

## 水下黏附仿生水凝胶的设计策略

卜轶卓, 赵昕昕, 胡大涛, 温金鹏, 张雨晨, 刘开来, 王珂\*

西安交通大学药学院 陕西西安

**【摘要】**水凝胶的物理性质与生物组织相似, 具有优异的生物相容性, 在医药领域研究日渐深入, 同时也对水凝胶的性能提出了更高的要求。要实现水凝胶在有水环境下粘合, 具有很大的挑战, 但同时也具有巨大的前景。自然界常常给人类的生产生活和科学研究带来许多启发。自然界中, 有许多生物为了抵御复杂环境带来的影响, 通常能黏附于介质表面保证自身安全并得以生存, 这得益于实现粘附的生物表面分泌特殊的分泌化学成分和/或具有特殊的微结构。为了更好地理解水下黏附材料的作用机理, 本文简要概述了近年来受自然界启发的水下粘合剂的设计策略。本文讨论了包括贻贝、藤壶、沙堡蠕虫、蛞蝓、树蛙、章鱼等动物以及常春藤、爬山虎等植物的黏附机制以及受其启发设计的仿生策略。最后, 展望了仿生水下黏附水凝胶设计的不足和发展前景。

**【关键词】**仿生; 黏附; 水凝胶

### Design Strategies for Underwater Adhesion of Biomimetic Hydrogels

*Yizhuo Bu, Xinxin Zhao, Datao Hu, Jinpeng Wen, Yuchen Zhang, Kailai Liu, Ke Wang\**

*School of Pharmacy, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi*

**【Abstract】** The physical properties of hydrogels are similar to those of biological tissues, with excellent biocompatibility. And the research in the field of medicine is becoming more and more in-depth. At the same time, higher requirements are also put forward for the performance of hydrogels. Achieving hydrogel bonding in a watery environment is challenging, but at the same time has great promise. The natural world often brings many inspirations to human production and scientific research. In nature, there are many organisms that, to resist the effects of the complex environment, usually adhere to the surface of the medium to ensure their safety and survival, thanks to the special secretion chemical composition and/or microstructure of the biological surface that achieves adhesion. To better understand the mechanism of action of underwater adhesive materials, this paper briefly summarizes the design strategies of underwater adhesives inspired by nature in recent years. This article discusses the adhesion mechanisms of animals, including mussels, barnacles, sandcastle worms, slugs, tree frogs, octopuses, and plants such as ivy and reptile tigers, as well as biomimetic strategies inspired by them. Finally, the shortcomings and future development trends of biomimetic underwater adhesion are also prospected.

**【Keywords】** Biomimetic; adhesion; Hydrogel

1894 年首次提出“水凝胶”这一名词<sup>[1]</sup>。距今已有一百二十多年, 在这些年间, 水凝胶得到了全新的发展。水凝胶是以水为分散介质, 由天然或合成高分子材料通过物理或化学交联而形成的三维网络。水凝胶具有由纳米到宏观的各种尺寸大小的多孔结构, 并显示出显著的结构衍生特性, 按照需要

制备出的水凝胶可具备高表面积、可调节的基质、固有的柔韧性、可控的机械强度和优异的生物相容性<sup>[2]</sup>。水凝胶的物理性质与生物组织相似, 具有优异的生物相容性, 在医药领域研究日渐深入。1960 年, Wichterle 和 Lim 通过甲基丙烯酸 2-羟乙酯与二甲基丙烯酸乙二醇酯的共聚合制备出了首个合成水

\*通讯作者: 王珂

凝胶<sup>[3]</sup>。在其后的六十多年里, 对水凝胶的研究逐步深入, 同时也对水凝胶的性能提出了更高的要求: 早期的水凝胶的应用场所有限, 最初的研究仅是对基础科学方面的探索; 随着研究深入, 要求水凝胶具有“响应”性, 即要求水凝胶能够对 pH、温度、电场、磁场等刺激变化做出响应; 如今, 在水凝胶的机械性能得到突破的基础上, 又对水凝胶提出了新的要求, 比如自愈, 多重刺激反应, 粘附, 超湿润性等<sup>[4]</sup>。

实现水凝胶有效的水下黏附正是如今对水凝胶研究提出的要求之一。要实现水凝胶在有水环境下粘附, 具有很大的挑战性, 但同时也具有巨大的前景。环境中的水会与水凝胶中的黏附基团形成氢键等相互作用, 而抑制水凝胶与材料界面间的相互作用, 同时也会使水凝胶的自愈合能力受到影响; 其次, 水凝胶与材料接触界面的水无法充分排出, 往往存在水化层, 会阻止水凝胶与基质之间的直接表面接触, 降低水凝胶与基底之间的接触面积, 导致表面能减少, 粘附强度降低; 此外, 水凝胶水下黏附的持久性也亟需提高<sup>[5]</sup>。因此, 面对水下黏附水凝胶的这些局限, 需要解决的两个问题: 第一, 除去水凝胶与基底界面的水化层; 第二, 水凝胶要与基底形成有效的界面黏附。

自然界常常给人类的生产生活和科学研究带来许多启发。通过学习自然解决科技问题已经逐渐发展成为一门科学——仿生学。仿生就是通过研究生物系统功能和行为的机制, 从而建造技术装置实现与生物系统相似的功能和行为的一种科学方法。仿生学经过多年的发展, 在许多学科领域中都有着重要的应用。通过理解水下粘附的基本原理开发基于仿生原理的新型粘附水凝胶解决水下黏附水凝胶当前局限性的一个重要途径。

本文综述了水下黏附水凝胶从仿生中获得启发的实例, 为水下黏附水凝胶的设计提供仿生策略。

## 1 基于动物的仿生策略

### 1.1 分子结构仿生

#### (1) 贻贝粘蛋白启发的水下黏附

海洋生物贻贝, 生活在海岸边的岩石上, 为了抵御海浪的冲击、天敌的捕食, 许多贝类动物通过粘在岩石上或者彼此之间粘在一起确保安全。贻贝在水环境中与几乎所有的无机和有机表面都有强烈

的结合, 这常常作为仿生水凝胶关注的重点。

贻贝在水下能够实现强烈的黏附是通过其足分泌的贻贝粘蛋白实现的。贻贝足分泌出大约 10 种不同的蛋白质前体贻贝足的凹槽中, 产生蛋白质纤维, 这些蛋白质纤维组成了贻贝的足丝(图 2<sup>[6]</sup>B)。这些蛋白被称为贻贝粘蛋白, 也称被为贻贝足蛋白(Mfp), 贻贝足丝经过粉碎、提取、纯化、浓缩等工艺可获得贻贝足蛋白, 现有的贻贝足蛋白一共有 6 种, 即分别为 Mfp-1、Mfp-2、Mfp-3、Mfp-4、Mfp-5、Mfp-6<sup>[7,8]</sup>。

1981 年, Waite 和 Tanzer 从贻贝足部斑块中鉴定出 L-3, 4-二羟基苯丙氨酸(DOPA), 并发现 DOPA 是贻贝在水下具有强力粘附作用关键基团<sup>[9,2]</sup>。

如图 2<sup>[6]</sup>B 所示, 贻贝斑块的扁平吸盘能在海水中几乎与任何表面牢固黏附。生化和功能研究表明, 大多数斑块蛋白中含有高比例的 DOPA, 通过形成 DOPA-金属配位键(图 1A), 使得斑块蛋白具有强大的内聚作用, 且具有机械稳定性<sup>[6]</sup>。

有研究表明, 贻贝粘蛋白中的赖氨酸, 能吸收黏附界面的水分, 在生理环境下带正电荷, 能和组织发生静电黏附, 有助于蛋白的粘附<sup>[10]</sup>。如图 3<sup>[11]</sup>, 图 4<sup>[11]</sup>, 蛋白结构中的 DOPA 与正电氨基酸形成配对结构, DOPA 的运动促进了黏附界面处水分子以及水合离子的运动, 并促进与 DOPA 配对的正电氨基酸突破界面水合层, 实现 DOPA 与阳离子氨基酸协同水下黏附作用<sup>[11]</sup>。

随着研究的不断深入, 发现贻贝的水下黏附作用不仅依靠足丝产生蛋白, 足丝斑块的表面微结构也对增强黏附强度具有重要作用<sup>[12]</sup>。

受到贻贝水下黏附的启发设计的水凝胶多通过模仿 DOPA 的结构实现。由于 DOPA 中的邻苯二酚基团通过与体系内部各种基团发生氢键、金属配位、 $\pi$ - $\pi$ 作用、阳离子- $\pi$ 作用以及范德华力等获得内聚力, 同样依靠这些作用可以与基底上的基团、原子或离子发生相互作用实现黏附<sup>[13-15]</sup>。

受到贻贝水下黏附机理的启发, 设计出的水凝胶主要利用邻苯二酚结构或邻醌基结构实现水下黏附:

曹毅等制备了一种强机械性能的水凝胶, 利用电氧化方法, 将儿茶酚可控地氧化为儿茶酚醌, 儿茶酚醌与组织表面的氨基可以在几秒钟内形成强烈

的物理相互作用,并在几个小时内逐渐形成共价键,反应速度适中,水凝胶可以多次重复黏附,黏附强度没有明显下降。可用于各种湿润组织和固体电子设备产生快速而强大的粘合<sup>[16]</sup>。

黄建永团队设计了一种由聚丙烯酸(PAA)、壳聚糖、单宁酸(TA)为原料,可在水下黏附于生物表面的水凝胶。在这个体系中引入铝离子与羧基、邻苯二酚基团发生螯合及静电相互作用,进一步加强了水凝胶内部的多重静电交联作用,使水凝胶的机械性能和水下黏附能力显著提升<sup>[17]</sup>。图7示加入铝离子后,水凝胶对猪皮肤的黏附能力显著提高。

### (2) 藤壶水泥蛋白启发的水下黏附

海洋生物藤壶,与海洋贻贝有着相似的生活环境。藤壶通过产生水泥蛋白(CPs)的混合物粘附在各种基质上,根据分子量大小将水泥蛋白分为6种:CP-19K、CP-20K、CP-43K、CP-52K、CP-100K和CP-114K<sup>[18,19]</sup>。

藤壶与贻贝的黏附机制有所不同,藤壶的粘附蛋白中没有DOPA残基,并且多数黏附蛋白不经历翻译后修饰(除了CP-52K的N-末端糖基化之外)<sup>[20]</sup>。藤壶的粘附机制尚未完全揭示,已有研究表明,水泥蛋白几乎完全由蛋白质组成,未检测到蛋白质-金属间的相互作用<sup>[21]</sup>。研究发现,CP19K和CP68K含有大量的阳离子赖氨酸和疏水性氨基酸<sup>[22]</sup>。且CP52K和CP100K中阳离子Arg和Lys以及芳香族Phe和Tyr的含量相对较高,通过形成强疏水相互作用和阳离子- $\pi$ 相互作用增强了结合强度<sup>[18]</sup>。推测在邻近疏水氨基酸的协同作用下,阳离子赖氨酸与负电荷表面之间强烈的静电相互作用,氨基酸对表面结合水层的有利去除,以及蛋白中 $\beta$ -折叠结构形成大量氢键交联点是保证藤壶界面水下粘附的三个关键因素<sup>[23]</sup>。

受藤壶水泥蛋白的启发,龚建萍团队开发了具有可重复、牢固的水下附着能力的(ATAC-co-PEA)水凝胶。水凝胶中的阳离子2-(丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵(ATAC)和芳香族2-苯氧乙基丙烯酸酯(PEA)单体的交联共聚物组成,它们分别模拟水泥蛋白中的阳离子和疏水氨基酸。利用动态的 $\pi$ - $\pi$ 和阳离子- $\pi$ 相互作用,提高水凝胶的韧性和内聚力。其中,芳族基团可以破坏表面上的水合层,从而为内部区域提供低介电常数,以增强相邻阳离子

基团的静电相互作用,并形成界面疏水键<sup>[24]</sup>。

杨浩团队设计的受贻贝和藤壶启发的双仿生生物粘附水凝胶中,选用的丝素蛋白(SF)由于包含与CP19K相似结构而具有类似的 $\beta$ -折叠构象和产生氢键交联的能力,能提高材料韧性和水下粘附性能,且CP19K中的氨基酸与丝素蛋白中侧链胺或羟基具有相似的作用<sup>[25]</sup>。

### (3) 沙堡虫胶启发的水下黏附

沙堡蠕虫,是一种海洋多毛纲动物,可以在水下利用分泌的沙堡虫胶与沙石迅速黏附构建保护管壳,沙堡蠕虫和贻贝具有相似的黏附机制<sup>[26]</sup>。沙堡虫胶主要由六种粘附蛋白(Pc)、硫酸化多糖和镁离子组成<sup>[27]</sup>。这六种黏附蛋白每种都含有一定比例的DOPA,DOPA在实现水下粘附方面起着重要作用。当沙堡虫胶分泌时,它的pH从弱酸性(pH $\approx$ 5)到弱碱性(pH $\approx$ 8.2)。PH的升高和潜在的邻苯二酚氧化酶的水解活性逐渐将DOPA氧化,这有助于粘附蛋白的粘合,并使粘附蛋白的颜色从乳白色变为棕色。此外,海水中的各种金属离子(钙、铁、锰和锌离子)通过离子键合到阴离子蛋白质或与DOPA配位形成复合物与胶粘剂形成复合物,从而加速胶粘剂的固化。同时,不溶性复合物凝聚体的疏水性质使水合层的排水和粘合剂在基材表面的润湿,从而增加了粘合剂蛋白胶和基材之间的接触,最终通过DOPA和基材之间的多次相互作用实现水下黏附<sup>[28,14]</sup>。

Pc-1是沙堡蠕虫分泌物中的关键粘附蛋白,DO PA和赖氨酸的摩尔比为1:1。刘润辉受沙堡蠕虫的启发设计了一种DOPA:赖氨酸比例为1:1的带有粘性的二丁胺-多巴-赖氨酸-多巴三肽。这种三肽可以很容易地与各种官能团进行修饰,以引发各种类型的聚合,并提供具有末端黏附三肽的功能性聚合物。这些功能分子可使湿凝胶直接修饰获得抗菌、细胞粘附和创伤修复等生物功能。该策略具有可调的功能化程度和功能分子的稳定附着,为湿凝胶的直接和方便的改性提供了工具,使其具有不同的功能和应用<sup>[29]</sup>。

### (4) 蛞蝓启发的水下黏附

蛞蝓,俗称鼻涕虫,能分泌防御性粘液,使自身牢固地粘附在潮湿的表面上。从鼻涕虫和蜗牛分泌的粘液中分离出的蛋白质能触发琼脂、果胶和聚

半乳糖醛酸凝固, 且对带负电荷的聚合物的凝固作用更强<sup>[30]</sup>。鼻涕虫产生的凝胶韧性很强且有较强的延展性<sup>[31]</sup>。凝胶由高度硫酸化的肝素酶敏感蛋白聚糖网络和蛋白质网络组成的, 这两个网络协同作用, 使得凝胶韧性强大, 破坏其中任何一个网络都会导致胶水的完整性几乎完全丧失<sup>[32]</sup>。蛞蝓分泌的粘液中含有钙, 镁, 锌, 锰, 铁和铜等金属离子, 这些金属离子对于凝胶的完整性和硬化至关重要<sup>[33]</sup>。研究表明, 直接涉及钙的交联在汇集和稳定聚合物网络中起主要作用, 其次是亚胺键的形成和可能的铁配位<sup>[33]</sup>。

有研究者<sup>[34]</sup>利用鼻涕虫粘合剂由坚韧的基质和相互渗透的带正电荷的蛋白质组成<sup>[32]</sup>这一机制, 设计了一种用于生物应用的坚韧粘合剂 (TA)。这种粘合剂由两层组成——含有相互渗透的带正电荷聚合物的粘合剂表面和耗散基质。黏附表面可以通过静电相互作用、共价键和物理互渗透与生物表明结合, 而基体在变形下通过滞后耗散能量。凝胶中使用了一种在生理条件下具有带正电荷的伯胺基团的桥接聚合, 这种聚合物可以通过静电吸引力被吸收到组织表面, 并提供伯胺基团与来自水凝胶基质和组织表面的羧酸基团共价结合<sup>[34]</sup>。

## 1.2 微结构仿生

### (1) 树蛙脚掌微结构启发

树蛙能利用其足垫上的微纳多级结构形成的独特界面液膜调控行为, 可以在湿滑表面上顺利爬行。通过表征树蛙脚掌, 发现其表面覆盖着微纳多级棱柱阵列, 且每个纳米棱柱顶部都有纳米凹坑结构。通过液体运动观察, 发现两级自分裂效应使液体均匀分布在柱子上, 并且随着腔体边缘自动出现自吸效应, 形成更薄的纳米厚液膜; 通过在接触界面形成纳米液膜来增强毛细吸附作用, 达到了无外压力下产生强湿边界摩擦的效果。自分裂和自吸效应均提高了毛细管液桥形成的可能性, 从而导致边界摩擦力的形成。结合这两种效应, 与光滑表面相比, 生物启发凹柱上的边界摩擦可以改善 3.5 倍以上<sup>[35]</sup>。树蛙足垫微结构多为六棱柱, 占比超过 55%<sup>[36]</sup>。

有研究受到树蛙足垫湿粘附机理的启发, 制备了一种表面具有六棱柱微结构的仿生水凝胶, 可以根据需要在水下在各种表面上实现粘附和分离。这种六棱柱的水凝胶的水下黏附能力是普通光滑水凝

胶的 7 倍<sup>[37]</sup>。

### (2) 章鱼吸盘微结构启发

章鱼触角上具有吸盘可以用来捕捉猎物和附着在沙石上完成自身的移动。章鱼的吸盘内包括一个孔和一个突起<sup>[38]</sup>。章鱼吸盘通过其结构塌陷产生的空隙保持固定在基体上可能是增强水下粘附的潜在机制<sup>[39]</sup>。

在章鱼腕足吸盘微观结构的启发下, 有研究者制备了具有超强粘附特性的仿生“吸盘贴”。这种“吸盘贴”制作简单, 在干燥、潮湿、水下甚至油相环境下仍具有较强的粘附性, 且能够多次循环可逆使用, 不会对材料表面造成损伤和污染<sup>[39]</sup>。

## 2 基于植物的仿生策略

### 2.1 常春藤

当常春藤攀附在岩壁上时, 根毛会分泌球形纳米颗粒, 促使常春藤攀附在凹凸不平的岩壁上<sup>[40]</sup>。这些纳米颗粒大小均匀、粘性低, 主要由阿拉伯半乳糖蛋白 (AGP) 组成, AGP 是存在于植物细胞外空间中的富含羟脯氨酸的糖蛋白的超家族<sup>[41]</sup>。常春藤纳米颗粒的球形结构使得纳米颗粒的粘度较低, 因此这些颗粒可以到达粗糙表面中的任一角落或裂缝中; 同时, 钙离子与羧基的静电相互作用促进了 AGP 内糖醛酸残基的羧基与柠檬酸之间的交联, 从而促进常春藤纳米颗粒和果胶的静电结合, 随着水的蒸发, 这些蛋白质与常春藤渗液中的果胶和钙相互作用粘附到表面上<sup>[41]</sup>。当其凝固后, 这种粘合剂极其能经受得住温度和环境的变化的, 使得该植物能在自然灾害中幸存。常春藤的黏附机制, 这意味着这种生物粘附剂可用于治愈受伤或术后的创口<sup>[41]</sup>。

基于常春藤粘附策略和纳米颗粒堆积理论, 陆地等设计可生物降解的超强水性胶水 (B-Seal), 利用大鼠脑脊液 (CSF) 鼻漏模型和猪开颅模型进行体内评估验证了 B-Seal 能安全、有效地预防脑脊液泄漏<sup>[42]</sup>。

### 2.2 爬山虎

藤本植物通过与表面接触并分泌粘合化合物来粘附在物体表面上, 其粘附能力非常出色<sup>[43]</sup>。其中, 爬山虎的吸盘可在手掌大小的区域内支撑一头 22.9 吨的抹香鲸 (11.25MPa)<sup>[43]</sup>。

爬山虎的吸盘通过压平支撑物表面并在乳突细

胞的基部分泌粘液而粘附在支撑物上。粘液具有高度非均匀的筏状结构, 由果胶质、鼠李糖半乳糖醛酸 (R G) I 反应组分围绕胍胍体核心组成, 随后被木质化, 并且由苯丙烷衍生单元组成的聚合物沉积而变硬<sup>[44]</sup>。这使得爬山虎能在在恶劣的气候条件下, 利用吸盘中的木质化多糖粘液粘附在不同界面上<sup>[45]</sup>。

由于爬山虎吸盘微孔道中, 阀状结构多糖粘液的木质化是实现粘附性能提升的关键, 王启刚等受此启发, 又基于树枝状晶体填充聚合物网络的新方

法, 开发了一种全新的“晶体纤维增强的聚合物凝胶粘合剂”。这种材料是通过 2-羟乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA) 在 1-乙基-3-甲基咪唑溴化物 ([EMIM] Br) 中的高温光聚合合成的, 没有额外的引发剂和交联剂, 制备了树脂状晶体纤维增强的凝胶粘合剂, 利用氢键增强聚合物网络, 实能现了高强的粘附剪切强度。这种材料基于凝胶的氢键网络, 对于猪皮表面展现出 406.87J/m<sup>2</sup> 的剥离强度, 约为市售组织粘合剂的四倍以上<sup>[43]</sup>。

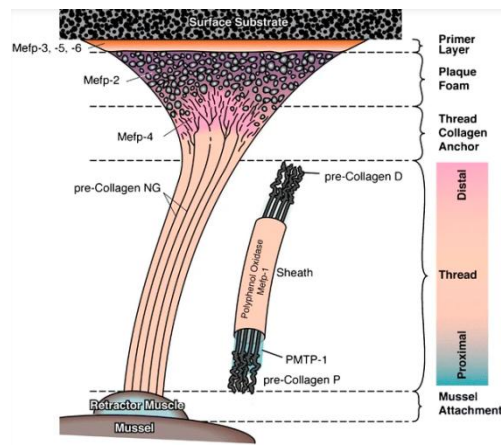


图 1<sup>[8]</sup> 贻贝粘蛋白各蛋白质的位置

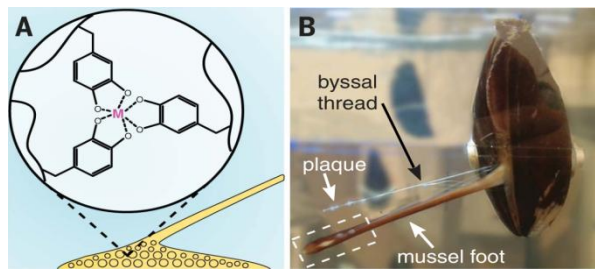


图 2<sup>[6]</sup> 在贻贝脚上发现的 LD 表征

(A)显示对多孔斑块粘合剂的机械性能至关重要的 DOPA-金属(M)配位交联的底线示意图。(B)一只贻贝产生足丝的过程。

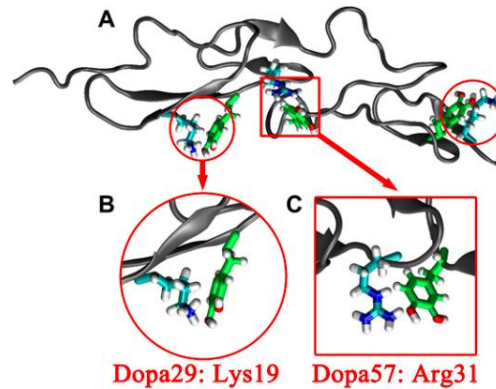


图 3<sup>[11]</sup> 贻贝粘附蛋白中多巴和正电氨基酸的空间关联

(A) 蛋白质贻贝粘蛋白的结构中具有三个 DOPA 碱性残基对。(B 和 C) 多巴与 Lys 和 Arg 的配对结构, 原子的颜色如下: C (青色), O (红色), N (蓝色) 和 H (白色); 多巴的 C 原子以绿色显示。

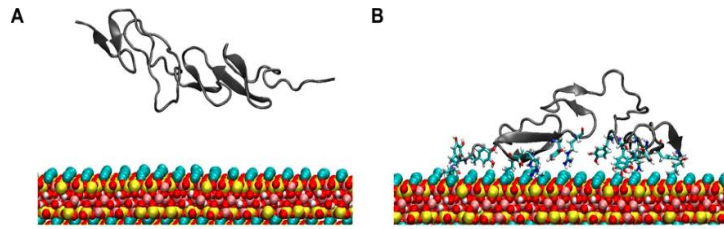


图 4<sup>[11]</sup> 蛋白在云母上的吸附过程

云母的原子颜色如下: Si (黄色), Al (粉红色), K (青色), O (红色) 和 H (白色)。

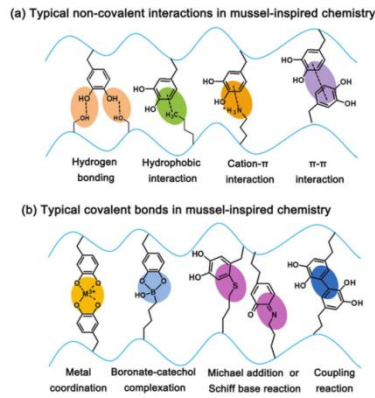


图 5<sup>[15]</sup> 贻贝启发化学中典型的非共价相互作用和共价键的示意图

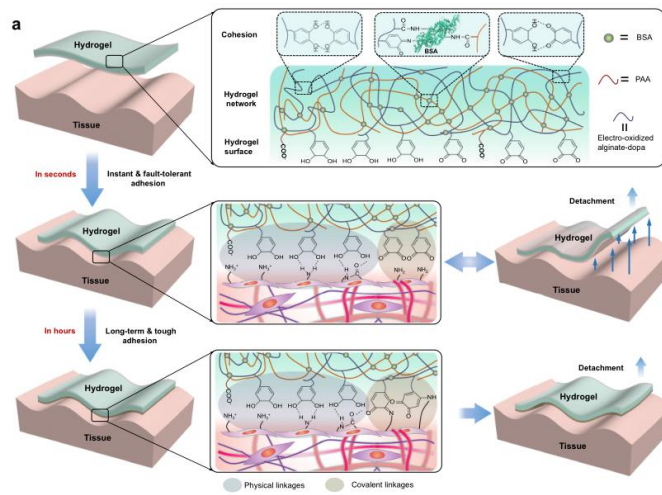


图 6<sup>[16]</sup> 可容错电氧化水凝胶粘接及耐缺陷机理示意图

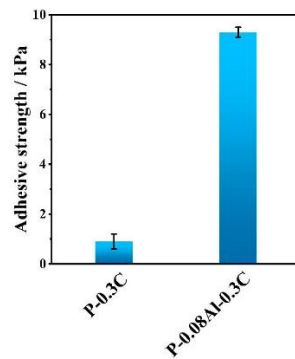


图 7<sup>[17]</sup> 加入铝离子后, 水凝胶对猪皮肤的黏附能力显著提高。

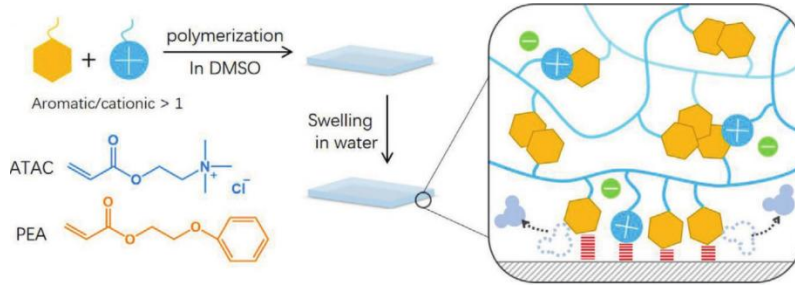


图 8<sup>[24]</sup> 水凝胶设计示意图

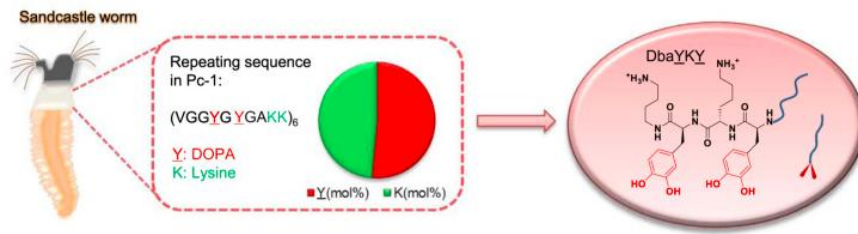


图 9<sup>[29]</sup> 受沙堡蠕虫启发的水凝胶设计

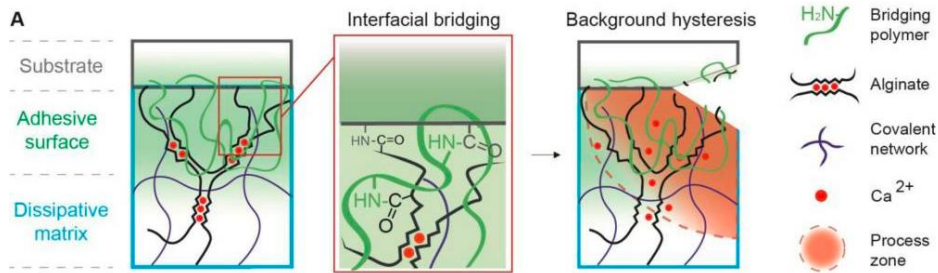


图 10<sup>[34]</sup> 有蛞蝓分泌的粘液启发的能黏附于生物湿组织的水凝胶

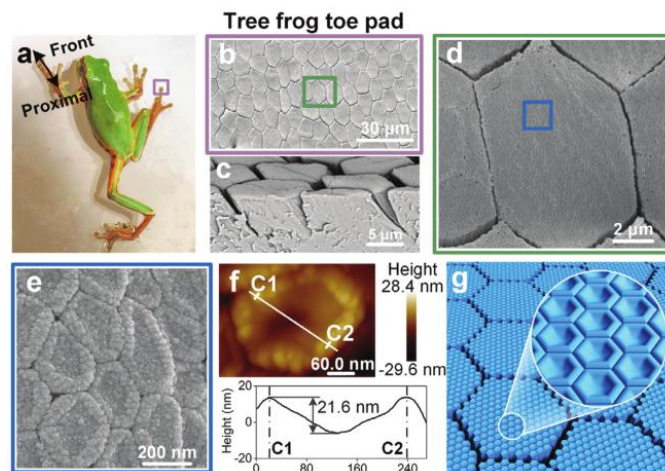


图 11<sup>[35]</sup> 树蛙脚趾垫的结构特征

a) 树蛙 b) 顶垫覆盖着微毛上皮细胞, 主要呈六角形图案, 直径为 $\approx 10 \mu\text{m}$ 。c) 脚趾垫的剖视图显示柱子的高度为 $\approx 5 \mu\text{m}$ 。d), e) 纳米柱紧紧排列在每个微柱上。f) 原子力显微镜图像表明纳米柱的顶部是凹陷的, 深度为 $20 \pm 7 \text{nm}$  (样品尺寸  $n=50$ )。g) 脚趾垫的典型特征结构。





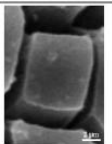
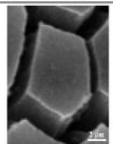
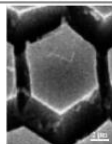
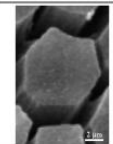
The type of micro-pattern of epithelial cell				
	quadrangle	pentagon	hexagon	heptagon
SEM image				
Proportion (%)	1	26	55	18

图 12<sup>[36]</sup> 树蛙足垫微结构不同种类所占比例

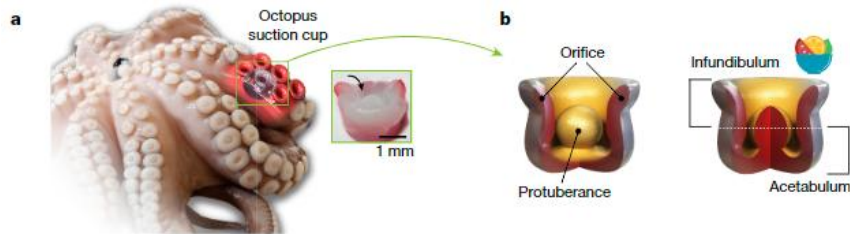


图 13<sup>[39]</sup> 章鱼触手吸盘表明微结构结构

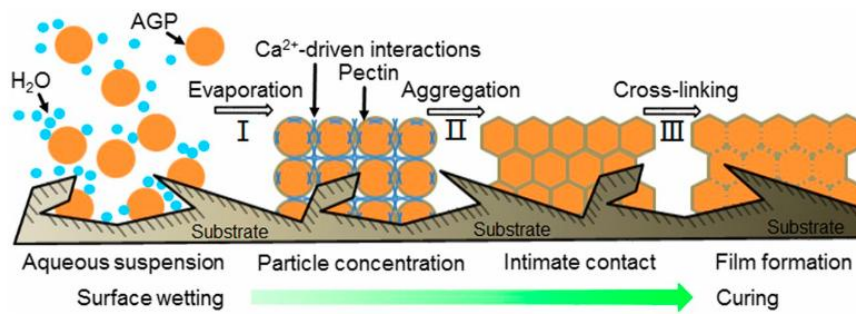


图 13<sup>[41]</sup> 常春藤衍生粘合剂的分子基础示意图。

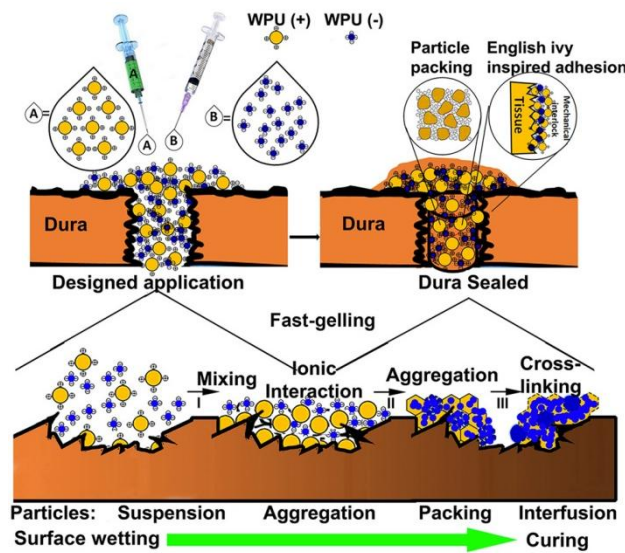
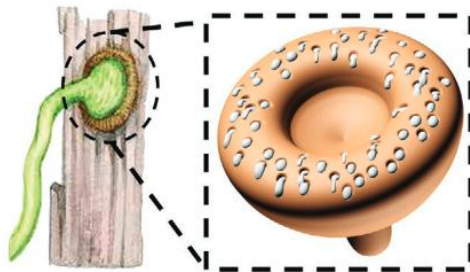


图 14<sup>[42]</sup> 可生物降解的超强水性胶水 (B-Seal) 的设计



图 14<sup>[43]</sup> 爬山虎吸盘结构

### 3 总结与展望

目前, 通过探讨自然界中生物的水下黏附机制制备仿生水下黏附水凝胶通常着眼于动物界, 尤其是海洋生物。而且, 由于对生物水下黏附机制的探究比较片面, 导致对其机制的模仿也多为对黏附蛋白化学结构的模仿。对生物黏附机制探究的一些新的切入角度也会为水下黏附水凝胶的设计提供不同的思路。比如, 潜水甲虫用鞘翅内气泡作为物理鳃进行水下呼吸。而水中气泡受浮力和水流冲击影响很容易上升或破裂, 潜水甲虫为了解决这一生存问题, 进化出了具有各向异性的倒刺结构能牢固地粘附住水下气泡<sup>[46]</sup>。陈华伟等受潜水甲虫在水下黏附气泡的启发, 提出了一种利用气泡作为粘合剂实现宏微跨尺度可重复、高便捷和自适应水下粘附新理念<sup>[47]</sup>。这可能为水下黏附于生物表面的水凝胶提供新思路。此外, 生物实现水下黏附依靠多机制的协同作用, 理清这些机制之间的协同关系, 能为多功能的水凝胶奠定基础。

### 参考文献

- [1] Der Hydrogel und das kristallinische Hydrat des Kupferoxydes: Bemmelen, J. M., (Néerl. 30, 1-24; 1896)[J/OL]. Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, 1907, 1(7): 213-214.
- [2] ZHANG W, WANG R, SUN Z, et al. Catechol-functionalized hydrogels: biomimetic design, adhesion mechanism, and biomedical applications[J/OL]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(2): 433-464.
- [3] WICHTERLE O, LÍM D. Hydrophilic Gels for Biological Use[J/OL]. Nature, 1960, 185(4706): 117-118.
- [4] FAN H, GONG J P. Fabrication of Bioinspired Hydrogels: Challenges and Opportunities[J/OL]. Macromolecules, 2020, 53(8): 2769-2782.
- [5] MA X, ZHOU X, DING J, et al. Hydrogels for underwater adhesion: adhesion mechanism, design strategies and applications[J/OL]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(22): 11823-11853.
- [6] PRIEMEL T, PALIA G, FÖRSTE F, et al. Microfluidic-like fabrication of metal ion-cured bioadhesives by mussels[J/OL]. Science, 2021, 374(6564): 206-211.
- [7] WAITE J H. Mussel adhesion – essential footwork[J/OL]. Journal of Experimental Biology, 2017, 220(4): 517-530.
- [8] SILVERMAN H G, ROBERTO F F. Understanding Marine Mussel Adhesion[J/OL]. Marine Biotechnology, 2007, 9(6): 661-681.
- [9] WAITE J H, TANZER M L. Polyphenolic Substance of Mytilus edulis: Novel Adhesive Containing L-Dopa and Hydroxyproline[J/OL]. Science (New York, N.Y.), 1981, 212(4498): 1038-1040.
- [10] MAIER G P, RAPP M V, WAITE J H, et al. BIOLOGICAL ADHESIVES. Adaptive synergy between catechol and lysine promotes wet adhesion by surface salt displacement[J/OL]. Science (New York, N.Y.), 2015, 349(6248): 628-632.
- [11] OU X, XUE B, LAO Y, et al. Structure and sequence features of mussel adhesive protein lead to its salt-tolerant adhesion ability[J/OL]. Science Advances, 2020, 6(39): eabb7620.
- [12] QURESHI D A, GOFFREDO S, KIM Y, et al. Why mussel byssal plaques are tiny yet strong in attachment[J/OL]. Matter, 2022, 5(2): 710-724.
- [13] LI L, ZENG H. Marine mussel adhesion and bio-inspired wet adhesives[J/OL]. Biotribology, 2016, 5:44-51.

- [14] HOFMAN A H, VAN HEES I A, YANG J, et al. Bioinspired Underwater Adhesives by Using the Supramolecular Toolbox[J/OL]. *Advanced Materials*, 2018, 30(19): 1704640.
- [15] ZHANG C, WU B, ZHOU Y, et al. Mussel-inspired hydrogels: from design principles to promising applications[J/OL]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(11): 3605-3637.
- [16] XUE B, GU J, LI L, et al. Hydrogel tapes for fault-tolerant strong wet adhesion[J/OL]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 7156.
- [17] GRECA L G, LEHTONEN J, TARDY B L, et al. Biofabrication of multifunctional nanocellulosic 3D structures: a facile and customizable route[J/OL]. *Materials Horizons*, 2018, 5(3): 408-415.
- [18] ROCHA M, ANTAS P, CASTRO L F C, et al. Comparative Analysis of the Adhesive Proteins of the Adult Stalked Goose Barnacle *Pollicipes pollicipes* (Cirripedia: Pedunculata)[J/OL]. *Marine Biotechnology* (New York, N.Y.), 2019, 21(1): 38-51.
- [19] WANG Z, LEARY D H, LIU J, et al. Molt-dependent transcriptomic analysis of cement proteins in the barnacle *Amphibalanus amphitrite*[J/OL]. *BMC genomics*, 2015, 16: 859.
- [20] KAMINO K, NAKANO M, KANAI S. Significance of the conformation of building blocks in curing of barnacle underwater adhesive[J/OL]. *The FEBS journal*, 2012, 279(10): 1750-1760.
- [21] JONKER J L, MORRISON L, LYNCH E P, et al. The chemistry of stalked barnacle adhesive (*Lepas anatifera*)[J/OL]. *Interface Focus*, 2015, 5(1): 20140062.
- [22] URUSHIDA Y, NAKANO M, MATSUDA S, et al. Identification and functional characterization of a novel barnacle cement protein[J/OL]. *The FEBS journal*, 2007, 274(16): 4336-4346.
- [23] LO PRESTI M, RIZZO G, FARINOLA G M, et al. Bioinspired Biomaterial Composite for All-Water-Based High-Performance Adhesives[J/OL]. *Advanced Science* (Weinheim, Baden-Wuerttemberg, Germany), 2021, 8(16): e2004786.
- [24] FAN H, WANG J, GONG J P. Barnacle Cement Proteins-Inspired Tough Hydrogels with Robust, Long-Lasting, and Repeatable Underwater Adhesion[J/OL]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(11): 2009334.
- [25] PAN G, LI F, HE S, et al. Mussel- and Barnacle Cement Proteins-Inspired Dual-Bionic Bioadhesive with Repeatable Wet-Tissue Adhesion, Multimodal Self-Healing, and Antibacterial Capability for Nonpressing Hemostasis and Promoted Wound Healing[J/OL]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(25): 2200908.
- [26] STEWART R J, WEAVER J C, MORSE D E, et al. The tube cement of *Phragmatopoma californica*: a solid foam[J/OL]. *Journal of Experimental Biology*, 2004, 207(26): 4727-4734.
- [27] HOFMAN A H, VAN HEES I A, YANG J, et al. Bioinspired Underwater Adhesives by Using the Supramolecular Toolbox[J/OL]. *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla.), 2018, 30(19): e1704640.
- [28] RYAN S, CHEN W, HAN S. Complex coacervates as a foundation for synthetic underwater adhesives[J/OL]. *Advances in colloid and interface science*, 2011, 167(1-2)[2022-07-18].
- [29] ZHANG D, LIU J, CHEN Q, et al. A sandcastle worm-inspired strategy to functionalize wet hydrogels[J/OL]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6331.
- [30] PAWLICKI J M, PEASE L B, PIERCE C M, et al. The effect of molluscan glue proteins on gel mechanics[J/OL]. *The Journal of Experimental Biology*, 2004, 207(Pt 7): 1127-1135.
- [31] SMITH A M. *The Biochemistry and Mechanics of Gastropod Adhesive Gels*[M/OL]//SMITH A M, CALLOW J A. *Biological Adhesives*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006: 167-182[2022-07-21].
- [32] WILKS A M, RABICE S R, GARBACZ H S, et al. Double-network gels and the toughness of terrestrial slug glue[J/OL]. *Journal of Experimental Biology*, 2015, 218(19): 3128-3137.
- [33] BRAUN M, MENGES M, OPOKU F, et al. The relative contribution of calcium, zinc and oxidation-based cross-links to the stiffness of *Arion subfuscus* glue[J/OL].

- OL]. *The Journal of Experimental Biology*, 2013, 216 (Pt 8): 1475-1483.
- [34] LI J, CELIZ A D, YANG J, et al. Tough Adhesives for Diverse Wet Surfaces[J/OL]. *Science (New York, N.Y.)*, 2017, 357(6349): 378-381.
- [35] ZHANG L, CHEN H, GUO Y, et al. Micro-Nano Hierarchical Structure Enhanced Strong Wet Friction Surface Inspired by Tree Frogs[J/OL]. *Advanced Science*, 2020, 7(20): 2001125.
- [36] CHEN H, ZHANG L, ZHANG D, et al. Bioinspired Surface for Surgical Graspers Based on the Strong Wet Friction of Tree Frog Toe Pads[J/OL]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(25): 13987-13995.
- [37] ZHANG B, JIA L, JIANG J, et al. Biomimetic Microstructured Hydrogels with Thermal-Triggered Switchable Underwater Adhesion and Stable Antiswelling Property[J/OL]. *ACS applied materials & interfaces*, 2021, 13(30): 36574-36586.
- [38] TRAMACERE F, BECCAI L, KUBA M, et al. The morphology and adhesion mechanism of Octopus vulgaris suckers[J/OL]. *PloS One*, 2013, 8(6): e65074.
- [39] BAIK S, KIM D W, PARK Y, et al. A wet-tolerant adhesive patch inspired by protuberances in suction cups of octopi[J/OL]. *Nature*, 2017, 546(7658): 396-400.
- [40] LENAGHAN S C, ZHANG M. Real-time observation of the secretion of a nanocomposite adhesive from English ivy (*Hedera helix*)[J/OL]. *Plant Science: An International Journal of Experimental Plant Biology*, 2012, 183: 206-211.
- [41] HUANG Y, WANG Y, TAN L, et al. Nanospherical arabinogalactan proteins are a key component of the high-strength adhesive secreted by English ivy[J/OL]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(23): E3193-E3202.
- [42] LI Q, SONG W, LI J, et al. Bioinspired super-strong aqueous synthetic tissue adhesives[J/OL]. *Matter*, 2022, 5(3): 933-956.
- [43] XI S, TIAN F, WEI G, 等. Reversible Dendritic-Crystal-Reinforced Polymer Gel for Bioinspired Adaptable Adhesive[J/OL]. *Advanced Materials*, 2021, 33(40): 2103174.
- [44] BOWLING A J, VAUGHN K C. Structural and immunocytochemical characterization of the adhesive tendril of Virginia creeper (*Parthenocissus quinquefolia* [L.] Planch.)[J/OL]. *Protoplasma*, 2008, 232(3-4): 153-163.
- [45] TAN D, WANG X, LIU Q, et al. Switchable Adhesion of Micropillar Adhesive on Rough Surfaces[J/OL]. *Small*, 2019, 15(50): 1904248.
- [46] HOSODA N, GORB S N. Underwater locomotion in a terrestrial beetle: combination of surface de-wetting and capillary forces[J/OL]. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2012, 279(1745): 4236-4242.
- [47] WANG Y, ZHANG L, GUO Y, et al. Air Bubble Bridge-Based Bioinspired Underwater Adhesion[J/OL]. *Small*, 2021, 17(42): 2103423.

**收稿日期:** 2022年7月19日

**出刊日期:** 2022年9月25日

**引用本文:** 卜轶卓, 赵昕昕, 胡大涛, 温金鹏, 张雨晨, 刘开来, 王珂, 水下黏附仿生水凝胶的设计策略[J]. *国际材料科学通报*, 2022,4(2):1-11  
DOI: 10.12208/j.ijms.20220006

**检索信息:** 中国知网 (CNKI Scholar)、万方数据 (WANFANG DATA)、Google Scholar 等数据库收录期刊

**版权声明:** ©2022 作者与开放获取期刊研究中心 (OAJRC) 所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



**OPEN ACCESS**