-6940.
- [15] GUAN L, YAN S, LIU X, et al. Wearable Strain Sensors Based on Casein-Driven Tough, Adhesive and Anti-Freezing Hydrogels for Monitoring Human-Motion[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(34): 5230-5236.
- [16] WANG G L, CUI X, CHEN Y, et al. Underwater Biomimetic Adhesive Based on Mussel Inspiration[J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 33(12): 2378-2391.
- [17] YE Q, ZHOU F, LIU W M. Bioinspired Catecholic Chemistry for Surface Modification[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 4244-4258.
- [18] LU Q Y, DANNER E, WAITE J H, et al. Adhesion of Mussel Foot Proteins to Different Substrate Surfaces[J]. *Journal of the Royal Society, Interface*, 2013, 10(79): 20120759.
- [19] NICKLISCH S C T, HERBERT WAITE J. Mini-Review: The Role of Redox in Dopa-Mediated Marine Adhesion[J]. *Biofouling*, 2012, 28(8): 865-877.
- [20] SEDÓ J, SAIZ-POSEU J, BUSQUÉ F, et al. Catechol-Based Biomimetic Functional Materials[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(5): 653-701.
- [21] OH D X, KIM S, LEE D, et al. Tunicate-Mimetic Nanofibrous Hydrogel Adhesive with Improved Wet Adhesion[J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, 20: 104-112.
- [22] KIM D W, BAIK S, MIN H, et al. Highly Permeable Skin Patch with Conductive Hierarchical Architectures Inspired by Amphibians and Octopi for Omnidirectionally Enhanced Wet Adhesion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(13): 1807614.
- [23] TRAMACERE F, BECCAI L, KUBA M, et al. The Morphology and Adhesion Mechanism of Octopus Vulgaris Suckers[J]. *PLoS One*, 2013, 8(6): e65074.
- [24] XU L Q, PRANANTYO D, LIU J B, et al. Layer-by-Layer Deposition of Antifouling Coatings on Stainless Steel via Catechol-Amine Reaction[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(61): 32335-32344.
- [25] JIANG J H, ZHU L P, ZHU L J, et al. Antifouling and Antimicrobial Polymer Membranes Based on Bioinspired Polydopamine and Strong Hydrogen-Bonded Poly(n-vinyl pyrrolidone)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 12895-12904.
- [26] PARK M, JU S, LINSTADT R, et al. Dental Adhesion Enhancement on Zirconia Inspired by Mussel's Priming Strategy Using Catechol[J]. *Coatings*, 2018, 8(9): 298.
- [27] BABY M, PERIYA V K, SANKARANARAYANAN S K, et al. Bioinspired Surface Activators for Wet/Dry Environments through Greener Epoxy-Catechol Amine Chemistry[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144414.
- [28] FICHMAN G, ADLER-ABRAMOVICH L, MANOHAR S, et al. Seamless Metallic Coating and Surface Adhesion of Self-Assembled Bioinspired Nanostructures Based on Di-(3, 4-Dihydroxy-L-Phenylalanine) Peptide Motif[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 7220-7228.
- [29] ELMI F, VALIPOUR E, GHASEMI S. Synthesis of Anticorrosion Nanohybrid Films Based on Bioinspired Dopamine, L-Cys/CNT@PDA through Self-Assembly on 304 Stainless Steel in 3.5% NaCl[J]. *Bioelectrochemistry*, 2019, 126: 79-85.
- [30] HAN Y, ZHAO W W, ZHENG Y W, et al. Self-Adhesive Lubricated Coating for Enhanced Bacterial Resistance[J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(8): 2535-2545.
- [31] XU Y, PATSIS P A, HAUSER S, et al. Cytocompatible, Injectable, and Electroconductive Soft Adhesives with Hybrid Covalent/Noncovalent Dynamic Network[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(15): 1802077.
- [32] KARAMI P, NASROLLAHZADEH N, WYSS C, et al. An Intrinsically-Adhesive Family of Injectable and Photo-Curable Hydrogels with Functional Physicochemical Performance for Regenerative Medicine[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42(10): 2000660.
- [33] XIAO Y, WANG W X, TIAN X H, et al. A Versatile Surface Bioengineering Strategy Based on Mussel-Inspired and Bioclickable Peptide Mimic[J]. *Research*, 2020, 2020: 7236946.
- [34] BALKENENDE D W R, WINKLER S M, LI Y R, et al. Supramolecular Cross-Links in Mussel-Inspired Tissue Adhesives[J]. *ACS Macro Letters*, 2020, 9(10): 1439-1445.
- [35] CUI C Y, FAN C C, WU Y H, et al. Water-Triggered Hyperbranched Polymer Universal Adhesives: From Strong Underwater Adhesion to Rapid Sealing Hemostasis[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(49): 1905761.
- [36] TIU B D B, DELPARASTAN P, NEY M R, et al. Enhanced Adhesion and Cohesion of Bioinspired Dry/Wet Pressure-Sensitive Adhesives[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(31): 28296-28306.
- [37] ZHAN K, KIM C, SUNG K, et al. Tunicate-Inspired Gallol Polymers for Underwater Adhesive: A Comparative Study of Catechol and Gallol[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(9): 2959-2966.
- [38] LEE D, HWANG H, KIM J S, et al. VATA: A Poly(vinyl alcohol)- and Tannic Acid-Based Nontoxic Underwater Adhesive[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(18): 20933-20941.
- [39] CAO J F, JIN S C, LI C, et al. Bioinspired Mineral-Organic Hybridization Strategy to Produce a Green High Perfor-

- mance Soybean Meal Based Adhesive[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 299: 126939.
- [40] ZHANG W, WANG R X, SUN Z M, et al. Catechol-Functionalized Hydrogels: Biomimetic Design, Adhesion Mechanism, and Biomedical Applications[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(2): 433-464.
- [41] OH J H, HONG S Y, PARK H, et al. Fabrication of High-Sensitivity Skin-Attachable Temperature Sensors with Bioinspired Microstructured Adhesive[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(8): 7263-7270.
- [42] CHUN S, KIM D W, BAIK S, et al. Conductive and Stretchable Adhesive Electronics with Miniaturized Octopus-Like Suckers Against Dry/Wet Skin for Biosignal Monitoring[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(52): 1805224.
- [43] HE X Y, LIU L Q, HAN H M, et al. Bioinspired and Microgel-Tackified Adhesive Hydrogel with Rapid Self-Healing and High Stretchability[J]. Macromolecules, 2019, 52(1): 72-80.
- [44] DI X, HANG C, XU Y, et al. Bioinspired Tough, Conductive Hydrogels with Thermally Reversible Adhesiveness Based on Nanoclay Confined NIPAM Polymerization and a Dopamine Modified Polypeptide[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2020, 4(1): 189-196.
- [45] YANG M L, WU J H, FANG D Q, et al. Corrosion Protection of Waterborne Epoxy Coatings Containing Mussel-Inspired Adhesive Polymers Based on Polyaspartamide Derivatives on Carbon Steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(12): 2464-2471.
- [46] PAYRA D, NAITO M, FUJII Y, et al. Bioinspired Adhesive Polymer Coatings for Efficient and Versatile Corrosion Resistance[J]. RSC Advances, 2015, 5(21): 15977-15984.