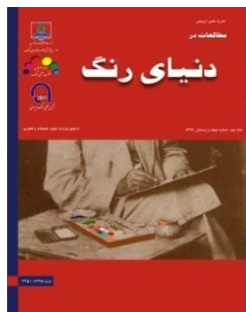


مقاله پذیرفته شده



پلی دوپامین: ساختار، مکانیسم پلیمریزاسیون و کاربردهای نوین در مهندسی سطح

ابراهیم جلیل نیا ، امیر رضوانی مقدم

مقاله مروری

JSCW-2509-1261

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۸-۲۱

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۵-۰۲-۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵-۰۲-۱۴

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

الف. جلیل نیا ، الف. رضوانی مقدم " پلی دوپامین: ساختار، مکانیسم پلیمریزاسیون و کاربردهای نوین در مهندسی سطح "، نشریه

علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2509-1261

این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ

تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

پلی دوپامین: ساختار، مکانیسم پلیمریزاسیون و کاربردهای نوین در مهندسی سطح

ابراهیم جلیل نیا^۱، امیر رضوانی مقدم^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

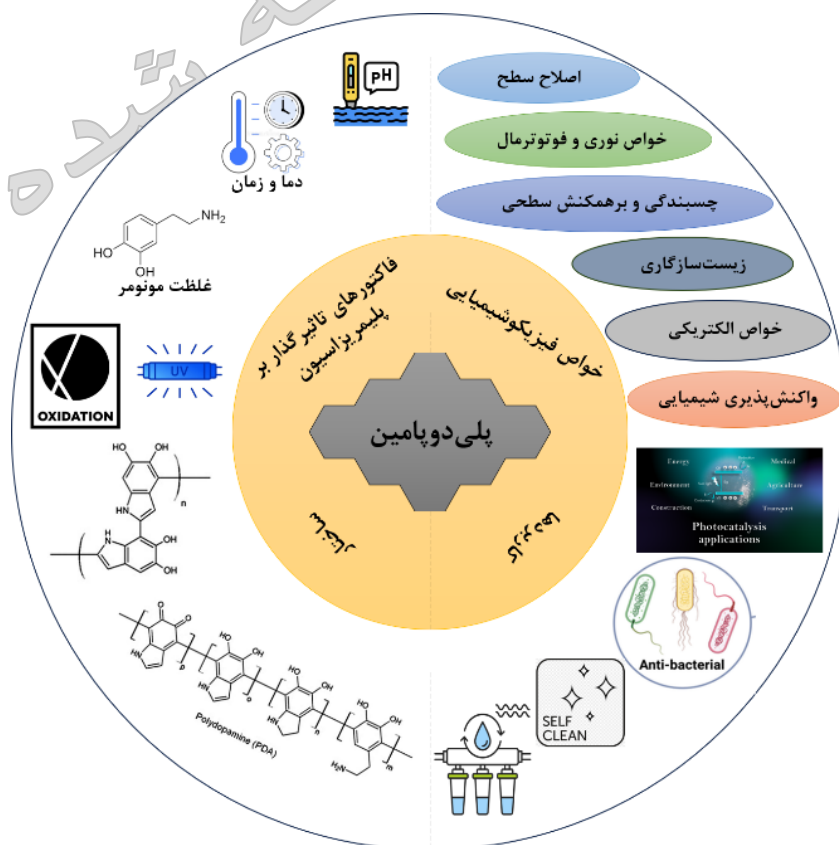
*arezvani@sut.ac.ir

چکیده

پلی دوپامین به عنوان پلیمر زیست‌الهام گرفته از صدف‌های دریایی، در سال‌های اخیر به یکی از مواد کلیدی در مهندسی سطح و فناوری پوشش‌های هوشمند تبدیل شده است. این ماده به دلیل دارا بودن گروه‌های فعال کاتکول و آمین، قابلیت ایجاد لایه‌های چسبنده، پایدار و زیست‌سازگار بر روی انواع سطوح آلی و معدنی را دارد. در این مقاله مروری، مسیرهای مختلف پلیمریزاسیون دوپامین شامل روش‌های محلولی، آنزیمی، الکتروشیمیایی و هیدروترمال بررسی و اثر عوامل موثر نظیر pH، دما، زمان واکنش و نوع زیرلایه بر ساختار و خواص نهایی پوشش تحلیل شده است. همچنین، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی پلی دوپامین از جمله چسبندگی چندمنظوره، واکنش پذیری سطحی، پایداری مکانیکی، رفتار فوتوترمال و زیست‌سازگاری مورد بحث قرار گرفته است. مرور پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد پلی دوپامین می‌تواند به عنوان بستری موثر در ساخت پوشش‌های ضدباکتری و ضدبایوفیلیم، سطوح خودتمیزشونده، فتوکاتالیست‌ها و سامانه‌های حذف آلاینده‌ها به کار رود. علاوه بر این، توانایی ترکیب آن با نانوساختارها و پلیمرهای رسانا، افق‌های جدیدی در طراحی پوشش‌های عملکردی و رنگ‌های هوشمند ایجاد کرده است. در نتیجه، پلی دوپامین به عنوان پلیمر نسل جدید، پیوندی میان علم پوشش، زیست‌فناوری و مهندسی مواد برقرار کرده و مسیر توسعه‌ی مواد پایدار و چندمنظوره را هموار ساخته است.

کلمات کلیدی

پلی دوپامین، پوشش‌های هوشمند، چسبندگی زیستی، مهندسی سطح، کاربردهای زیست‌پزشکی.



Polydopamine: From Structure and Polymerization Mechanism to Emerging Applications in Surface Engineering

E. Jalilnia¹, A. Rezvani-Moghaddam^{1*}

¹ Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

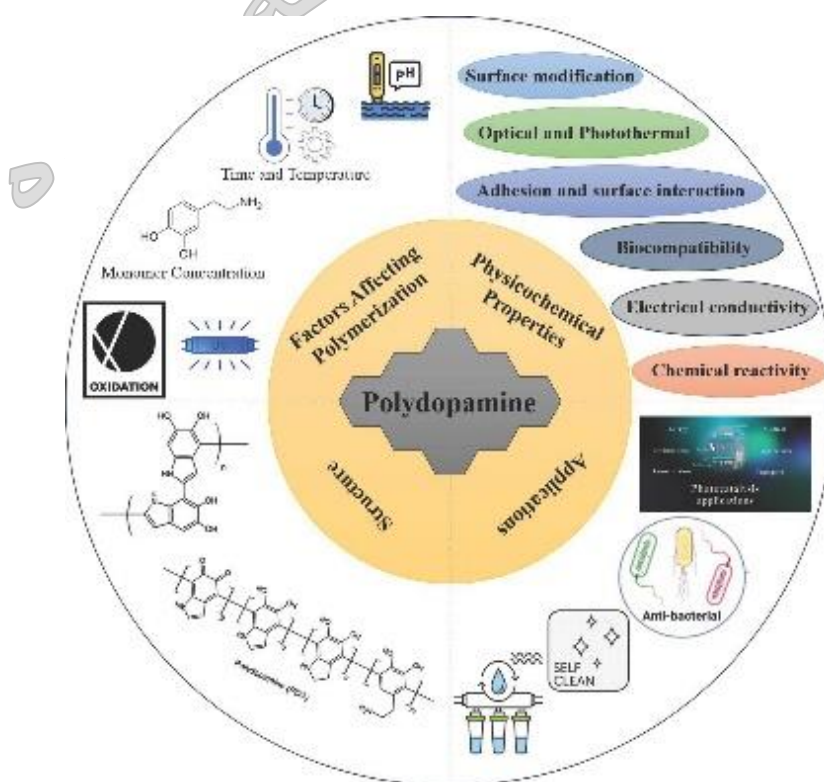
*arezvani@sut.ac.ir

ABSTRACT

Polydopamine (PDA), a bioinspired polymer derived from the adhesive proteins of mussels, has emerged in recent years as a key material in surface engineering and smart coating technologies. Owing to its abundant catechol and amine functional groups, PDA can form highly adhesive, stable, and biocompatible layers on a wide range of substrates. This review summarizes the various polymerization routes of dopamine, including solution-based, enzymatic, electrochemical, and hydrothermal methods, and analyzes the influence of parameters such as pH, temperature, reaction time, and substrate type on the structure and final properties of the coatings. The physicochemical characteristics of polydopamine such as adhesion, surface reactivity, mechanical stability, photothermal behavior, and biocompatibility are discussed in detail. A survey of recent studies demonstrates that PDA can serve as an effective platform for developing antibacterial and antibiofilm coatings, photocatalysts, and pollutant-removal systems. Furthermore, its ability to integrate with nanostructures and conductive polymers opens new perspectives for designing functional coatings.

KEYWORDS

Polydopamine, Smart coatings, Bio-adhesion, Surface engineering, Biomedical applications.



با پیشرفت فناوری‌های زیستی و افزایش استفاده از مواد و تجهیزات کاشتنی در بدن انسان، کنترل آلودگی‌های میکروبی و پیشگیری از تشکیل بایوفیلم بر روی این سطوح به یکی از چالش‌های اصلی در حوزه مهندسی زیستی و پزشکی تبدیل شده است (۱). تشکیل بایوفیلم روی ایمپلنت‌های پزشکی مانند کاتترها یک مسئله مهم است که باید به آن پرداخته شود زیرا منجر به عفونت‌های شدید مرتبط با مراقبت‌های بهداشتی می‌شود (۲). بایوفیلم‌ها مجموعه‌ای از باکتری‌ها هستند که پس از چسبیدن به سطح، در ماتریسی از پلی‌ساکاریدها^۱ و پروتئین‌ها تثبیت می‌شوند. این ساختارها باعث افزایش مقاومت باکتری‌ها به آنتی‌بیوتیک‌ها و حذف مکانیکی سخت‌تر آن‌ها می‌شوند (۳). یکی از مهم‌ترین مشکلات مرتبط با بایوفیلم‌ها، کاهش اثربخشی داروهای ضدباکتریایی و مزمن شدن عفونت‌های ناشی از آن‌هاست. پوشش‌های سطحی ضدباکتریایی از جمله راهکارهایی هستند که برای کاهش تشکیل بایوفیلم پیشنهاد شده‌اند (۴). بر اساس گزارش سازمان جهانی بهداشت، بیش از ۶۰ درصد عفونت‌های بیمارستانی ناشی از تشکیل بایوفیلم‌ها روی سطوح بایومتریال‌ها و تجهیزات پزشکی است. مسئله‌ای که منجر به عفونت‌های مزمن، هزینه‌های درمانی بالا و شکست مداخلات درمانی می‌شود. برای مقابله با این مشکل، طراحی پوشش‌های سطحی زیست‌سازگار با خاصیت ضدچسبندگی و ضدباکتریایی، به‌ویژه در مرحله آغازین تشکیل بایوفیلم، مورد توجه قرار گرفته است. از این رو دستیابی به یک پوشش سطحی پایدار با مقاومت طولانی مدت در برابر تشکیل بایوفیلم همچنان یک چالش است. شیمی پلیمریزاسیون مبتنی بر کاتکول و رسوب سطحی به عنوان ابزاری برای اصلاح سطح مواد مختلف استفاده می‌شوند. با این حال، کنترل رسوب سطحی پوشش، پوشش سطحی، خواص پوشش و محافظت طولانی مدت در برابر تشکیل بایوفیلم هنوز حل نشده است (۵). از این رو پلی‌دوپامین (PDA)، به عنوان یک پلیمر الهام‌گرفته از ساختار چسبنده صدف دریایی، دارای قابلیت پوشش‌دهی عالی، زیست‌سازگاری مناسب و دارا بودن گروه‌های عاملی فعال است که امکان بارگذاری انواع ترکیبات روی سطح آن را فراهم می‌سازد. با این حال، پلی‌دوپامین به تنهایی خاصیت ضدباکتریایی قوی ندارد و برای افزایش عملکرد آن، نیاز به ترکیب با عوامل موثر وجود دارد. این پلیمر به دلیل خواص چسبندگی فوق‌العاده، انعطاف‌پذیری شیمیایی و امکان اصلاح سطح، کاربرد گسترده‌ای در علم مواد و زیست‌فناوری پیدا کرده است. این بیوپلیمر به عنوان یک آنالوگ مصنوعی ملانین طبیعی شناخته می‌شود و به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردش، در پوشش‌های نازک، بادوام و هیدروفلیک^۲ مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله ویژگی‌های برجسته پلی‌دوپامین می‌توان به توانایی آن در ایجاد لایه‌های چسبنده بر روی سطوح آلی و معدنی و قابلیت اصلاح شیمی سطح برای کاربردهای خاص اشاره کرد (۶). پوشش‌های مبتنی بر پلی‌دوپامین به دلیل سادگی و تشکیل یک لایه نازک روی هر سطحی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. بنابراین، در سال‌های اخیر توجه زیادی به استفاده از پوشش‌های پلی‌دوپامینی به عنوان یک بستر نوین برای اصلاح سطح مواد زیستی و افزایش مقاومت آن‌ها در برابر تشکیل بایوفیلم جلب شده است. علاوه بر این، پلی‌دوپامین جذب نوری گسترده و راندمان تبدیل فوتوترمال^۳ بالایی دارد که به دلیل وجود سیستم‌های مزدوج و جفت‌های دهنده-گیرنده الکترون در ساختار پلیمری آن است که دارای خواص ضد رسوب و ضد باکتری است. این خواص منجر به استفاده از پلی‌دوپامین به عنوان یک فیلم یا پوشش برای به دست آوردن ایمپلنت‌های زیست‌پزشکی ایمن و بسترهای ضد باکتری شده است. این ویژگی‌ها باعث شده پلی‌دوپامین به یکی از امیدبخش‌ترین پوشش‌های زیستی در مهندسی سطح تبدیل شود (۷). این پلیمر به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود، پتانسیل بالایی در ترکیب با عوامل ضدباکتری و توسعه پوشش‌های هوشمند نشان داده است. با این وجود، پرسش‌های اساسی در خصوص پایداری طولانی‌مدت، مکانیزم دقیق عملکرد ضدبایوفیلم و امکان تجاری‌سازی این فناوری همچنان مطرح است.

بنابراین، هدف این مقاله مروری بررسی جامع و تحلیلی پژوهش‌های اخیر در زمینه پوشش‌های پلی‌دوپامینی با تمرکز بر کاربردهای زیست‌پزشکی و مهندسی سطح است. این مقاله به سازوکار عملکرد ضدباکتریایی و ضدبایوفیلم این پوشش‌ها، نقش ساختار و روش‌های پلیمریزاسیون در بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، و قابلیت‌های نوین پلی‌دوپامین در توسعه پوشش‌های هوشمند، فتوکاتالیستی^۴ و خودترمیم‌شونده^۵ می‌پردازد. همچنین، با بررسی محدودیت‌ها، چالش‌های صنعتی و مسیرهای

^۱Polysaccharide

^۲Polydopamine

^۳Hydrophilic

^۴ Photothermal

^۵ Photocatalyst

^۶ Self-healing

پژوهشی آینده، تلاش می‌شود تصویری جامع از جایگاه کنونی و افق‌های پیش‌رو در کاربرد پلی‌دوپامین در حوزه‌های مختلف ارائه گردد.

۲- پلی‌دوپامین: ساختار و ویژگی‌ها

۲-۱- منشاء و الهام زیستی

سال ۲۰۰۷ لی^۱ و همکاران با الهام گرفتن از پروتئین‌های چسبنده‌ای که توسط صدف‌ها برای اتصال به سطوح مرطوب ترشح می‌شوند، به توسعه پوشش‌هایی چسبنده و زیست‌سازگار پرداختند (۸). آن‌ها نشان دادند که پروتئین‌های پای صدف حاوی مقادیر زیادی گروه‌های کاتکول^۲ و آمین هستند که قادرند با برقراری پیوندهای قوی کووالانسی و غیرکووالانسی به انواع مختلفی از سطوح آلی و معدنی متصل شوند (۹، ۱۰). پژوهش‌های انجام‌شده بر روی صدف‌های دریایی نشان داده است که وجود گروه‌های عاملی کاتکول و آمین در ساختار پروتئین‌های پای صدف، نقش تعیین‌کننده‌ای در توانایی چسبندگی آن‌ها به سطوح مختلف دارد (۱). بر همین اساس، ترکیبات حاوی این دو گروه، مانند دوپامین^۳ و مشتقات آن، به‌عنوان الگوهای طبیعی برای توسعه مواد چسبنده و پوشش‌های نازک مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۱، ۱۲). با این حال، دستیابی به پوشش‌های پایدار بر روی زیرلایه‌های آلی، به دلیل پیچیدگی در برهم‌کنش‌های سطحی، همواره چالش‌برانگیز بوده است. دوپامین، به‌عنوان یک مولکول کوچک دارای هر دو گروه کاتکول و آمین، الهام‌گرفته از ساختار مولکولی پروتئین‌های چسبنده صدف، معرفی شد (۸). این ترکیب توانایی منحصر به فردی در پلیمریزاسیون خودبه‌خودی و ایجاد لایه‌های نازک بر روی طیف وسیعی از مواد از جمله فلزات، پلیمرها، شیشه و سرامیک از خود نشان داده است (۸). ویژگی دوگانه شیمیایی دوپامین، آن را به یک پیش‌ماده موثر برای سنتز پلی‌دوپامین تبدیل کرده است که امروزه به‌عنوان یکی از کارآمدترین بسترها برای اصلاح سطوح و توسعه پوشش‌های عملکردی شناخته می‌شود. به‌طور کلی، الهام از سیستم چسبندگی طبیعی صدف‌های دریایی موجب شکل‌گیری رویکردی نوین در مهندسی سطح شد. رویکردی که در آن ترکیبات حاوی گروه‌های کاتکول و آمین، نظیر دوپامین، پلیمرهایی با قابلیت چسبندگی قوی و واکنش‌پذیری بالا ایجاد می‌کنند. همین ویژگی بنیادین، توسعه‌ی پلی‌دوپامین و کاربردهای گسترده‌ی آن در علوم مواد و فناوری‌های زیستی را فراهم ساخته است (۱۳).

۲-۲- مکانیسم پلیمریزاسیون

پوشش‌دهی با پلی‌دوپامین به‌عنوان روشی نوین برای کنترل دقیق ویژگی‌های سطحی مواد مطرح شده است. الهام اصلی این فناوری از سامانه‌ی چسبنده‌ی صدف‌های دریایی گرفته شده است. موجوداتی که قادرند در محیط‌های مرطوب نیز پیوندهایی پایدار و قوی با سطوح گوناگون برقرار کنند. از زمان معرفی این پلیمر، پوشش‌های پلی‌دوپامینی به‌طور گسترده در حوزه‌هایی چون زیست‌پزشکی، اصلاح سطوح زیست‌سازگار، کاهش سمیت مواد زیستی^۴، نانومواد^۵، سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی^۶، حسگرها^۷ و کاتالیست‌ها^۸ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. گستردگی این کاربردها ریشه در ساختار ویژه و خواص منحصر به فرد پلی‌دوپامین دارد (۱۴). فرآیند تشکیل پلی‌دوپامین معمولاً از طریق اکسیداسیون قلیایی دوپامین در محلول‌های آبی با pH بالاتر از ۸ انجام می‌شود. در این شرایط، دوپامین به‌صورت خودبه‌خودی اکسید شده، سپس پلیمریزه می‌شود و در نهایت لایه‌ای قهوه‌ای رنگ و یکنواخت بر روی سطح ایجاد می‌کند (۸، ۱۵). مطالعات متعدد نشان داده‌اند که مسیر پلیمریزاسیون پلی‌دوپامین شباهت چشمگیری به مسیرهای زیستی سنتز ملانین دارد. در این فرآیند، دوپامین ابتدا به ترکیب میانی ۵،۶-دی‌هیدروکسی‌ایندول^۹ (DHI) تبدیل می‌شود و سپس از طریق واکنش‌های اکسایشی و تراکمی، زنجیره‌هایی از الیگومرها و در نهایت ساختارهای پلیمری بزرگ‌تر را شکل می‌دهد. هرچند ساختار دقیق پلی‌دوپامین هنوز به‌طور کامل روشن نشده است، اما باور بر این است که رنگ تیره و پایداری بالای آن به حضور ترکیبات شبه‌ملانینی و پیوندهای کووالانسی میان واحدهای DHI نسبت داده می‌شود (۱۴). علاوه بر مسیر اکسیداتیو، مطالعات جدید نشان داده‌اند که تشکیل پلی‌دوپامین فقط از طریق واکنش‌های کووالانسی انجام نمی‌شود، بلکه بخشی از آن از مسیر خودآرایی غیرکووالانسی میان مولکول‌های دوپامین و فرآورده‌های اکسیدشده‌ی آن صورت می‌گیرد (شکل ۱). بر اساس شواهد تجربی، کمپلکس‌های پایدار در کنار پلیمریزاسیون اکسایشی شکل می‌گیرند و به‌طور همزمان در ایجاد ساختار نهایی پلی‌دوپامین نقش دارند. به این ترتیب، پلی‌دوپامین حاصل از دو مسیر پلیمریزاسیون کووالانسی و خودآرایی فیزیکی تشکیل می‌شود. این

¹ Lee

² Catechol

³ Dopamine

⁴ Biomaterial

⁵ Nanomaterial

⁶ Energy storage

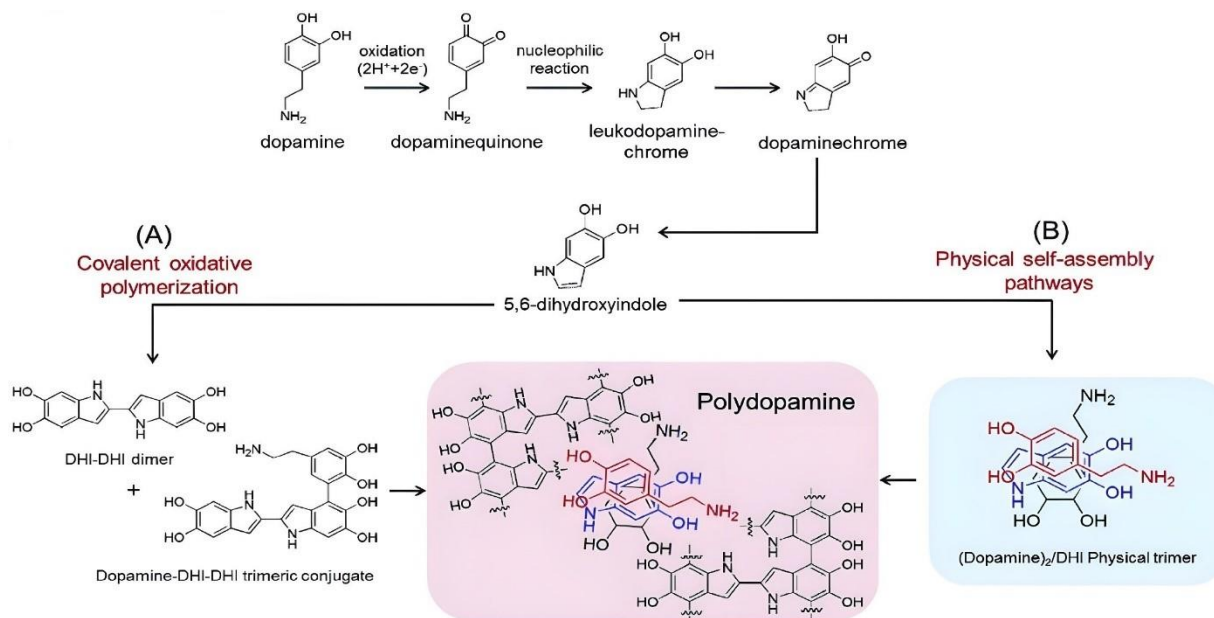
⁷ Sensor

⁸ Catalyst

⁹ 5,6-dihydroxyindole

مقاله پذیرفته شده

دوگانگی در مکانیسم، دلیل اصلی خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد پوشش‌های پلی‌دوپامینی محسوب می‌شود (۱۴). نکته مهم این است که طی این فرآیند، تمامی مولکول‌های دوپامین مستقیماً پلیمریزه نمی‌شوند، بلکه بخشی از آن‌ها با ترکیبات میانی همچون (۵،۶-دی‌هیدروکسی‌ایندول) تشکیل کمپلکس‌هایی می‌دهند که به صورت تریمرهای فیزیکی ظاهر می‌شوند. در تشکیل این تریمرها انواع برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی از جمله برهم‌کنش‌های یونی، کاتیون- π ، π - π ، چهارقطبی-چهارقطبی و پیوندهای هیدروژنی دخالت دارند. حضور این برهم‌کنش‌ها، علاوه بر پایداری شیمیایی بالا، موجب چندمنظوره بودن پلی‌دوپامین و توانایی گسترده آن در تعامل با سطوح مختلف شده است (۶، ۱۴-۱۶).



شکل ۱: مکانیسم پلیمریزاسیون پلی‌دوپامین (۱۴).

Figure 1: Mechanism of Polydopamine Polymerization (14).

۳-۲- روش‌های پلیمریزاسیون

پلی‌دوپامین به عنوان یک زیست پلیمر چندمنظوره، از مسیرهای مختلفی قابل پلیمریزاسیون است. هر یک از این روش‌ها ویژگی‌ها، مزایا و محدودیت‌های خاصی دارند.

۳-۲-۱- پلیمریزاسیون محلولی

در میان روش‌های موجود، پلیمریزاسیون محلولی متداول‌ترین و ساده‌ترین شیوه برای تولید لایه‌های پلی‌دوپامینی است. در این روش، دوپامین هیدروکلراید در محلول بافر تریس^۱ با pH^۱ قلیایی، در حضور اکسیژن و معمولاً در دمای حدود ۲۵ درجه سانتی‌گراد، به صورت خودبه‌خودی اکسید شده و به پلی‌دوپامین تبدیل می‌شود (۱۷). طی این فرآیند، تغییر رنگ محلول از بی‌رنگ به قهوه‌ای تیره مشاهده می‌شود که نشانه‌ای آغاز تشکیل لایه‌ی پلی‌دوپامین بر روی سطح است. در این مسیر، دوپامین ابتدا به دوپامین-کینون اکسید شده و سپس از طریق واکنش‌های شیمیایی مانند شیف‌بیس^۲ و افزایش مایکل^۳، شبکه‌ای پلیمری شکل می‌گیرد (۱۸). این فرآیند به دلیل سادگی، کم‌هزینه بودن و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، در بسیاری از پژوهش‌های آزمایشگاهی به عنوان روش مرجع به کار می‌رود. با این حال، تشکیل کامل لایه‌ی پلیمری در این روش معمولاً زمان‌بر است (تا حدود ۲۴ ساعت طول می‌کشد) و در محیط‌های اسیدی یا در حضور حلال‌های آلی قوی از پایداری محدودی برخوردار است (۶، ۱۶، ۱۹). در این میان، بخشی از مولکول‌های دوپامین و (۵،۶-دی‌هیدروکسی‌ایندول) که واکنش ندادند، می‌توانند از طریق واکنش‌های افزایش مایکل و نیز برهم‌کنش‌های فیزیکی ضعیف، الیگومرهای کوچکی تشکیل دهند. این الیگومرها در رشد نهایی لایه‌ی پلی‌دوپامین نقش موثری دارند. (۱۸، ۲۰، ۲۱). بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که برای توصیف چگونگی تشکیل لایه‌ی نهایی پلی‌دوپامین، سه مدل ساختاری اصلی پیشنهاد شده است. در مدل اول، رشد پلیمر از طریق اتصال خطی واحدهای DHI و ایجاد پیوندهای کووالانسی تداوم می‌یابد. در مدل دوم، خوشه‌هایی از DHI و دوپامین تشکیل می‌شود که به صورت تجمعات شبه‌نانوذره‌ای به سطح می‌چسبند (۱۸). در مدل سوم، خودآرایی فیزیکی الیگومرهای کوچک DHI از طریق

^۱Tris(hydroxymethyl)aminomethane

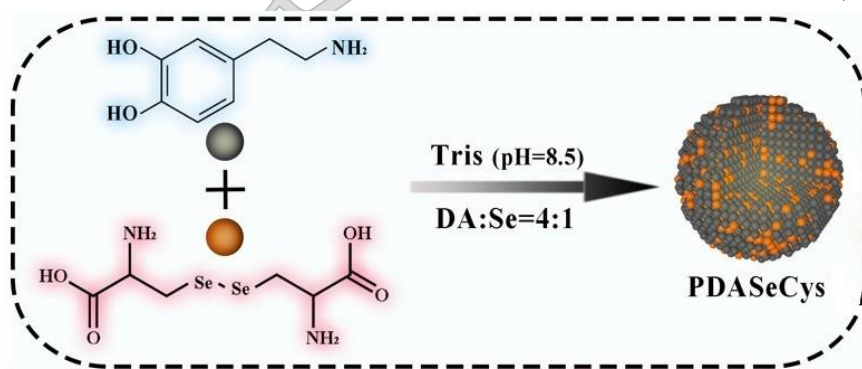
^۲Schiff base

^۳Michael addition

انباشتگی π - π و ایجاد پیوندهای هیدروژنی صورت می گیرد و در نهایت منجر به شکل گیری لایه های متراکم و یکنواخت پلی دوپامین می شود (۲۲).

۲-۳-۲- پلیمریزاسیون آنزیمی

برای رفع برخی از محدودیت های روش پلیمریزاسیون محلولی، شیوهی پلیمریزاسیون آنزیمی توسعه یافته است. در این روش از آنزیم لاکاز^۱ برای اکسیداسیون دوپامین در محیطی اسیدی و در حضور بافر سدیم استات^۲ استفاده می شود (۲۳، ۲۴). فرایند در مدت زمان کوتاهی در حدود یک ساعت، انجام می گیرد و در نتیجه آن، پوشش های پلی دوپامینی به صورت یکنواخت تر و با سرعت بالاتر تشکیل می شوند. این روش علاوه بر کاهش قابل توجه زمان واکنش، پایداری پوشش را در محیط های زیستی و شرایط اسیدی افزایش می دهد. با این وجود، نیاز به آنزیم های خاص و گران قیمت، و همچنین حساسیت زیاد فعالیت آنزیمی به دما، pH و ناخالصی های محیط، از جمله محدودیت های این روش به شمار می روند (۱۶، ۲۳). ملانین^۳ به عنوان یک ماکرومولکول زیستی طبیعی در اغلب موجودات زنده وجود دارد و به دلیل توانایی بالای خود در حذف رادیکال های آزاد، نقش مهمی در فرایندهای آنتی اکسیدانی ایفا می کند (۲۴). در میان انواع ملانین ها، نوعی از آن که در مغز انسان یافت می شود با عنوان نوروملانین^۴ شناخته می شود (۲۵). پلی دوپامین که متداول ترین نوع ملانین مصنوعی محسوب می شود، از نظر ساختاری شباهت زیادی با ملانین طبیعی دارد. وجود گروه های کاتکولی در ساختار آن، خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه ای ایجاد کرده است که موجب کاربرد گسترده ای این ماده در زمینه هایی چون تصویربرداری زیستی، سامانه های دارورسانی و درمان تومورها شده است (۲۶، ۲۷). علاوه بر این، پلی دوپامین به دلیل توانایی چشمگیر در مهار رادیکال های آزاد، چشم انداز گسترده ای در درمان بیماری های التهابی نشان داده است (۲۸). پژوهش ها حاکی از آن اند که ملانین طبیعی و پلی دوپامین هر دو مجموعه ای از فعالیت های شبه آنزیمی را از خود بروز می دهند و می توانند عملکرد آنزیم های آنتی اکسیدانی مانند سوپراکسید دیسموتاز^۵ (SOD) و کاتالاز^۶ (CAT) را تقلید کنند، هرچند که فاقد فعالیت مشابه آنزیم گلوکاتایون پراکسیداز^۷ (GPx) هستند. در حال حاضر، بیشتر راهبردهای درمانی مبتنی بر پلی دوپامین بر توانایی این ماده در حمل و انتقال ترکیبات فعال استوارند (۲۹). بر همین اساس، پژوهشگران با ترکیب پلی دوپامین و اسید آمینهی سلسنوسیتستین^۸ (SeCys) موفق به سنتز نانوکامپوزیتی شدند که دارای رفتار مشابه گلوکاتایون پراکسیداز است (شکل ۲). این نانوکامپوزیت با عنوان پلی دوپامین-سلسنوسیتستین (PDA-SeCys) شناخته می شود و بررسی ها نشان داده اند که علاوه بر حفظ فعالیت های شبه آنزیمی سوپراکسید دیسموتاز و کاتالاز همانند پلی دوپامین خالص، توانایی بیشتری در مهار رادیکال های آزاد و فعالیت شبه گلوکاتایون پراکسیداز از خود نشان می دهد (۳۰).



شکل ۲: فرآیند سنتز نانوذرات پلی دوپامین-سلسنوسیتستین (۳۰).

Figure 2: Synthesis process of PDA-SeCys nanoparticles (30).

۲-۳-۳- پلیمریزاسیون هیدروترمال

^۱Laccase Enzyme

^۲Sodium acetate

^۳Melanin

^۴Neuromelanin

^۵Superoxide dismutase

^۶Catalase

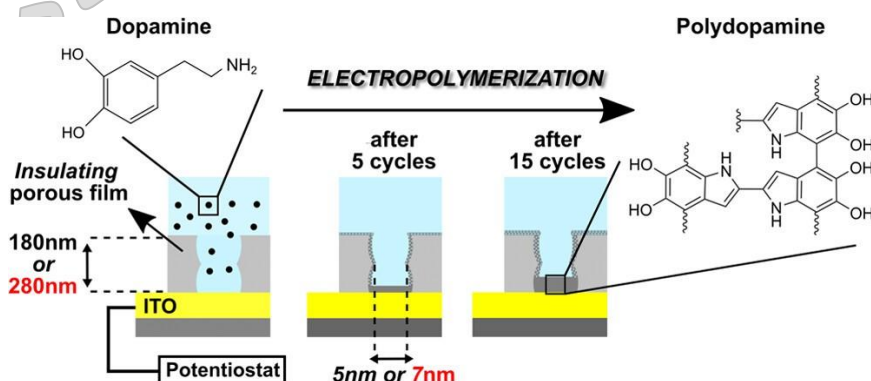
^۷Glutathione peroxidase

^۸Selenocysteine

در روش پلیمریزاسیون هیدروترمال^۱ دوپامین در شرایط اسیدی قوی (pH ۱ تا ۳)، تحت دما و فشار بالا در یک اتوکلاو^۲ قرار می‌گیرد تا اکسید شده و به پلی‌دوپامین تبدیل شود. یافته‌های این رویکرد نشان داد که برخلاف گفته‌های رایج، تشکیل پلی‌دوپامین الزاما به محیط قلیایی محدود نیست و در شرایط اسیدی نیز می‌تواند به‌طور موثر رخ دهد. تحت شرایط هیدروترمال، برهم‌کنش هم‌زمان دما و فشار بالا، مسیر اکسایش تراکمی دوپامین را به‌گونه‌ای هدایت می‌کند که هسته‌زایی و رشد زنجیره‌ها تسهیل شده و لایه‌های پلی‌دوپامین یکنواخت‌تری حاصل شود (۳۱). پیامد عملی این راهبرد، امکان تولید پوشش‌های زیستی و نانوکامپوزیت‌های مهندسی شده بدون نیاز به محیط قلیایی است که کار با زیرلایه‌های حساس به قلیا را ممکن می‌سازد و دامنه‌ی مواد قابل پوشش را گسترش می‌دهد. در مجموع، پلیمریزاسیون هیدروترمال به‌عنوان روشی نوین و کارآمد، نه تنها محدودیت‌های شیمی قلیایی را برطرف می‌کند، بلکه چشم‌اندازی عملی برای کاربردهای بایومتریال و نانوفناوری فراهم می‌آورد و می‌تواند به تحول در طراحی و ساخت پوشش‌های مبتنی بر پلی‌دوپامین منجر شود (۳۲).

۲-۳-۴ الکتروپلیمریزاسیون

روش الکتروپلیمریزاسیون^۳ پلی‌دوپامین از طریق واکنش اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین روی یک الکتروود کار، انجام می‌شود. این روش به دلیل کنترل دقیق ضخامت و یکنواختی فیلم پلیمر و همچنین امکان انجام در شرایط خنثی، کاربردهای گسترده‌ای در حسگرهای زیستی و سلول‌های زیستی دارد. این روش به دلیل کنترل بهتر بر ضخامت و یکنواختی لایه‌های پلی‌دوپامین در بسیاری از کاربردهای مهندسی زیستی و پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳۳). در سال‌های اخیر، فیلم‌های پلی‌دوپامین که با الکتروپلیمریزاسیون روی سطوح مسطح رسوب داده شده‌اند، به سطوح کمک کرده‌اند تا به محرک‌های خارجی مختلف مانند نور، دما، رطوبت و pH پاسخ دهند. با توجه به قابلیت تنظیم دقیق فرآیند پلیمریزاسیون سطحی، الکتروپلیمریزاسیون روشی جالب برای تولید لایه‌های نانوحفره‌دار است. در مقایسه با روش‌های رسوب‌گذاری لایه نازک پلیمری عامل‌دار مرسوم، مانند پوشش غوطه‌وری، پوشش چرخشی یا چاپ جوهرافشان، برای کاربردهای پوشش خاص، به ویژه در رابط‌های بیولوژیکی، رسوب‌گذاری پلیمر روی سطوح رسانا از طریق الکتروپلیمریزاسیون مزایای متعددی را ارائه می‌دهد (۳۴، ۳۵). در حالی که روش‌های پلیمریزاسیون مرسوم، مانند پوشش‌دهی غوطه‌وری، معمولا چندین ساعت طول می‌کشد تا پوشش‌های پلیمری پایدار تشکیل شوند، رسوب فیلم از طریق الکتروپلیمریزاسیون روشی بسیار سریع برای تشکیل فیلم‌های پلیمری یکنواخت در عرض چند ثانیه است (۳۶). در سال‌های اخیر، الکتروپلیمریزاسیون به عنوان یک تکنیک مناسب برای مونومرهای غیر رسانا مانند کاتکول آمین‌ها و دوپامین، شناخته شده است. فیلم‌های پلی‌دوپامین به عنوان مواد پوششی همه کاره، توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده‌اند. چند منظوره بودن، پایداری بالا و رسوب ساده اما قابل تنظیم دقیق روی مواد مختلف (فلزات، سرامیک‌ها و پلاستیک‌ها) از طریق الکتروپلیمریزاسیون، پلی‌دوپامین را به انتخاب مناسبی برای عامل‌دار کردن پلیمر برای کاربردهای مختلف تبدیل می‌کند. مواد پوشش داده شده با پلی‌دوپامین را می‌توان به راحتی از نظر شیمیایی اصلاح کرد (۳۷). مطالعات اخیر به بررسی الکتروپلیمریزاسیون فیلم‌های نازک همگن پلی‌دوپامین برای عامل‌دار کردن نانوحفره‌های فیلم‌های سیلیکای مزوپور می‌پردازد (شکل ۳).



شکل ۳: فرآیند الکتروپلیمریزاسیون پلی‌دوپامین برای عامل‌دار کردن نانوحفره‌های فیلم‌های سیلیکای مزوپور (۳۷).

Figure 3: Electropolymerization process of polydopamine for functionalization of mesoporous silica film nanopores (37).

۲-۴ تاثیر پارامترهای مختلف بر پلیمریزاسیون

شرایط پلیمریزاسیون دوپامین نقش تعیین‌کننده‌ای در ساختار نهایی، ترکیب شیمیایی، یکنواختی و در نتیجه عملکرد پوشش‌های پلی‌دوپامینی دارد. پارامترهایی نظیر pH، نوع بافر، غلظت مونومر، دما، زمان واکنش، میزان اکسیژن محلول و جنس زیرلایه، مستقیما بر

^۱Hydrothermal

^۲Autoclave

^۳ Electropolymerization

مسیر اکسایش، سرعت پلیمریزاسیون و شکل گیری لایه های فعال تاثیر می گذارند. درک دقیق اثر این متغیرها برای طراحی پوشش هایی با پایداری شیمیایی مناسب و پاسخ زیستی مطلوب از اهمیت ویژه ای برخوردار است (۶، ۱۶).

۲-۴-۱- تاثیر pH بر شرایط پلیمریزاسیون

pH محیط واکنش مهم ترین عامل مؤثر بر پلیمریزاسیون دوپامین است و تغییر آن می تواند بر سرعت واکنش و اندازه نهایی ذرات پلی دوپامین اثر بگذارد؛ به طوری که pH بالاتر موجب تسریع اکسایش دوپامین و تشکیل ذرات بزرگ تر شده، در حالی که کاهش تدریجی pH در طول واکنش منجر به کند شدن پلیمریزاسیون و محدود شدن رشد ذرات می شود (۳۸). پلیمریزاسیون دوپامین عموماً در محیط های قلیایی ضعیف انجام می شود چون در این شرایط، گروه های کاتکولی به راحتی اکسید شده و به ترکیب میانی دوپامین-کوئینون تبدیل می شوند که تشکیل آن گام کلیدی در رشد زنجیره های پلیمری است. در این فرآیند، اکسیژن محلول در محیط با اکسیژن موجود در هوا نقش اکسیدکننده اصلی را ایفا کرده و مسیر تبدیل دوپامین به پلی دوپامین را تسهیل می کند (۶). اثر محیط شیمیایی تنها به pH ختم نمی شود. نوع بافر نیز در تعیین اندازه ذرات، مورفولوژی، نرخ رشد و حتی ویژگی های پارامغناطیسی لایه نقش دارد. بافر تریس به عنوان یکی از کارآمدترین محیط ها برای کنترل اندازه ذرات و جلوگیری از تجمع آن ها شناخته می شود، زیرا با ایجاد پایداری الکترواستاتیکی^۲ در محلول، رشد بیش از حد ذرات را مهار می کند. در مقابل، استفاده از بافرهای فسفات^۳ یا بی کربنات^۴ چنین خاصیتی ندارد و معمولاً منجر به تشکیل ذرات درشت تر و لایه های ضخیم تر از پلی دوپامین می شود (۳۹). مطالعات تجربی نشان داده اند که افزایش pH از حدود ۷/۹ به ۸/۵ موجب افزایش ضخامت می شود، اما در مقادیر بالاتر از ۸/۲، تعداد تجمعات سطحی افزایش یافته و یکنواختی فیلم کاهش می یابد. در نتیجه، pH بهینه برای تشکیل فیلم های یکنواخت و همگن حدود ۸/۲ گزارش شده است، جایی که سرعت رسوب دهی نسبتاً بالا و زبری سطح در حداقل مقدار خود قرار دارد (۴۰). از منظر واکنش زایی، در مراحل اولیه ی پلیمریزاسیون گونه های بینابینی مانند دوپامین کروم^۵ و پلی کاتکول آمین^۶ نقش تعیین کننده ای در رشد فیلم دارند و تشکیل این ترکیبات به شدت به شرایط pH وابسته است. در محیط های اسیدی، به دلیل پروتونه شدن گروه های آمینی، نرخ اکسیداسیون کاهش می یابد و واکنش به سمت تشکیل الیگومرهای ناپایدار هدایت می شود. اما در محیط قلیایی، تشکیل کوئینون^۷ و حلقه های ایندولی تسهیل شده و رشد شبکه های پلیمری پایدارتر صورت می گیرد (۴۱). به طور کلی، pH با تنظیم گونه های فعال واکنشی، نقش تعیین کننده ای در ساختار شیمیایی، مورفولوژی و خواص سطحی نهایی پوشش های پلی دوپامین ایفا می کند و کنترل دقیق آن برای دستیابی به پوشش های یکنواخت و پایدار با عملکرد زیستی مطلوب ضروری است.

۲-۴-۲- تاثیر غلظت دوپامین

غلظت دوپامین هیدروکلراید به عنوان پیش ماده ی اصلی پلیمریزاسیون پلی دوپامین، نقش مهمی در سرعت واکنش، ضخامت و یکنواختی لایه نهایی ایفا می کند؛ به گونه ای که افزایش غلظت معمولاً موجب تسریع پلیمریزاسیون و رسوب سریع تر فیلم می شود، اما لزوماً به بهبود ساختار پوشش منجر نمی گردد. در شرایط متداول، این فرایند در محلول بافر تریس با pH حدود ۸/۵ و غلظت دوپامین ۲ میلی گرم بر میلی لیتر انجام می شود که طی آن لایه ای نازک از پلی دوپامین در مدت ۲۴ ساعت به ضخامت تقریبی ۴۰ تا ۵۰ نانومتر تشکیل می گردد (۱۶). بررسی ها نشان داده اند که با افزایش غلظت تا حدود ۷/۶ میلی گرم بر میلی لیتر، نرخ رسوب دهی افزایش می یابد و ضخامت فیلم نیز رشد می کند. با این حال، رشد سریع معمولاً با افزایش زبری سطح همراه است که یکنواختی فیلم را کاهش می دهد. در غلظت های بالاتر، ذرات پلی دوپامین به صورت توده ای در محلول تجمع یابند. در نتیجه، بخشی از مواد پلیمری به جای تشکیل لایه ی منسجم، به صورت ذرات پراکنده در محلول باقی می ماند (۴۲). در چنین حالتی، به جای رشد لایه ی پیوسته، ذرات پلیمری در فاز محلول تشکیل می شوند و کارایی پوشش دهی کاهش می یابد. این رفتار بیانگر آن است که برای به دست آوردن فیلم های یکنواخت و پایدار، لازم است غلظت پیش ماده در محدوده ی بهینه نگه داشته شود تا تعادل میان رشد سطحی و ذرات واکنش دهنده برقرار بماند (۴۰). از سوی دیگر، ترکیب غلظت با شرایط اکسیداسیون نقش تعیین کننده ای در کیفیت فیلم دارد. مطالعات مقایسه ای نشان داده اند که در غلظت های پایین دوپامین، اگر فرایند

¹ Dopamine-quinone

² Electrostatic

³ phosphate

⁴ bicarbonate buffer

⁵ Dopaminechrome

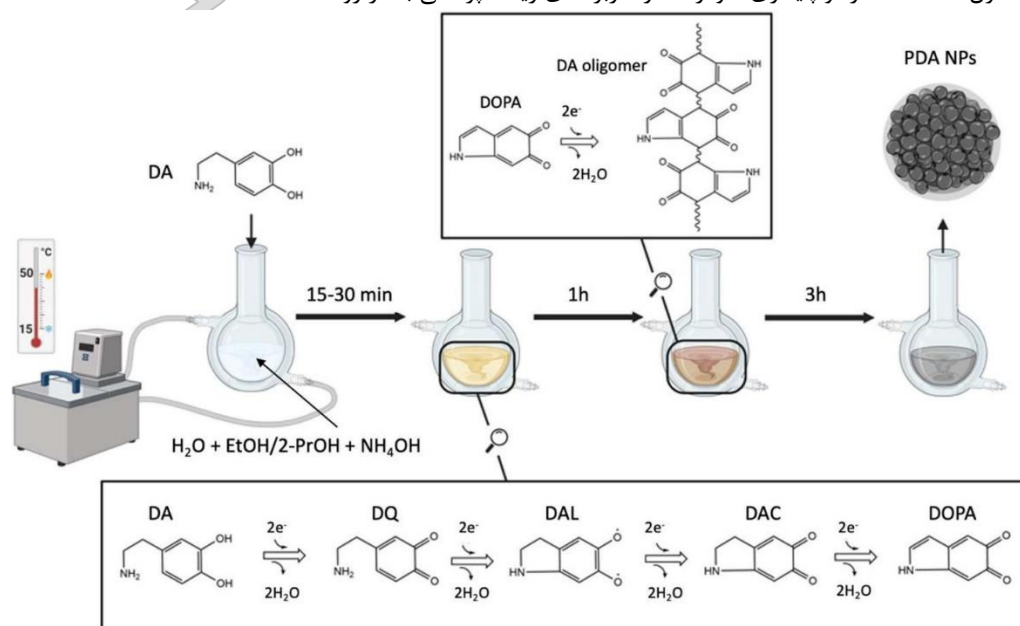
⁶ Polycatecholamine

⁷ Quinone

اکسیداسیون با واسطه‌ی آنزیم لاکاز و در محیط اسیدی کنترل شود، پوشش‌هایی فشرده‌تر و یکنواخت‌تر حاصل می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که رفتار رشد فیلم تنها تابع مقدار دوپامین نیست، بلکه نوع اکسیدکننده و شرایط محیطی نیز بر مسیر پلیمریزاسیون تأثیر مستقیم دارند (۴۳). همچنین در سامانه‌هایی که پلی‌دوپامین بر روی ساختارهای نانومقیاس یا سامانه‌های لیپوزومی^۱ تشکیل می‌شود، تأثیر غلظت دوپامین بیش از آنکه در تعیین ساختار نهایی نقش داشته باشد، بر سرعت تشکیل پوشش اثرگذار است. در چنین شرایطی، عوامل دیگری مانند حضور ترکیبات آمفی‌فیلیک^۲ مشتق‌شده از دوپامین، نوع بافر و ماهیت سطح زیرین سهم بیشتری در تعیین مورفولوژی فیلم دارند. همچنین در محیط‌های تریس با pH قلیایی، افزایش غلظت دوپامین منجر به رشد سریع‌تر و ایجاد ساختارهای سه‌بعدی متراکم می‌شود، در حالی‌که در بافرهای فسفات، فیلم‌هایی نازک‌تر و دوبعدی با یکنواختی بالاتر تشکیل می‌گردد (۷). در مجموع می‌توان گفت غلظت دوپامین یکی از موثرترین متغیرهای کنترل‌کننده‌ی فرایند پلیمریزاسیون است. چون هم بر نرخ تشکیل و ضخامت لایه اثر می‌گذارد و هم از طریق تغییر در مکانیزم رشد، مورفولوژی و خواص سطحی فیلم را تعیین می‌کند. حفظ غلظت بهینه، شرط اصلی دستیابی به پوشش‌های یکنواخت، چسبنده و از نظر زیستی کارآمد است.

۲-۴-۳- تأثیر دما و زمان

دما نقش مهمی در پلیمریزاسیون دوپامین و نرخ رسوب‌دهی پلی‌دوپامین دارد، به‌طوری‌که افزایش آن موجب تسریع اکسیداسیون و تشکیل سریع‌تر لایه‌ها می‌شود. با این حال، دماهای بیش از حد بالا می‌توانند با محدود کردن رشد یکنواخت ذرات و ایجاد تجمعات حجمی، به ناهمگنی پوشش منجر شوند. در مقابل، گرمایش کنترل‌شده در محدوده‌های میانی باعث افزایش نرخ رسوب‌دهی و بهبود آب‌دوستی لایه‌های پلی‌دوپامین می‌گردد (۴۴). از سوی دیگر، افزایش دما همراه با هم‌زدن مکانیکی باعث بهبود انتقال جرم و نفوذ اکسیژن تازه به محیط واکنش می‌شود. این امر سرعت اکسایش دوپامین را افزایش داده و تشکیل فیلم‌های پلیمری را تسریع می‌کند (۴۵). افزایش دما از حدود ۳۷ تا ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد معمولاً با تسریع چشمگیر فرایند خوداکسیداسیون دوپامین همراه است. پدیده‌ای که با تغییر سریع رنگ محلول از زرد روشن به قهوه‌ای تیره قابل مشاهده است و بیانگر تشکیل سریع‌تر گونه‌های کوئینونی می‌باشد (۶، ۱۶). دما نه تنها بر سرعت کلی واکنش، بلکه بر اندازه، توزیع و پایداری نانوذرات پلی‌دوپامین نیز تأثیر مستقیم دارد. افزایش دما در محدوده‌ی ۱۵ تا ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد موجب کاهش اندازه‌ی ذرات و افزایش بازده پلیمریزاسیون می‌شود (شکل ۴). علت این رفتار، تسهیل هسته‌زایی در دماهای بالاتر است که به تشکیل تعداد بیشتری از هسته‌های اولیه و در نتیجه ذرات ریزتر منجر می‌گردد. در دماهای بالاتر از ۳۵ درجه سانتی‌گراد، اندازه‌ی میانگین ذرات معمولاً به کمتر از ۱۰۰ نانومتر کاهش می‌یابد و زمان لازم برای رسیدن به تعادل اندازه نیز کوتاه‌تر می‌شود. همچنین، افزایش دما باعث افزایش بار سطحی منفی نانوذرات و بهبود پایداری کلوئیدی آن‌ها می‌گردد، بدون آنکه ویژگی‌های شیمیایی یا ظرفیت جذب یونی آن‌ها دچار تغییر محسوس شود. این ویژگی نشان می‌دهد که دمای واکنش نه تنها ابزار موثری برای تسریع پلیمریزاسیون است، بلکه می‌تواند برای کنترل هدفمند اندازه و پایداری نانوذرات در کاربردهای زیست‌پزشکی به کار رود (۴۶).



شکل ۴: تأثیر دما بر اندازه‌ی نانوذرات پلی‌دوپامین سنتز شده با افزایش دما از ۱۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد (۴۶).

Figure 4: Effect of temperature on the size of polydopamine nanoparticles synthesized at increasing temperatures from 15 to 50 °C (46).

¹ Liposome

² Amphiphilic

مقاله پذیرفته شده

افزون بر دما، زمان واکنش نیز از عوامل تعیین کننده در رشد و مورفولوژی نانوذرات پلی دوپامین است. در مراحل آغازین پلیمریزاسیون، هسته‌زایی به سرعت رخ می‌دهد و سپس با گذشت زمان، ذرات رشد کرده و اندازه‌ی میانگین آن‌ها افزایش می‌یابد. افزایش زمان واکنش از ۶ تا ۲۴ ساعت معمولاً سبب افزایش اندازه‌ی ذرات از حدود ۱۴۰ به ۲۰۰ نانومتر می‌شود، اما پس از این بازه تغییر قابل توجهی مشاهده نمی‌گردد که بیانگر توقف نسبی واکنش‌های خودبه‌خودی است (۴۷). با گذشت زمان بیشتر، تراکم شبکه‌های پلیمری افزایش یافته و درجه‌ی پلیمریزاسیون بالا می‌رود، به گونه‌ای که ذرات حاصل پس از چند ساعت به ساختاری متراکم‌تر و پایدارتر دست می‌یابند. با این حال، در زمان‌های بسیار طولانی‌تر، کاهش غلظت مونومر و وقوع بازآرایی ساختاری سبب افزایش زبری سطح و تمایل به تجمع میان ذرات می‌شود (۴۸). افزایش بیش از اندازه‌ی مدت پلیمریزاسیون همچنین بر بار الکتریکی سطح ذرات اثرگذار است. در بازه‌های زمانی طولانی (۲۴ تا ۹۶ ساعت)، کاهش تدریجی بار منفی سطحی مشاهده می‌شود که موجب کاهش نیروی دافعه میان ذرات و در نتیجه افزایش تمایل به چسبندگی و تجمع آن‌هاست. این پدیده که کاهش پایداری کلئیدی نام دارد، بیانگر گذار سیستم از حالت پراکندگی پایدار به حالت تجمعی است (۴۹). بر اساس شواهد موجود، می‌توان نتیجه گرفت که کنترل هم‌زمان دما و زمان واکنش برای دستیابی به پوشش‌ها و نانوذرات پلی دوپامین با اندازه‌ی یکنواخت، پایداری بالا و ساختار قابل پیش‌بینی ضروری است. انتخاب دمای مناسب در کنار تعیین بازه‌ی زمانی بهینه (معمولاً بین ۳ تا ۲۴ ساعت) سبب می‌شود فرایند پلیمریزاسیون با کارایی بالا انجام شده و محصولی با خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب حاصل گردد (۴۸، ۴۹). بنابراین، کنترل هم‌زمان دما و زمان واکنش برای دستیابی به لایه‌هایی یکنواخت، پایدار و با ساختار قابل پیش‌بینی ضروری است.

۲-۴-۴- شرایط اکسیداسیون و انتخاب اکسیدکننده

اکسیداسیون گروه‌های کاتکول در فرایند پلیمریزاسیون دوپامین برای تشکیل پلی دوپامین نیازمند وجود عامل اکسیدکننده است. در شرایط معمول محیطی، اکسیژن محلول در آب برای انجام واکنش کافی است و می‌تواند آغازگر فرایند اکسایش دوپامین و تبدیل آن به گونه‌های کوئینونی باشد. با این حال، افزایش نفوذ اکسیژن و هم‌زدن مداوم محلول سبب تسریع واکنش و یکنواخت‌تر شدن پوشش‌های حاصل می‌شود (۵۰). اختلاف غلظت اکسیژن در بخش‌های مختلف محلول موجب تشکیل سریع‌تر و ضخیم‌تر لایه‌های پلی دوپامین در سطح آزاد نسبت به نواحی غوطه‌ور می‌شود. به‌طور کلی، شرایط اکسیداسیون و نوع عامل اکسیدکننده نقش تعیین کننده‌ای در سرعت پلیمریزاسیون، یکنواختی و ساختار نهایی لایه‌های پلی دوپامین دارند به گونه‌ای که علاوه بر اکسیژن محیطی، استفاده از اکسیدکننده‌های قوی‌تر می‌تواند نرخ واکنش و بازده فرآیند را افزایش دهد (۵۱). شدت بالای اکسیداسیون می‌تواند کنترل بر رشد پلی دوپامین را کاهش داده و موجب افزایش زبری و ناهمگنی سطح شود؛ از این رو تنظیم دقیق شرایط اکسایش برای دستیابی به فیلم‌های یکنواخت ضروری است. نوع اکسیدکننده و حضور یون‌های فلزی می‌توانند مسیر اکسایش دوپامین را تغییر داده و با افزایش نسبت گروه‌های کاتکول، پایداری شیمیایی و یکنواختی پوشش را بهبود بخشند، در حالی که اکسایش مستقیم در غیاب این یون‌ها ممکن است به تشکیل فیلم‌های کمتر پایدار منجر شود (۴۱). دسترسی به اکسیژن در طول پلیمریزاسیون و حتی پس از تشکیل فیلم نیز بر خواص نهایی لایه تاثیرگذار است. افزایش نفوذ اکسیژن به محیط واکنش، از طریق هم‌زدن یا افزایش تماس سطحی، موجب افزایش نرخ رشد و ضخامت فیلم می‌شود، اما در برخی موارد زبری سطح را نیز افزایش می‌دهد. در مقابل، کاهش تماس نمونه با اکسیژن، رشد آهسته‌تر ولی یکنواخت‌تر فیلم‌ها را در پی دارد (۱۹). به طور کلی یون‌های فلزی می‌توانند اکسیداسیون دوپامین را حتی در محیط‌های اسیدی تسهیل کنند. در همین راستا، آنزیم‌هایی مانند لاکاز و پراکسیداز قادرند این فرآیند را در شرایط زیستی تقلید و کنترل کنند. به‌طور کلی، شرایط اکسیداسیون نقش کلیدی در کنترل مسیر شیمیایی و ویژگی‌های نهایی پلی دوپامین دارد. انتخاب نوع اکسیدکننده و میزان دسترسی به اکسیژن، تعیین کننده‌ی مورفولوژی، بار سطحی و رفتار شیمیایی فیلم هستند (۴۱، ۴۳، ۵۲). کنترل دقیق این پارامترها امکان دستیابی به پوشش‌هایی یکنواخت، پایدار و واکنش پذیر را فراهم می‌سازد که برای کاربردهای زیستی و مهندسی سطح اهمیت فراوان دارند.

۲-۴-۵- تاثیر نوع زیرلایه

نوع زیرلایه و ویژگی‌های سطحی آن نقش تعیین کننده‌ای در ضخامت، مورفولوژی، یکنواختی و چسبندگی لایه‌های پلی دوپامین دارد (۵۳). ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی سطح زیرلایه، از جمله گروه‌های عاملی و انرژی سطحی، بر جذب اولیه دوپامین و رشد فیلم‌های پلی دوپامین اثرگذارند؛ به‌طوری که سطوح دارای گروه‌های قطبی مانند هیدروکسیل و آمین، به دلیل برهم‌کنش‌های قوی‌تر با گروه‌های کاتکولی، به تشکیل فیلم‌های یکنواخت‌تر و متراکم‌تر منجر می‌شوند. در مقابل، سطوح غیرقطبی مانند پلی اتیلن^۱ یا پلی تترافلورواتیلن^۲ (PTFE) فاقد این گروه‌های فعال اند و در نتیجه، تمایل کمتری به جذب دوپامین دارند. در چنین مواردی معمولاً از روش‌هایی نظیر اصلاح شیمیایی سطح یا افزودن لایه‌های واسطه برای تسهیل فرآیند جذب اولیه استفاده می‌شود (۵۴). ضخامت فیلم‌های پلی دوپامینی نیز به نوع زیرلایه وابستگی قابل توجهی دارد. بر روی زیرلایه‌های سیلیکایی و شیشه‌ای، پس از ۲۴ ساعت پلیمریزاسیون، ضخامت لایه معمولاً در حدود ۵۰ نانومتر

¹ Polyethylene

² Polytetrafluoroethylene

است. در حالی که در زیرلایه‌های پلیمری متخلخل مانند پلی‌یورتان^۱، رشد لایه می‌تواند تا چند روز ادامه یابد و ضخامت آن به بیش از ۲۴۰ نانومتر برسد. این اختلاف رفتاری ناشی از نفوذ گونه‌های اکسیدشده‌ی دوپامین در منافذ سطحی و رشد درونی فیلم است. زبری سطح و میزان رطوبت نیز در این پدیده نقش دارند. سطوح زبر و مرطوب‌تر معمولاً نرخ رسوب‌دهی بالاتری دارند و لایه‌های ضخیم‌تری از پلی‌دوپامین ایجاد می‌کنند (۵۵).

همچنین مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از لایه‌ی واسطه‌ی پلی‌دوپامین برای اتصال فلزاتی مانند نیکل و آهن بر روی زیرلایه‌های پلیمری انعطاف‌پذیر، موجب افزایش قابل توجه استحکام چسبندگی می‌شود. این بهبود به دلیل ایجاد پیوندهای کووالانسی، کئوردینانسی و $\pi-\pi$ بین پلی‌دوپامین و سطح زیرین است. در مقایسه‌ی زیرلایه‌ها، پلی‌ایمید^۲ به دلیل دارا بودن گروه‌های کربونیل و حلقه‌های آروماتیک بیشتر، پیوندهای قوی‌تر و پایدارتری با پلی‌دوپامین تشکیل می‌دهد، در حالی که پلی‌اتیلن ترفتالات^۳ به دلیل ماهیت کمتر قطبی، پیوند ضعیف‌تری برقرار می‌کند (۵۶). به طور کلی، نوع زیرلایه، نقش تعیین‌کننده‌ی در ساختار و چسبندگی نهایی لایه‌های پلی‌دوپامین دارد. سطوح قطبی و زیر تمایل به تشکیل فیلم‌های متراکم‌تر و چسبنده‌تر دارند، در حالی که سطوح صاف و غیرقطبی معمولاً لایه‌هایی نازک‌تر ایجاد می‌کنند. از این رو، انتخاب آگاهانه‌ی نوع زیرلایه و در صورت لزوم اصلاح اولیه‌ی آن، راهکاری مؤثر برای افزایش یکنواختی و عملکرد پوشش‌های پلی‌دوپامین در کاربردهای زیست‌پزشکی، حسگری و مهندسی سطح محسوب می‌شود (۵۴-۵۶).

۲-۴-۶- تاثیر نور فرابنفش

تابش نور فرابنفش می‌تواند با فعال‌سازی واکنش‌های اکسایشی، سرعت پلیمریزاسیون دوپامین را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. به‌طوری‌که در حضور UV ضخامت لایه‌های پلی‌دوپامین در مدت ۱۰ ساعت به حدود ۸۰ نانومتر می‌رسد، در حالی که این مقدار در شرایط تاریک حدود ۲۰ نانومتر گزارش شده است (۵۷). تابش نور فرابنفش در محدوده‌ی ۲۵۴-۲۶۰ نانومتر می‌تواند حتی در pH خنثی یا اسیدی، با تولید گونه‌های فعال اکسیژنی (ROS)، پلیمریزاسیون دوپامین را آغاز کرده و از طریق تسریع اکسیداسیون گروه‌های کاتکولی، سرعت تشکیل و ضخامت فیلم‌های پلی‌دوپامین را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. امری که با افزایش جذب نوری در حدود ۴۲۰ نانومتر و رشد سریع ضخامت فیلم تایید می‌شود (۵۸).

مطالعات فوتوشیمیایی بر رفتار دوپامین تحت تابش نور فرابنفش نشان داده‌اند که انتقال‌های الکترونی در محدوده‌ی ۲۱۸ تا ۲۸۰ نانومتر عامل اصلی برانگیختگی مولکول هستند. این انتقال‌ها باعث تشکیل گونه‌های میانی ناپایدار و آغاز فرایند اکسایش جزئی مولکول می‌شوند. با افزایش شدت تابش یا غلظت دوپامین، تشکیل گونه‌های کوئینونی و مسیرهای خوداکسیداسیون سرعت بیشتری پیدا می‌کند. همچنین مشخص شده است که بازده کوانتومی تابش فلورسانس^۴ در محیط‌های قلیایی کاهش می‌یابد (۵۹). به‌طور کلی، نور فرابنفش را می‌توان به‌عنوان یک اکسیدکننده‌ی نوری در فرایند پلیمریزاسیون دوپامین در نظر گرفت. تابش کنترل‌شده‌ی نور فرابنفش از طریق تولید گونه‌های واکنش‌پذیر اکسیژنی، واکنش اکسایش را تسریع کرده و رشد لایه‌های پلی‌دوپامینی را در مدت زمان بسیار کوتاه (۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه) ممکن می‌سازد. این اثر به‌ویژه در محیط‌هایی با pH نزدیک به خنثی بیشترین کارایی را دارد و با تنظیم شدت و زمان تابش، می‌توان یکنواختی، ضخامت و خواص سطحی فیلم را به‌طور دقیق کنترل کرد.

۲-۴-۷- پیش‌مونتاژ قبل از پلیمریزاسیون

پیش‌مونتاژ مونومرهای دوپامین پیش از آغاز پلیمریزاسیون، با فراهم کردن امکان برقراری برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی اولیه، نقش مهمی در هدایت مسیر خودآرایی و کنترل ساختار و مورفولوژی نهایی پلی‌دوپامین ایفا می‌کنند. این سازمان‌یافتگی اولیه می‌تواند توزیع یکنواخت‌تری از گونه‌های فعال واکنشی ایجاد کرده و در نتیجه به تشکیل فیلم‌هایی با تراکم و خواص فیزیکی قابل کنترل‌تر منجر شود. همچنین، نوع شرایط پیش‌مونتاژ و حضور مولکول‌های کمکی می‌تواند مسیر رشد پلی‌دوپامین را به سمت ساختارهای منظم‌تر، از جمله ساختارهای نانوالیافی، هدایت کند (۱۶). افزون بر این، تغییرات شیمیایی در حلقه‌ی آروماتیک دوپامین و زنجیره‌ی جانبی آن، مسیر خودآرایی و واکنش‌پذیری را به‌طور مستقیم کنترل می‌کند. افزودن گروه‌های الکترون‌دهنده مانند متوکسی (OCH_3) یا آمین (NH_2) موجب کاهش پتانسیل اکسایش، تسهیل اکسیداسیون و افزایش نرخ پلیمریزاسیون می‌شود و در نتیجه رشد سریع‌تر و یکنواخت‌تری از لایه‌های پلی‌دوپامین رخ می‌دهد. در مقابل، گروه‌های الکترون‌کشنده نظیر نیترو (NO_2) یا کلر (Cl) با افزایش پایداری الکترونی مونومر، سازماندهی منظم‌تری را در مرحله‌ی پیش‌مونتاژ ایجاد کرده و فیلم‌هایی متراکم‌تر و همگن‌تر تولید می‌کنند (۶۰).

در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که پیش‌مونتاژ هدفمند مونومرهای دوپامین پیش از پلیمریزاسیون، راهبردی مؤثر برای کنترل مورفولوژی و ویژگی‌های شیمیایی پلی‌دوپامین است. با تنظیم برهم‌کنش‌های اولیه‌ی مولکولی و طراحی مشتقات ساختاری مناسب، می‌توان مسیر

¹ Polyurethane

² Polyimide

³ Polyethylene terephthalate

خودآرایی، اندازه‌ی ذرات و تراکم لایه‌ها را به‌صورت دقیق کنترل کرد. این رویکرد، چشم‌انداز تازه‌ای در مهندسی پوشش‌های هوشمند، فیلم‌های نانوساختاری و مواد زیست‌سازگار فراهم می‌سازد.

۳- خواص فیزیکوشیمیایی

پلی‌دوپامین به‌عنوان یک پلیمر شبه‌ملانینی با ساختاری ناهمگن و پیچیده، مجموعه‌ای از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد را از خود نشان می‌دهد که آن را از بسیاری از پلیمرهای زیستی متمایز می‌سازد. حضور هم‌زمان گروه‌های کاتکولی، آمینی و کوئینونی امکان برقراری انواع برهم‌کنش‌های شیمیایی و فیزیکی را فراهم کرده و منجر به بروز خواصی مطلوب می‌شود (۱۶). این ویژگی‌ها ریشه در ساختار مولکولی و الکترونی پلی‌دوپامین دارند، به‌گونه‌ای که وجود سامانه‌های مزدوج π - π و تعادل میان گونه‌های کاتکول و کوئینون، انتقال الکترون و جابه‌جایی پروتون را تسهیل می‌کند و امکان تنظیم هم‌زمان چسبندگی، رسانایی و پایداری ماده را فراهم می‌سازد. از نظر شیمیایی، گروه‌های عاملی فعال پلی‌دوپامین قادر به ایجاد پیوندهای کووالانسی، کئوردینانسی و هیدروژنی با طیف گسترده‌ای از مواد معدنی، فلزی و پلیمری هستند که این امر کاربرد آن را به‌عنوان یک بستر چسبنده‌ی عمومی در اصلاح سطوح تقویت می‌کند. علاوه بر این، پلی‌دوپامین عامل پایداری نوری و رفتار فوتوترمال بوده و موجب تبدیل موثر انرژی نوری به گرما در مواجهه با تابش مرئی و فرورسرخ می‌شود. در مجموع، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی پلی‌دوپامین حاصل هم‌افزایی میان ساختار شیمیایی، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی و رفتار الکترونی آن است که این امر مبنای مناسبی برای طراحی و بهینه‌سازی کاربردهای پیشرفته در سامانه‌های پوششی، فتوکاتالیستی و زیست‌پزشکی فراهم می‌آورد (۱۶، ۶۱).

۳-۱- ساختار و ترکیب شیمیایی

پلی‌دوپامین پلیمر شبه‌ملانینی حاصل از خودپلیمریزاسیون دوپامین در محیط قلیایی است که از واحدهای کاتکول، آمین، ایندول و کوینون ساخته می‌شود. برخلاف پلیمرهای خطی متداول، ساختار آن آمورف و ناهمگن بوده و شبکه‌ای از پیوندهای کووالانسی (C-C و C-N) در کنار برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی مانند پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش π - π و انتقال بار را دربر می‌گیرد (۴۱). در مراحل آغازین پلیمریزاسیون، گونه‌های بینابینی مانند دوپامین کروم (DAC)، دوپامین کوئینون (DAQ) و پلی‌کاتکول آمین شکل می‌گیرند. در این فاز، کوپلیمریزاسیون اکسیداتیو میان گونه‌های دوپامین کروم مسیر اصلی تشکیل الیگومرهای اولیه را پیش می‌برد و سپس واکنش‌های حلقه‌زایی و ایزومریزاسیون، اسکلت‌های ایندولی را پدید می‌آورند (۱۶، ۴۱).

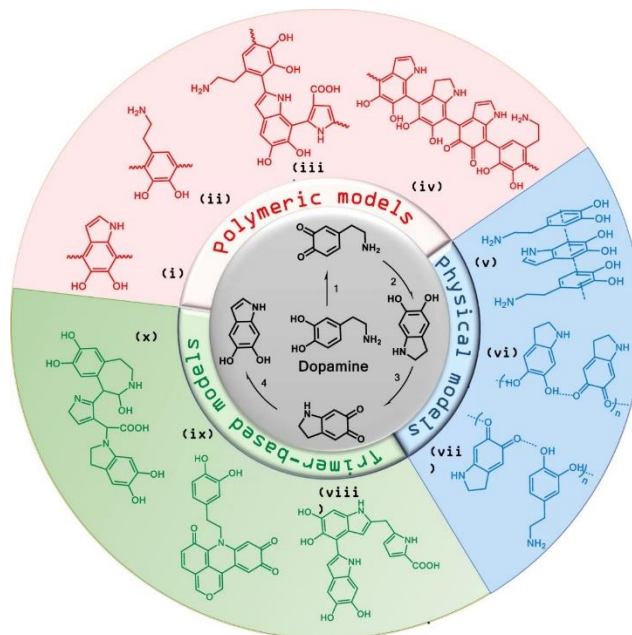
سه چارچوب مفهومی برای توصیف ریزساختار پلی‌دوپامین مطرح است (شکل ۵):

(الف) مدل شبه‌یوملانینی که تشکیل و پیوند بین واحدهای ۵،۶-دی‌هیدروکسی‌ایندول را عامل اصلی شبکه‌زایی معرفی می‌کند.

(ب) مدل زنجیره‌ی باز پلی‌کاتکول-کوئینون با پیوندهای دوحلقه‌ای که رشد زنجیرهای اکسیداتیو-تراکمی را توصیف می‌کند.

(ج) مدل سه‌جزئی شامل واحدهای حلقوی ایندولی، غیرحلقوی کاتکول آمینی و گروه‌های پیرول دی‌کربوکسیلیک اسید که ساختار هیبریدی را پیشنهاد می‌کند (۴۱).

ارزیابی‌های ساختاری نشان می‌دهد پلی‌دوپامین صرفاً یک پلیمر کووالانسی نیست، بلکه شبکه‌ای هیبریدی از الیگومرهای کوچک درهم‌نشسته است که با نیروهای غیرکووالانسی کنار هم نگه داشته می‌شوند و رفتار سوپرامولکولی از خود بروز می‌دهند (۴۱). همچنین دست‌کاری گروه‌های عاملی دوپامین، برای جایگزینی گروه‌های الکترون‌کشنده مانند NO_2 و Cl یا گروه‌های الکترون‌دهنده نظیر OCH_3 می‌تواند پتانسیل اکسایش، مسیر پلیمریزاسیون و در نتیجه آرایش ساختاری پلی‌دوپامین را دگرگون سازد. به‌گونه‌ای که گروه‌های الکترون‌کشنده به یکنواختی لایه‌ها می‌افزایند و گروه‌های الکترون‌دهنده نرخ پلیمریزاسیون و ضخامت فیلم را افزایش می‌دهند (۶۰). از دیدگاه مولکولی، لایه‌هایی از الیگومرهای ایندولی و کاتکولی به‌وسیله‌ی پیوند هیدروژنی و انتقال بار در کنار هم چیده می‌شوند و نسبت گونه‌های (کاتکول/کوئینون) ویژگی‌های الکترونی و نوری را رقم می‌زند (۶۲). در مجموع، پلی‌دوپامین شبکه‌ای پویا و چندسطحی است که در آن گونه‌های اکسیدشده (دوپامین کروم، دوپامین کوئینون) و احیاشده (دی‌هیدروکسی‌ایندول، کاتکول آمین) به‌طور متعادل حضور دارند و این ساختار، حاصل از پیوندهای کووالانسی همراه با خودآرایی غیرکووالانسی، پایداری شیمیایی و رفتار نوری ویژه‌ی آن به‌شمار می‌آید (۱۶، ۴۱، ۶۰، ۶۲).



شکل ۵: طرح‌واره‌ی مدل‌های ساختاری پلی‌دوپامین (۴۱).

Figure 5: Schematic representation of structural models of polydopamine (41).

۳-۲- چسبندگی و برهمکنش سطحی

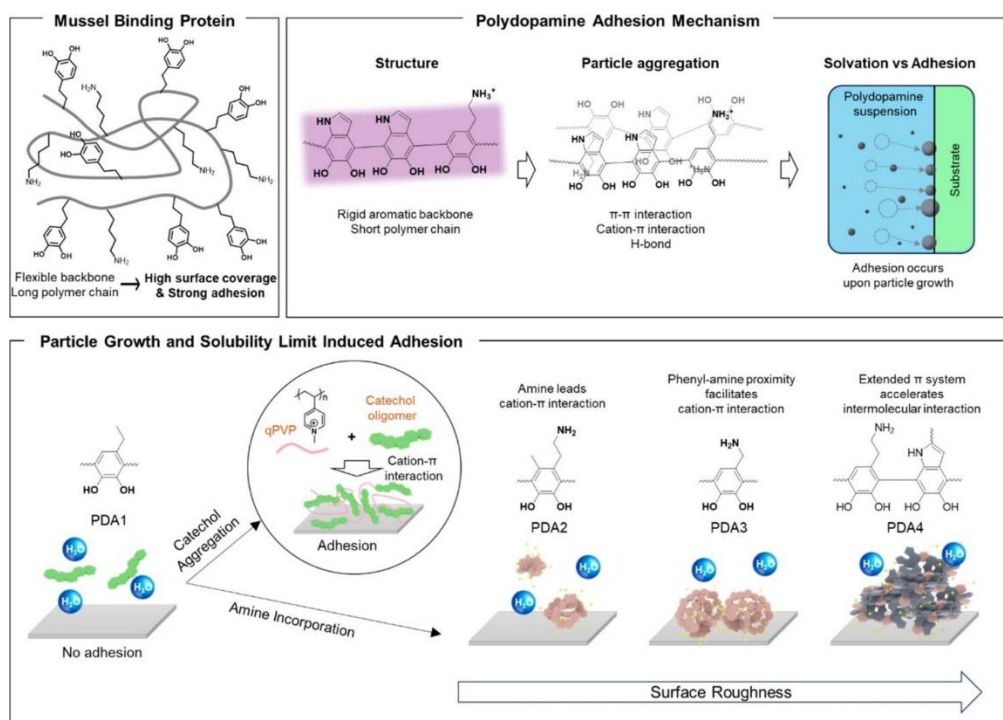
یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های پلی‌دوپامین، چسبندگی قوی و پایدار آن به تقریباً تمامی سطوح آلی و معدنی است، بدون آنکه ترکیب شیمیایی زیرلایه محدودیتی ایجاد کند. این خاصیت منحصربه‌فرد ناشی از حضور گروه‌های کاتکول در ساختار پلیمر است که سازوکاری مشابه پروتئین‌های چسبنده‌ی پای صدف‌های دریایی دارد. با وجود تشابه ساختاری با دی‌هیدروکسی‌فیل‌آلانین^۱ (DOPA) موجود در این پروتئین‌ها، مکانیسم دقیق چسبندگی پلی‌دوپامین هنوز به‌طور کامل روشن نشده و همچنان از موضوعات فعال پژوهشی در علوم سطح و مواد محسوب می‌شود (۶۳). پلی‌دوپامین به دلیل ساختار شیمیایی ویژه، قادر است بر روی انواع سطوح آلی و معدنی مانند فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و نیمه‌رساناها رسوب کرده و لایه‌هایی نازک و یکنواخت ایجاد کند. این لایه‌ها از طریق پیوندهای کووالانسی و همچنین برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی نظیر پیوندهای هیدروژنی، π - π و پیوندهای کئوردینانسی با سطح متصل می‌شوند. همین ویژگی، پلی‌دوپامین را به یکی از بسترهای اصلی در اصلاح سطح و مهندسی مواد زیستی تبدیل کرده است (۲۶). مطالعات اخیر نشان داده‌اند که مکانیسم چسبندگی پلی‌دوپامین تنها به حضور گروه‌های کاتکولی محدود نمی‌شود، بلکه پدیده‌ی تجمع خودبه‌خودی و دینامیک تجمع‌آیز در آغاز و پایداری این فرآیند نقش کلیدی دارد. در محلول‌های آبی، الیگومرهای دوپامین ابتدا در مقیاس نانو به‌صورت تجمع‌های پویای ناپایدار شکل می‌گیرند. این خوشه‌ها زمانی که به مرز حلالیت می‌رسند، به‌صورت فاز نیمه‌جامد به سطح زیرلایه جذب می‌شوند و پوشش اولیه‌ی پلی‌دوپامین را تشکیل می‌دهند (شکل ۶). این مدل که با عنوان چسبندگی القاشده توسط تجمع^۳ شناخته می‌شود، توانسته است توضیح دهد که چرا پلی‌دوپامین حتی بدون نیاز به عامل‌های فعال‌ساز یا اصلاح سطحی، قادر به چسبیدن به گستره‌ی وسیعی از سطوح است (۶۴). در این سازوکار، گروه‌های آمینی نقش دوگانه‌ای دارند: از یک سو قطبیت مولکول را افزایش داده و برهم‌کنش‌های کاتیون- π با حلقه‌های آروماتیک سطح را تقویت می‌کنند، و از سوی دیگر با تشکیل پیوندهای هیدروژنی و یونی در محیط آبی، پایداری فاز تجمع‌یافته را بالا می‌برند. همچنین وجود واحدهای دی‌هیدروکسی‌آیندول در ساختار پلی‌دوپامین باعث افزایش برهم‌کنش‌های π - π میان زنجیره‌ها شده و به این ترتیب، استحکام سطحی بیشتر می‌شود (۶۴، ۶۵). این دیدگاه پویا و چندمرحله‌ای از فرایند شکل‌گیری لایه، تصویر دقیق‌تری از رفتار چسبندگی پلی‌دوپامین ارائه می‌دهد و نشان می‌دهد که این پدیده تنها نتیجه‌ی واکنش‌های شیمیایی نیست، بلکه حاصل تعامل هم‌زمان فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی است. افزون بر این، بررسی‌ها نشان داده‌اند که افزودن یون‌های فلزی به لایه‌های پلی‌دوپامین می‌تواند به‌طور قابل توجهی چسبندگی بین پلیمر و زیرلایه‌های فلزی یا پلیمری را افزایش چندبرابری انرژی چسبندگی می‌شوند. همچنین، یون‌های Cu^{2+} در فرایند هم‌رسوبی باعث تغییر در ساختار شیمیایی پلی‌دوپامین می‌شوند که این امر بر استحکام پیوندهای بین‌سطحی می‌افزاید (۶۶). در مجموع، چسبندگی

¹ Dihydroxyphenylalanine

² Aggregation Dynamics

³ Aggregation-Induced Adhesion

عالی پلی دوپامین نتیجه‌ی هم‌افزایی میان پیوندهای شیمیایی، برهم‌کنش‌های فیزیکی و پدیده‌ی تجمع خودبه‌خودی است. این ساختار چندعاملی، منشا پایداری و عملکرد بالای پوشش‌های پلی دوپامینی در سامانه‌های زیستی، سطوح هوشمند و فناوری‌های نانو محسوب می‌شود.



شکل ۶: شماتیک مکانیسم چسبندگی پلی دوپامین (۶۴).

Figure 6: Schematic illustration of the adhesion mechanism of polydopamine (64).

۳-۳- واکنش پذیری شیمیایی و اصلاح سطح

به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی فعال، پلی دوپامین توانایی واکنش با طیف وسیعی از ترکیبات شیمیایی به‌ویژه مولکول‌های حاوی گروه‌های آمین (NH_2) و تیول (SH) را دارد (۶۷). در محیط‌های قلیایی، گروه‌های کاتکول موجود در پلی دوپامین به کوئینون اکسید می‌شوند و از طریق واکنش‌های شیف بیس و افزایش مایکل با ترکیبات نوکلئوفیل واکنش داده و پیوندهای پایداری ایجاد می‌کنند. این پیوندها موجب استحکام ساختاری و پایداری شیمیایی بالای پوشش‌های پلی دوپامینی می‌شوند که در بهبود عملکرد مواد در کاربردهای زیستی و صنعتی نقش مهمی دارد (۲۶). واکنش پذیری سطحی پلی دوپامین به نسبت میان گروه‌های کاتکول و کوئینون و شرایط اکسایش وابسته است. سطح این پلیمر معمولاً حاوی گونه‌های کوئینونی فعال است که می‌توانند با مولکول‌های نوکلئوفیل مانند آمین‌ها و تیول‌ها واکنش دهند و امکان اتصال خودبه‌خودی مولکول‌ها، پروتئین‌ها و پلیمرهای زیستی را بدون نیاز به عامل‌های پیونددهنده‌ی خارجی فراهم سازند. این برهم‌کنش‌ها عمدتاً از طریق واکنش‌های افزایشی مایکل و تشکیل پیوندهای شیف بیس انجام شده و به ایجاد لایه‌های ثانویه‌ی پایدار بر روی فیلم اولیه منجر می‌شوند. به‌طور کلی، اصلاح سطح پلی دوپامین شامل تشکیل یک لایه‌ی اولیه از طریق اکسیداسیون دوپامین و سپس واکنش گروه‌های فعال آن با ترکیبات زیستی یا سنتزی برای ایجاد پوشش‌های عملکردی جدید است (شکل ۷) (۶۸). واکنش پذیری شیمیایی پلی دوپامین علاوه بر ساختار داخلی، به ماهیت سطح زیرلایه نیز وابسته است. در مراحل اولیه‌ی رشد فیلم، ترکیب شیمیایی آن بسته به نوع زیرلایه (فلزی، اکسیدی یا پلیمری) متفاوت است. اما پس از رسیدن به ضخامت بحرانی، ساختار نهایی تقریباً مستقل از جنس زیرلایه می‌شود. این رفتار نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی سطح در مراحل آغازین، مسیرهای اکسایش و پلیمریزاسیون را هدایت می‌کنند (۶۹). در حضور یون‌های فلزی چندظرفیتی مانند Fe^{3+} ، Cu^{2+} و Co^{2+} ، گروه‌های کاتکولی پلی دوپامین با این یون‌ها پیوندهای کوآوردینانسی برقرار می‌کنند. این برهم‌کنش‌ها موجب پایداری شیمیایی بیشتر و تغییر انرژی سطحی فیلم می‌شوند. یون‌های فلزی در این حالت به‌عنوان مراکز اتصال عرضی‌دهنده عمل کرده و شبکه‌ای متراکم‌تر و مقاوم‌تر ایجاد می‌کنند. این ویژگی در طراحی پوشش‌های ضد خوردگی، غشاهای جداسازی و بسترهای زیستی اهمیت زیادی دارد (۷۰). در مجموع، می‌توان گفت واکنش پذیری شیمیایی بالای پلی دوپامین حاصل حضور هم‌زمان گروه‌های کاتکول، کوئینون، آمین و ایندول است که امکان برقراری پیوندهای کووالانسی و غیر کووالانسی را به‌صورت هم‌زمان فراهم

می‌کند. بنابراین، این پلیمر یک بستر چندکاره برای اصلاح سطح محسوب می‌شود و با تنظیم شرایط اکسایش، pH و افزودن یون‌های فلزی یا پلیمرهای عاملی می‌توان خواص آن را به‌صورت هدفمند کنترل کرد.

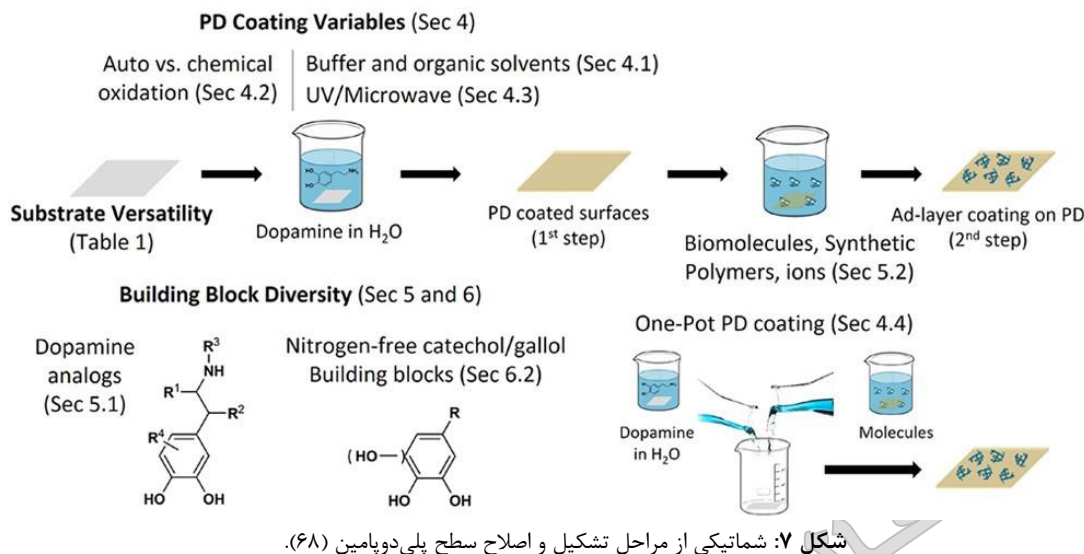


Figure 7: Schematic illustration of the formation and surface modification stages of polydopamine (68).

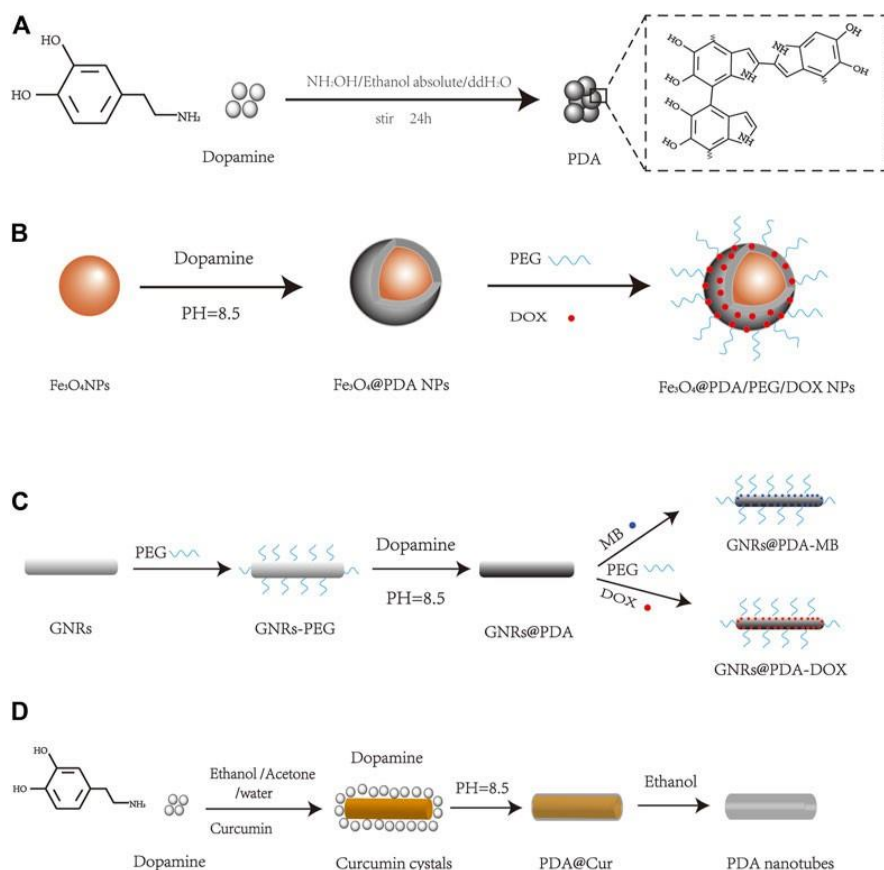
۳-۴- ویژگی‌های نوری و فوتوترمال

به‌دلیل جذب نوری گسترده، قابلیت تبدیل نور به گرما و زیست‌سازگاری بالا، پلی‌دوپامین به‌عنوان یک ماده‌ی چندمنظوره در تصویربرداری زیستی، درمان سرطان و طراحی نانومواد هوشمند شناخته می‌شود (۷۱). ساختار مشابه آن با ملانین طبیعی موجب می‌شود که این پلیمر بتواند طیف وسیعی از طول‌موج‌های نوری را جذب کرده و به گزینه‌ای مناسب برای محافظت نوری، تصویربرداری زیستی و اصلاحات مبتنی بر نور تبدیل شود. ساختار مولکولی پلی‌دوپامین امکان تبدیل نور مادون قرمز (NIR) به گرما را فراهم می‌کند، که در کاربردهای فوتوترمال و فوتودینامیک نقش کلیدی دارد (۷۱). علاوه بر جذب بالا، پلی‌دوپامین می‌تواند بدون آسیب به بافت‌های سالم در کاربردهای مبتنی بر نور مورد استفاده قرار گیرد. این پلیمر همچنین به‌عنوان یک نانوحامل دارویی موثر، امکان دارورسانی هدفمند را فراهم کرده و کارایی روش‌های مبتنی بر تابش را بهبود می‌بخشد (۷۲). ترکیب پلی‌دوپامین با نانوذرات فلزی و نیمه‌رسانا باعث افزایش قابل توجه توان جذب نور و بازده تبدیل فوتوترمال می‌شود. نانوساختارهای هیبریدی مانند PDA/Au و PDA/Fe₃O₄ به‌دلیل برهم‌کنش‌های π - π و نیروهای الکترواستاتیکی میان گروه‌های کاتکولی و فلز، انتقال انرژی الکترونی کارآمدتری دارند و می‌توانند با راندمان ۴۰ تا ۵۵ درصد تابش نور مادون قرمز را به گرما تبدیل کنند. این ساختارها علاوه بر افزایش بازده حرارتی، از پایداری نوری و زیست‌سازگاری بالاتری نسبت به نانوذرات فلزی خالص برخوردارند (۷۳). قابلیت اصلاح سطحی آسان پلی‌دوپامین، امکان اتصال مستقیم داروها، پپتیدها و رنگ‌های فلئورسانس را فراهم می‌کند و منجر به تشکیل سامانه‌های ترکیبی با عملکرد تشخیصی-درمانی می‌شود. در سامانه‌های چندلایه‌ی طراحی‌شده با لایه‌های نازک پلی‌دوپامین، تابش نور مادون قرمز باعث افزایش دمای موضعی تا حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد شده و آزادسازی کنترل‌شده‌ی دارو را فعال می‌کند. در این حالت، فرایند آزادسازی در زمان تابش فعال و در غیاب تابش متوقف می‌شود. لایه‌های پلی‌دوپامینی در چنین سامانه‌هایی پایداری نوری و حرارتی بالایی از خود نشان می‌دهند و حتی پس از چندین چرخه‌ی تابش متوالی، افت عملکردی مشاهده نمی‌شود (۷۴).

در مجموع، پلی‌دوپامین هم به‌عنوان جاذب نوری کارآمد و هم ماده‌ای فوتوترمال پایدار و زیست‌سازگار عمل کند. این ویژگی‌ها، همراه با زیست‌تجزیه‌پذیری و غیرسمی بودن، آن را به بستری موثر برای طراحی سامانه‌های نوری، دارورسانی هدفمند و پوشش‌های محافظ نوری در کاربردهای زیست‌پزشکی تبدیل کرده است (۷۳، ۷۴). فرایند ساخت نانوساختارهای مختلف پلی‌دوپامین و ترکیبات هیبریدی آن که در کاربردهای فوتوترمال و دارورسانی هدفمند به کار می‌روند، در (شکل ۸) نمایش داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، پلی‌دوپامین می‌تواند به‌صورت نانوذرات کروی، پوشش‌دهی بر نانوذرات فلزی، نانومیلها یا نانولوله‌ها تشکیل شود و بستری مناسب برای بارگذاری و آزادسازی کنترل‌شده‌ی دارو فراهم آورد (۷۳-۷۸).

¹ Peptides

² Theranostic



شکل ۸: شماتیکی از مسیرهای مختلف سنتز نانوساختارهای پلی دوپامین و کاربرد آن‌ها در سامانه‌های نانویی فوتوترمال (۷۳).

Figure 8: Schematic illustration of various synthesis routes of polydopamine nanostructures and their applications in photothermal nanoplateforms (73).

۳-۶- استحکام مکانیکی و پایداری محیطی

پلی دوپامین نقش موثری در افزایش استحکام مکانیکی و بهبود پایداری پوشش‌های آلی و معدنی دارد. این ماده به‌عنوان یک لایه‌ی چسباننده‌ی زیست‌الهام‌گرفته، قادر است نیروهای برشی و کششی را میان زیرلایه و پوشش منتقل کرده و از جداسازی یا ترک‌خوردگی در محیط‌های تنشی جلوگیری کند. چنین ویژگی‌هایی موجب شده است که پلی دوپامین به یکی از گزینه‌های اصلی برای تقویت پوشش‌های پلیمری، نانومواد و الیاف مهندسی تبدیل شود. افزون بر این، در محیط‌های آبی و زیستی نیز پایداری مکانیکی قابل توجهی از خود نشان می‌دهد (۷۹). بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که استفاده از لایه‌ی زیرین پلی دوپامین در پوشش‌های گرافیتی، مقاومت به خراش را در فشارهای تماسی بیش از ۱/۶ گیگاپاسکال افزایش می‌دهد، بدون آن‌که جداسازی پوشش مشاهده شود. این بهبود به ایجاد پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های π - π میان پلی دوپامین و صفحات گرافیت نسبت داده می‌شود که منجر به تراکم ساختاری بیشتر، کاهش تخلخل سطحی و افزایش مقاومت به سایش می‌گردد (۸۰).

در حوزه‌ی مهندسی بافت، پوشش اسکفدهای^۱ متخلخل تیتانیومی (Ti6Al4V) با پلی دوپامین منجر به افزایش مدول یانگ تا حدود ۱۱/۲ گیگاپاسکال و جلوگیری از پدیده‌ی پوشش تنش‌شد. تحلیل‌های عددی نیز نشان دادند که لایه‌ی پلی دوپامین تنش را به‌صورت یکنواخت‌تر در سطح اسکفد توزیع می‌کند و در نتیجه، پایداری مکانیکی و زیستی در مراحل اولیه‌ی ترمیم استخوان بهبود می‌یابد (۸۱). این یافته‌ها نقش تقویت‌کنندگی مکانیکی پلی دوپامین را به‌ویژه در سطوح متخلخل فلزی تایید می‌کند. از نظر پایداری محیطی، لایه‌های پلی دوپامینی در برابر تابش نور فرابنفش و رطوبت، به‌مرور دچار تخریب اکسیداتیو می‌شوند. طی چند هفته نگهداری در معرض نور طبیعی، کاهش ۴۰ تا ۶۰ درصدی در فعالیت احیایی و مقدار نیتروژن سطحی گزارش شده است که ناشی از شکست پیوندهای C-N و تبدیل گروه‌های کاتکول به کوئینون می‌باشد. با این حال، لایه‌های تشکیل‌شده بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و پلی‌کربناتی^۲ پایداری بالاتری نسبت به سطوح سلولزی نشان داده‌اند که بیانگر تاثیر نوع زیرلایه و میزان پیوند کووالانسی در پایداری شیمیایی پلی دوپامین است (۹). در مجموع، استحکام مکانیکی و پایداری محیطی پلی دوپامین به عواملی چون ساختار داخلی، ضخامت فیلم و نوع زیرلایه بستگی دارد. تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی، برهم‌کنش‌های π - π و کمپلکس‌شدن با یون‌های فلزی مانند Ca^{2+} و Fe^{3+} از مهم‌ترین دلایل افزایش پایداری حرارتی و مکانیکی آن محسوب

¹ Scaffold

² Stress shielding

³ Polycarbonate

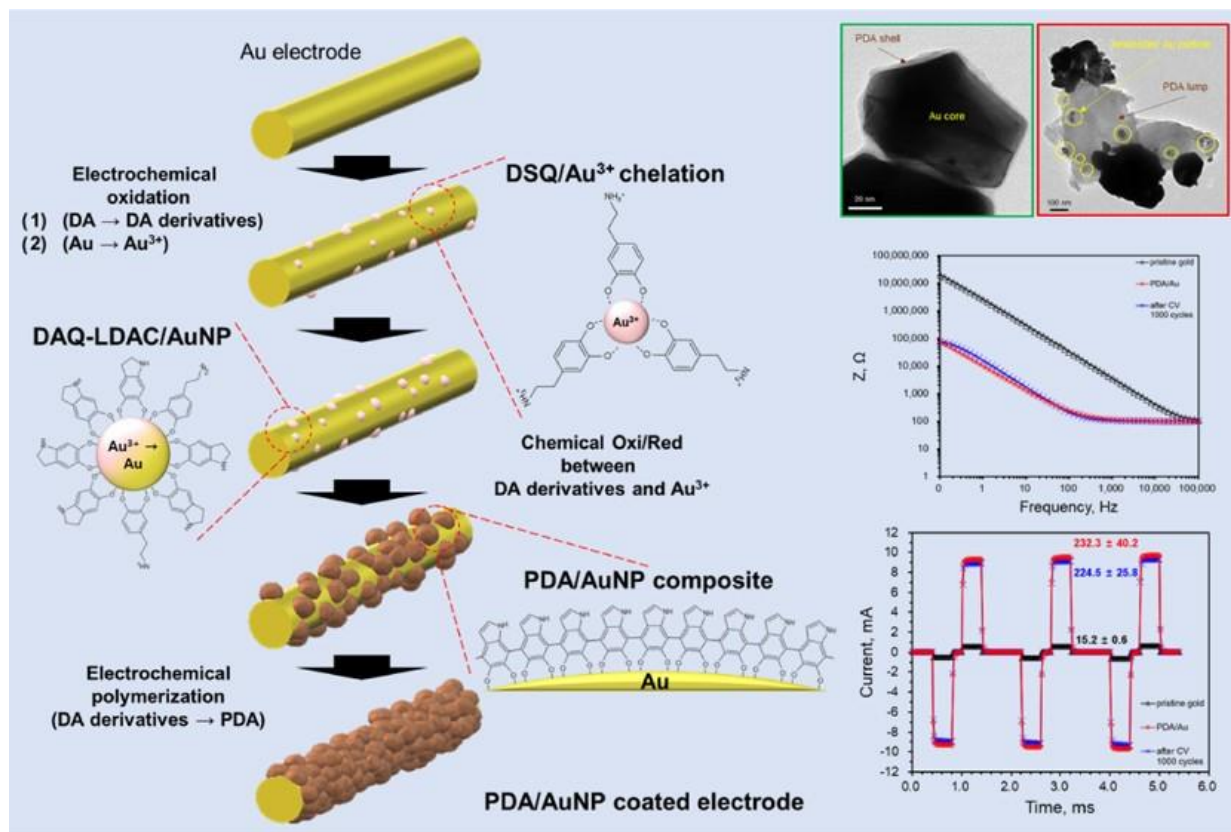
می‌شوند. با این حال، برای کاربردهای بلندمدت در محیط‌های بیرونی، استفاده از پوشش‌های محافظ ثانویه یا افزودنی‌های ضد نور فرابنفش، برای جلوگیری از تخریب اکسیداتیو توصیه می‌شود. در نتیجه، پلی‌دوپامین را می‌توان به‌عنوان ماده‌ای پایدار، زیست‌سازگار و مقاوم در برابر تنش‌های مکانیکی و محیطی در پوشش‌های ضد خوردگی و ایمپلنت‌های زیستی به‌کار گرفت (۹، ۸۱-۷۹).

۳-۵- رسانایی الکتریکی و ویژگی‌های الکترونی

به‌دلیل ساختار آروماتیک و وجود سیستم‌های π -الکترونی، پلی‌دوپامین دارای خواص نیمه‌رسانایی است. رسانایی این ماده به شرایط محیطی، از جمله دما و رطوبت، وابسته است، که در رطوبت پایین رسانایی کمی دارد، اما با افزایش رطوبت تا صد درصد، به‌دلیل جذب آب و افزایش حرکت حامل‌های بار، رسانایی آن به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. افزون بر رسانایی الکترونی، پلی‌دوپامین قابلیت رسانایی یونی نیز دارد که ناشی از تشکیل رادیکال‌های آزاد و یون‌های هیدرونیوم در ساختار آن است. این رفتار ترکیبی یونی-الکترونی، ویژگی متمایز پلی‌دوپامین در مقایسه با سایر پلیمرهای زیستی محسوب می‌شود (۶۳، ۸۲). پلی‌دوپامین قادر است ویژگی‌های الکترونی خود را در حین پلیمریزاسیون و از طریق تغییر نوع زیرلایه یا شرایط رسوب‌دهی تنظیم کند. قابلیت‌هایی که آن را به بستری انعطاف‌پذیر برای کاربردهای بیوالکترونیکی و حسگرهای زیستی تبدیل می‌کند. در شرایط بهینه، رسوب الکتروشیمیایی پلی‌دوپامین بر روی الکترودهای فلزی مانند طلا، لایه‌هایی با رسانایی هیبریدی الکترونی-یونی ایجاد می‌کند که موجب کاهش امپدانس سطحی و افزایش ظرفیت ذخیره‌ی بار تا بیش از ۳۰ برابر می‌شود. همان‌طور که در (شکل ۹) نشان داده شده است، این رفتار ناشی از اکسیداسیون هم‌زمان دوپامین و سطح طلا و تشکیل کمپلکس است که مسیر انتقال بار را در کامپوزیت رسانا تقویت می‌کند. در نتیجه، این لایه‌ها پایداری الکتروشیمیایی بالایی از خود نشان داده و حتی پس از صدها چرخه‌ی ولتاژ، افت اندکی در ظرفیت ذخیره‌ی بار مشاهده می‌شود (۸۳).

در مطالعات بعدی، رشد الکتروشیمیایی پلی‌دوپامین به‌صورت مکانیزم ECECE (انتقال الکترون-واکنش شیمیایی-انتقال الکترون) توصیف شده است. روش‌هایی مانند ولتاژمتری چرخه‌ای و رسوب‌دهی پالسی امکان کنترل دقیق ضخامت و مورفولوژی لایه‌ها را فراهم کرده و نسبت به خودپلیمریزاسیون شیمیایی، رسانایی بالاتری ایجاد می‌کنند. داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که فیلم‌های نازک‌تر و متخلخل دارای مقاومت انتقال بار کمتر بوده، در حالی که افزایش ضخامت لایه به کاهش رسانایی منجر می‌شود؛ ویژگی‌ای که پلی‌دوپامین را برای کاربردهای حسگری و سامانه‌های رسانای پوشیدنی مناسب می‌سازد (۸۴). ترکیب پلی‌دوپامین با پلیمرهای رسانا نظیر پلی (۳،۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PEDOT) موجب افزایش ظرفیت شارژ و افزایش محدوده‌ی تزریق بار در الکترودهای زیستی شده است. این لایه‌های دوگانه‌ی PEDOT:PDA در مقایسه با پوشش‌های متداول PEDOT:PSS، امپدانس سطحی پایین‌تر و پایداری الکتروشیمیایی بیشتر به زیرلایه نشان می‌دهند (۸۵).

در مجموع، ساختار آمورف و آروماتیک پلی‌دوپامین امکان رسانایی دوگانه‌ی الکترونی و یونی را فراهم می‌کند که می‌تواند بسته به شرایط سنتز و نوع زیرلایه تنظیم شود. با کنترل روش رسوب‌دهی، افزودن نانوذرات رسانا و اصلاح شیمیایی، رسانایی پلی‌دوپامین قابل تغییر است. این قابلیت، همراه با زیست‌سازگاری و پایداری شیمیایی بالا، پلی‌دوپامین را به یکی از بسترهای کلیدی برای توسعه‌ی الکترودهای زیستی، حسگرهای الکتروشیمیایی و دستگاه‌های زیست‌الهام‌گرفته تبدیل کرده است.



شکل ۹: شماتیک از مکانیزم تشکیل کامپوزیت رسانای پلی دوپامین/نانوذرات طلا بر روی الکترود طلا از طریق پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی مستقیم (۸۳).

Figure 9: Schematic illustration of the formation mechanism of the conductive PDA/AuNP composite on a Au electrode via direct electrochemical polymerization (83).

۷-۳- زیست سازگاری و تجزیه پذیری

زیست سازگاری از مهم ترین معیارها در ارزیابی مواد مورد استفاده در کاربردهای زیست پزشکی است. از آن جا که پلی دوپامین یکی از مشتقات ساختاری ملانین طبیعی در بدن انسان است، انتظار می رود که زیست سازگاری بالایی داشته و خطر واکنش های ناخواسته یا عوارض جانبی را به حداقل برساند. نتایج پژوهش های مختلف نشان داده اند که پوشش دهی سطوح با پلی دوپامین نه تنها فاقد اثرات سمی است، بلکه چسبندگی و تکثیر سلولی را نیز بهبود می بخشد. این اثر، مستقل از نوع زیرلایه مشاهده شده و بیانگر سازگاری بالای پلی دوپامین با محیط های زیستی و تاثیر مثبت آن بر رفتار سلولی است (۶۳، ۸۶). پوشش های نازک پلی دوپامینی بر روی مواد زیستی، بدون ایجاد پاسخ های ایمنی یا التهابی قابل توجه عمل می کنند. مطالعات نشان داده اند که این لایه ها موجب گسترش و تمایز سلول های بنیادی مزانشیمی^۱ (MSCs) و سلول های اندوتلیال^۲ در محیط های کشت سلولی شده و در مدل های حیوانی نیز با کاهش التهاب موضعی، روند ترمیم بافت را تسریع می کنند. همان طور که در (شکل ۱۰) مشاهده می شود، پوشش دهی داربست های آب گریز با لایه ی پلی دوپامین موجب ایجاد گروه های آمینی و هیدروکسیلی در سطح می شود و آن را به بستری آبدوست و زیست سازگار تبدیل می کند و رشد سلولی را در بافت های مختلف از جمله استخوان، غضروف، تاندون و سلول های عصبی افزایش می دهد (۸۷). پوشش های پلی دوپامینی بر روی پلیمرها، فلزات و بیوسرامیک ها علاوه بر بهبود زیست سازگاری، به ارتقای یکپارچگی ایمپلنت و افزایش فعالیت استخوان سازی کمک می کنند. نانوذرات و کامپوزیت های پلی دوپامین نیز موجب افزایش رشد سلول های استخوانی، کاهش التهاب موضعی و تسریع استخوان سازی در اطراف ایمپلنت شده اند. علاوه بر این، خاصیت آنتی اکسیدانی و توانایی حذف گونه های فعال اکسیژن (ROS) در پلی دوپامین نقش مهمی در کاهش استرس اکسیداتیو سلولی دارد (۸۸).

از نظر سمیت، نتایج مطالعات نشان داده اند که نانوذرات پلی دوپامین در غلظت های پایین تا متوسط هیچ گونه سمیت حاد یا آسیب بافتی در اندام های حیاتی نظیر کبد، طحال و کلیه ایجاد نمی کنند و تنها در دوزهای بالا، اثرات وابسته به غلظت مشاهده می شود. از منظر پایداری شیمیایی، پلی دوپامین در محیط های قلیایی قوی (pH بالاتر از ۱۱) به تدریج تجزیه می شود و در pH حدود ۱۳ به طور کامل به مونومرها و

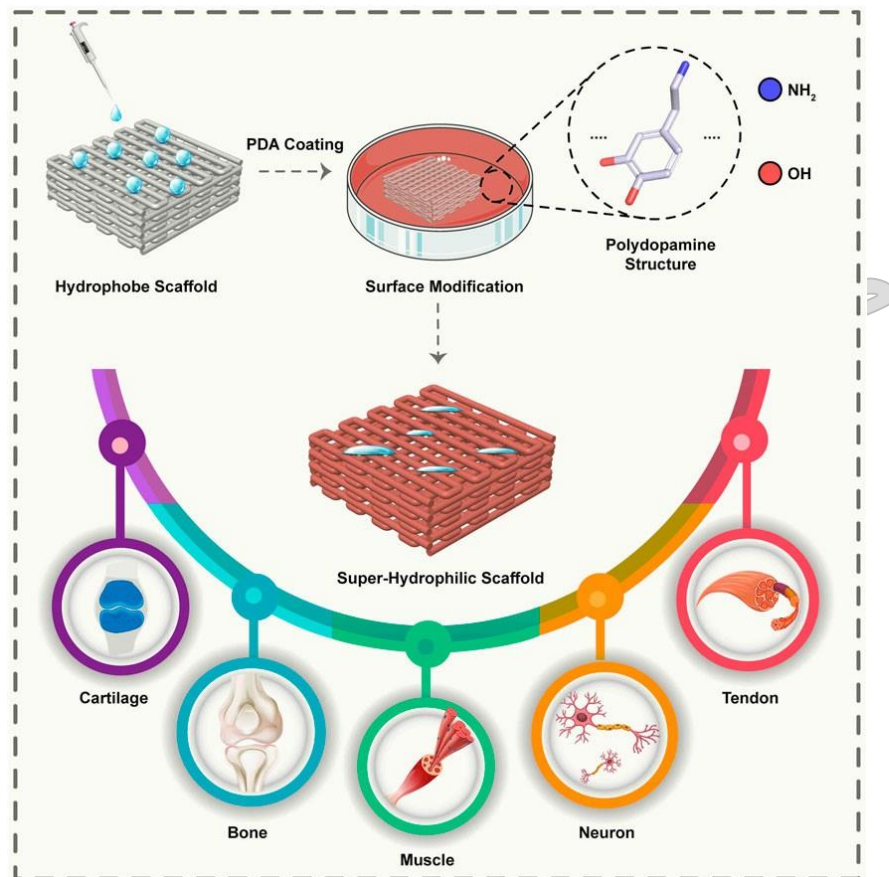
^۱ Mesenchymal stem cells

^۲ Endothelial cells

^۳ Osteogenic

الیگومرهای محلول تبدیل می‌گردد، در حالی که در شرایط فیزیولوژیکی خنثی ساختار خود را حفظ می‌کند. این رفتار نشان می‌دهد که پلی‌دوپامین می‌تواند در بدن بدون تخریب سریع عمل کرده و در عین حال، در محیط‌های اسیدی‌تر مانند لیزوزوم‌ها به آرامی تجزیه شود که برای دارورسانی و کاشت‌های زیستی اهمیت ویژه دارد (۵۴).

در مجموع، پلی‌دوپامین به دلیل زیست‌سازگاری ذاتی، خاصیت آنتی‌اکسیدانی و تجزیه‌پذیری کنترل‌شده، یکی از مناسب‌ترین پوشش‌ها برای کاربردهایی مانند مهندسی بافت، ایمپلنت‌های استخوانی، دارورسانی هدفمند و سامانه‌های ضدباکتری به‌شمار می‌رود. با این حال، انجام مطالعات بلندمدت برای بررسی مسیرهای متابولیکی و محصولات نهایی تجزیه‌ی آن در بدن، برای تایید کامل ایمنی بالینی این ماده ضروری است.



شکل ۱۰: شماتیک یک سطح اصلاح‌شده با پلی‌دوپامین به یک سطح فوق‌العاده آب‌دوست می‌شود و چسبندگی سلول‌ها به سطح را امکان‌پذیر می‌سازد (۸۷).

Figure 10: Schematic representation of a surface modified with PDA leads to a super hydrophilic surface and enables the adhesion of cells to the surface (87).

۴- کاربردهای پلی‌دوپامین

به دلیل توانایی چسبیدن به انواع سطوح و داشتن گروه‌های فعال شیمیایی، پلی‌دوپامین در زمینه‌های مختلف علمی و صنعتی کاربرد گسترده‌ای دارد. از این ماده به عنوان یک پوشش نازک و زیست‌سازگار برای اصلاح سطح مواد زیستی و بهبود سازگاری ایمپلنت‌ها استفاده می‌شود. همچنین به دلیل داشتن خاصیت ضدباکتری و ضدبایوفیلیم، در ساخت پوشش‌های محافظ برای تجهیزات پزشکی به کار می‌رود. پلی‌دوپامین می‌تواند به عنوان لایه‌ای محافظ در برابر خوردگی فلزات عمل کند، در حسگرهای زیستی برای تثبیت آنزیم‌ها یا نانوذرات به کار رود و در سامانه‌های دارورسانی یا مواد هوشمند به عنوان عامل پیونددهنده یا پاسخ‌دهنده به محیط مورد استفاده قرار گیرد.

۴-۱- پوشش‌های ضدباکتری و ضدبایوفیلیم

پلی‌دوپامین به عنوان یکی از مهم‌ترین پلیمرهای الهام‌گرفته از طبیعت، امروزه به شکل گسترده‌ای در ساخت پوشش‌های ضدباکتری و ضدبایوفیلیم استفاده می‌شود (۳). این پلیمر دارای گروه‌های فعالی مانند کاتکول و آمین است که باعث می‌شوند به راحتی به سطوح مختلف

مقاله پذیرفته شده

بجسبد و در عین حال بتواند مواد فعال ضدباکتریایی را به سطح متصل کند. پلی دوپامین با تغییر ویژگی های سطحی مواد مانند بار الکتریکی، زبری و آب دوستی، مانع از چسبیدن اولیه ی باکتری ها می شود و از تشکیل بیوفیلم جلوگیری می کند (۸۹).

پوشش های مبتنی بر پلی دوپامین در ترکیب با مواد زیست فعال، عملکرد ضدباکتری موثری از خود نشان می دهند. به گونه ای که اتصال کووالانسی پتیدهای ضدباکتریایی به سطح پلی دوپامین می تواند چسبندگی باکتری ها را بیش از ۹۰ درصد کاهش داده و ساختار بیوفیلم را تخریب کند. این لایه ها در شرایط فیزیولوژیک پایدار بوده و زیست سازگاری مناسبی از خود نشان می دهند، که حاصل هم افزایی چسبندگی پلی دوپامین و فعالیت زیست مواد متصل شده است (۲). استفاده از پلی دوپامین به عنوان بستر تثبیت آنزیم های ضدباکتری نیز موثر بوده است. اتصال کووالانسی آنزیم هایی مانند لیزوستافین^۱ بر روی لایه های پلی دوپامینی موجب حفظ فعالیت آنزیمی و ماندگاری عملکرد ضدباکتری پس از شست و شوهای مکرر می شود، در حالی که آنزیم های بدون این بستر به سرعت از سطح جدا می شوند. این نتایج نشان دهنده ی توانایی بالای پلی دوپامین در ایجاد پیوند پایدار میان آنزیم و سطح است (۹۰). پوشش های ترکیبی پلی دوپامین با پلیمرهای زیست سازگار نیز عملکرد پایداری در جلوگیری از رشد باکتری ها دارند. لایه های ساخته شده از پلی دوپامین و پلی (N-وینیل-کاپرولاکتام)^۲ با حفظ آب دوستی و پایداری طولانی مدت، تا ۲۸ روز از رشد باکتری های اشرشیا کلی^۳ و استافیلوکوکوس اورئوس^۴ جلوگیری کردند. افزودن نانوذرات نقره به این ساختارها خاصیت ضدباکتریایی را تقویت کرده و موجب حفظ عملکرد پس از استریلیزاسیون^۵ شد (۵). چنین ساختارهایی می توانند برای پوشش وسایل پزشکی در طولانی مدت، مانند ایمپلنت ها، بسیار موثر باشند که برای ایجاد لایه های ضدبیوفیلم استفاده شوند که در آن پلی دوپامین با پلیمرهای زیست سازگار مونتاژ فوق مولکولی تشکیل داده و مانع رشد طولانی مدت باکتری ها شده است. این پوشش ها حتی پس از چند هفته همچنان از تشکیل کلونی باکتریایی جلوگیری کردند (۵). همچنین، پوشش های ضدباکتری با استفاده از پلی دوپامین در ترکیب با نانوذرات نقره و پلیمرهای کاتیونی توسعه داده شد. این پوشش ها قابلیت کاهش رشد باکتری ها و ماندگاری طولانی مدت عملکرد ضدباکتریایی را نشان دادند. استفاده از نانوذرات نقره به عنوان عامل ضدباکتریایی موجب تقویت اثربخشی این پوشش ها شد (۹۱).

در حوزه ی رهایش کنترل شده، بارگذاری فلزات یا داروها بر روی لایه های پلی دوپامینی نیز کارایی بالایی نشان داده است. بررسی ها نشان داده اند که بارگذاری دارو در هنگام تشکیل لایه، موجب آزادسازی آهسته تر و پایدارتر می شود، در حالی که بارگذاری پس از تشکیل لایه، آزادسازی سریع اما کوتاه مدت دارد. هر دو روش در مهار رشد باکتری ها موثر بوده اند، اما نمونه ی دارای رهایش آهسته تر، دوام و زیست سازگاری بهتری نشان داده است (۹۲). در نمونه ای دیگر، نانوذرات $Fe_3O_4@PDA$ بارگذاری شده با داروی مینوسایکلین^۶ برای حذف بیوفیلم در کانال های ریشه ی دندان به کار گرفته شدند. میدان مغناطیسی خارجی موجب نفوذ عمیق تر این نانوذرات در بیوفیلم و تخریب کامل لایه های داخلی شد. آزمون های زیستی نشان دادند که این سامانه برای سلول های بدن بی خطر است (۹۳). مرور انجام شده بر پژوهش های مختلف نشان می دهد که تمام این راهکارها در چارچوبی واحد قابل مشاهده هستند (شکل ۱۱). در این مدل، پلی دوپامین به عنوان یک پلتفرم چندمنظوره عمل می کند که می تواند هم به عنوان لایه ی چسبنده برای تثبیت عوامل ضدباکتریایی و هم به عنوان نانوحامل در درمان های ترکیبی به کار رود. جذب نور در محدوده ی مادون قرمز (حدود ۸۰۸ نانومتر) امکان استفاده از آن در درمان های فوتوترمال را فراهم می کند، به طوری که تبدیل انرژی نوری به گرما موجب تخریب بیوفیلم ها می شود. علاوه بر آن، گروه های کاتکولی و آمینی با تولید گونه های فعال اکسیژن (ROS)، غشای سلولی باکتری ها را تخریب کرده و اثر ضدباکتری مستقیم ایجاد می کنند. همچنین، پلی دوپامین قادر است رهایش داروها را به صورت وابسته به pH کنترل شده انجام دهد (۸۹).

در مجموع، پلی دوپامین با فراهم آوردن سطحی چسبنده، واکنش پذیر و زیست سازگار، زمینه ی طراحی پوشش های ضدباکتری و ضدبیوفیلم پایدار را فراهم کرده است. این پوشش ها نه تنها از چسبیدن اولیه ی باکتری ها جلوگیری می کنند، بلکه با امکان ترکیب با فلزات، پتیدها و داروها، عملکرد ضد عفونی کننده ی طولانی مدت و هوشمند ارائه داده و مسیر تازه ای برای توسعه ی مواد زیست پزشکی و صنعتی ایمن تر هستند (۲، ۵، ۸۹، ۹۰، ۹۲، ۹۳).

^۱Lysostaphin

^۲Poly-N-Vinylcaprolactam

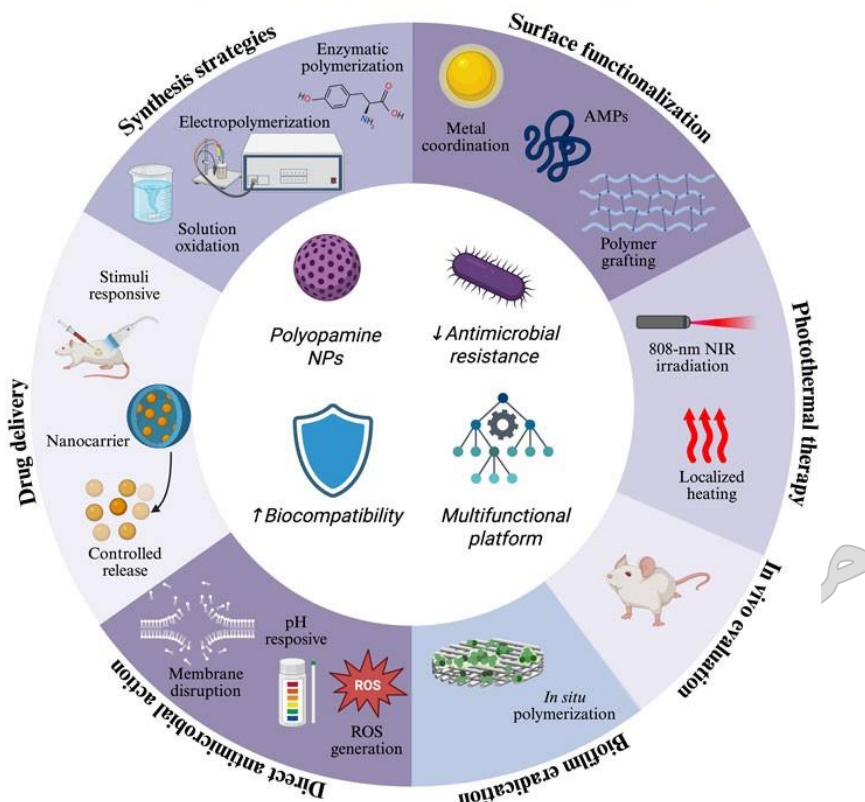
^۳Escherichia coli

^۴Staphylococcus aureus

^۵Sterilization

^۶Minocycline

PDA Nanoparticles: A Multifunctional Platform Against AMR



شکل ۱۱: نانوذرات پلی دوپامینی؛ پلتفرمی چندمنظوره در مقابله با مقاومت آنتی میکروبی (۸۹).

Figure 11: Polydopamine nanoparticles: a multifunctional platform against antimicrobial resistance (89).

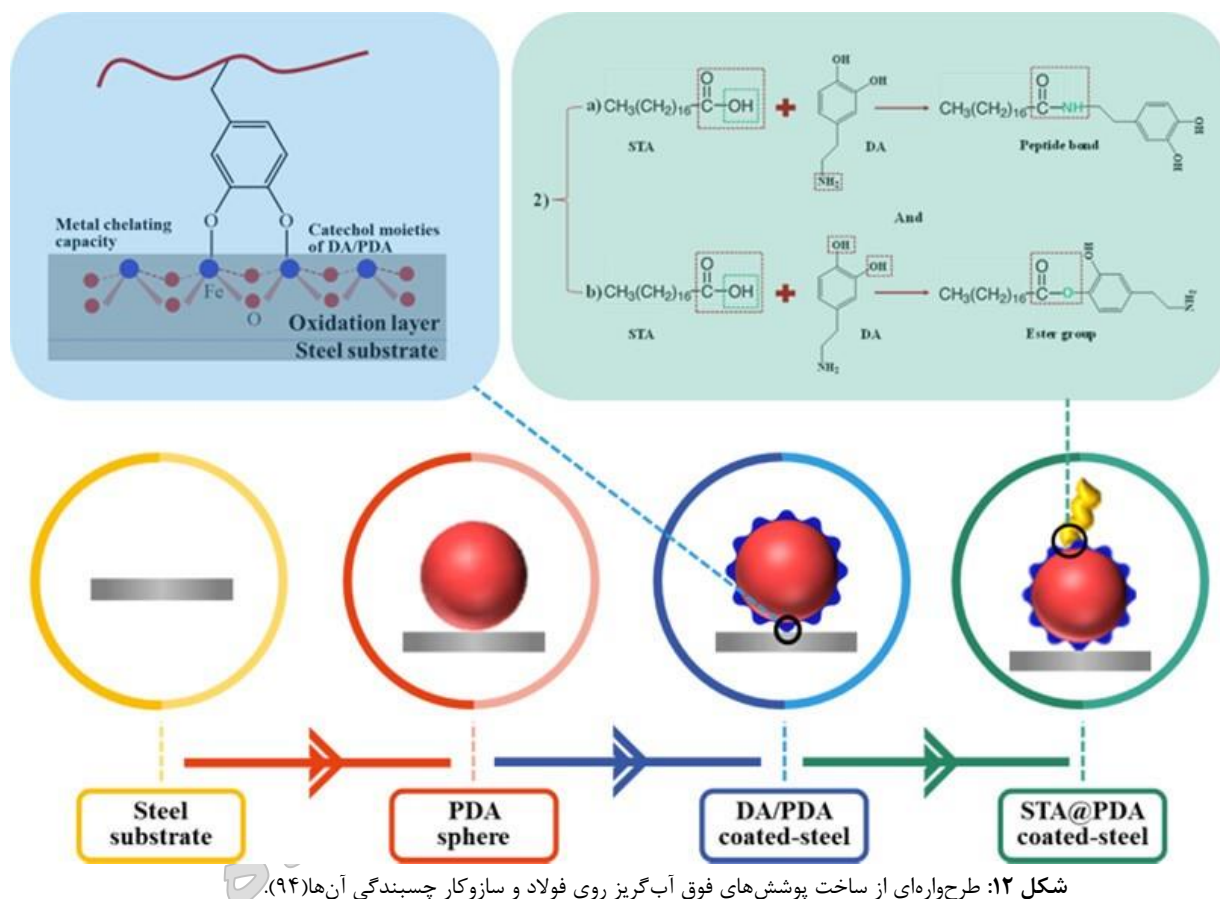
۲-۴- پوشش های هوشمند و خودتمیزشونده

در سال های اخیر، پلی دوپامین به دلیل قابلیت اصلاح شیمی سطح، به ماده ای موثر در ساخت پوشش های هوشمند و خودتمیزشونده تبدیل شده است. حضور گروه های فعال کاتکول و آمین امکان رسوب یکنواخت آن را بر روی طیف وسیعی از سطوح فراهم کرده و استفاده از آن را به عنوان لایه ای بین سطحی برای ایجاد سطوح فوق آب گریز یا فوق آب دوست ممکن ساخته است. در نتیجه، پلی دوپامین نقش مهمی در طراحی سطوحی با عملکردهایی نظیر خودتمیزشوندگی، ضدیخ زدگی، مقاومت در برابر آلودگی و جداسازی نفت از آب ایفا می کند (۵۴). در یکی از پژوهش ها، پوششی بر پایه ی پلی دوپامین طراحی شد که خاصیت فوق آب گریزی قابل توجهی داشت. همان طور که در (شکل ۱۲) نشان داده شده است، در این سامانه پلی دوپامین با اتصال گروه های کاتکولی خود به لایه ی اکسیدی فولاد، بستر چسبنده ای ایجاد کرده و سپس با اصلاح شیمی سطح به وسیله ی اسیدهای آلی، سطحی زبر با انرژی سطحی پایین به دست می آورد. در این حالت زاویه ی تماس آب حدود ۱۶۳ درجه و زاویه ی لغزش کمتر از ۵ درجه بوده که نشان دهنده ی خاصیت فوق آب گریزی پوشش است. افزون بر آن، این پوشش در برابر سایش مکانیکی، چرخه های یخ بندان و تابش فرابنفش پایداری خود را حفظ کرده و در آزمون های خودتمیزشوندگی قادر به حذف کامل ذرات گردوغبار بدون باقی ماندن لکه بوده است (۹۴). در مقابل، از طریق تغییر شرایط ساخت و اعمال لایه های نازک پلی دوپامین بر روی پلیمرها، سطوحی فوق آب دوست نیز ایجاد شده اند. در این روش، ایجاد ساختار نانومخروطی و رسوب دهی سریع پلی دوپامین در کمتر از ده ثانیه، زاویه ی تماس آب را به کمتر از ۱۰ درجه رسانده است. این پوشش ها حتی پس از چندین بار شست و شو و تماس با روغن، خاصیت آب دوستی خود را حفظ کرده اند، که بیانگر پایداری بالا و امکان تولید صنعتی آن ها است (۹۵).

ترکیب پلی دوپامین با نانوذرات سیلیکا نیز برای محافظت از بتن های دریایی به کار رفته است. پوشش های حاصل پس از اصلاح با ترکیبات فلئورینه، زاویه ی تماس بیش از ۱۵۵ درجه نشان داده و موجب کاهش بیش از ۷۰ درصدی نفوذ آب و خوردگی میلگرد شده اند. این سطوح حتی پس از قرارگیری در شرایط محیطی سخت مانند چرخه های یخ بندان، تابش نور فرابنفش و محیط های قلیایی، خاصیت ضد آب و خودتمیزشوندگی خود را حفظ کردند (۹۶). در حوزه ی منسوجات نیز، استفاده از پلی دوپامین موجب ایجاد زبری سطحی و پیوند قوی با الیاف طبیعی و مصنوعی شده و امکان ساخت پارچه های سوپر آب گریز و سوپر آب دوست را فراهم آورده است. این منسوجات قابلیت استفاده در جداسازی نفت از آب، پوشاک ضد آب و فیلترهای صنعتی را دارند و عملکرد خود را حتی پس از چندین چرخه ی شست و شو حفظ می کنند، که نشان دهنده ی پایداری بالای پوشش های پلی دوپامینی است (۹۷). بررسی های ساختاری نشان می دهد پلی دوپامین با تشکیل خودبه خودی در محیط های قلیایی، به عنوان لایه ی چسبنده ی عمومی بر گستره ی وسیعی از زیرلایه ها عمل می کند که همراه با امکان عامل دار شدن ثانویه با گروه های تیول و آمین، زمینه ی مهندسی سطوح هوشمند از جمله پوشش های خودتمیزشونده، ضد خوردگی و

تغییر رنگ دهنده را فراهم می آورد. افزون بر این، پلی دوپامین نه تنها به عنوان پوشش مستقل، بلکه به عنوان بستر توسعه‌ی سامانه‌های ترکیبی با گرافن، TiO_2 و ZnO نیز کاربرد دارد (۵۴).

در مجموع، نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که پلی دوپامین یک ماده‌ی کلیدی در توسعه‌ی پوشش‌های هوشمند و دوست‌دار محیط‌زیست به شمار می‌رود. این پلیمر می‌تواند با ایجاد اتصال قوی بین زیرلایه و عامل‌های فعال سطحی، ضمن افزایش دوام، مقاومت در برابر رطوبت، آلودگی و یخ‌زدگی را فراهم کند. پوشش‌های مبتنی بر پلی دوپامین در عین ساده بودن روش ساخت، عملکردی چندمنظوره دارند و می‌توانند در صنایع رنگ، نساجی، ساختمان و تجهیزات دریایی کاربرد گسترده‌ای پیدا کنند.



شکل ۱۲: طرح‌واره‌ای از ساخت پوشش‌های فوق آب‌گریز روی فولاد و سازوکار چسبندگی آن‌ها (۹۴).

Figure 12: Schematic representation of the fabrication of superhydrophobic coatings on steel and their adhesion mechanism (94).

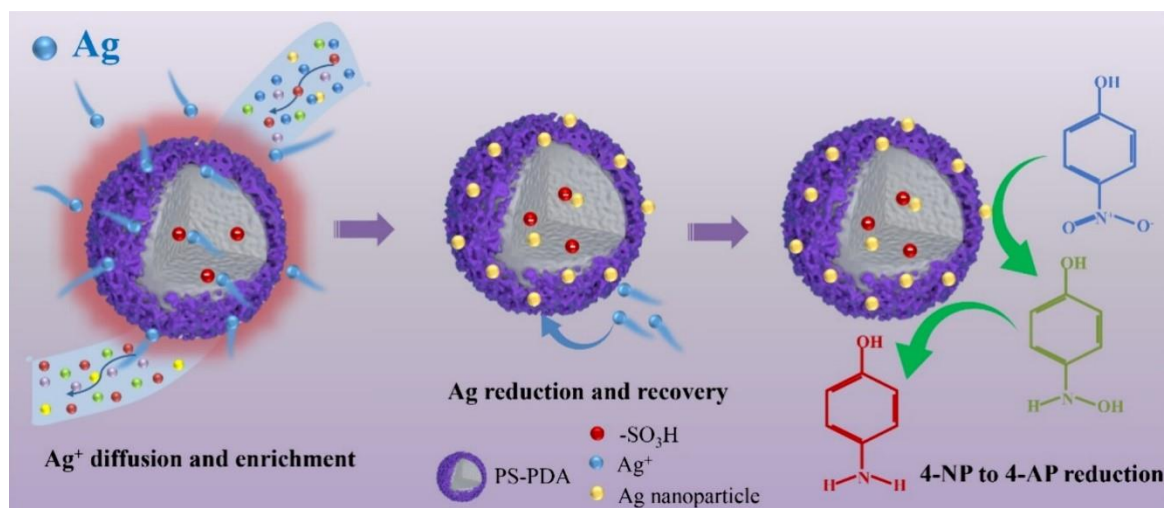
۳-۴- تصفیه آب و حذف آلاینده‌ها

یکی از مهم‌ترین کاربردهای اخیر پلی دوپامین، استفاده از آن در حذف آلاینده‌های آبی مانند فلزات سنگین و رنگ‌های آلی است. حضور گروه‌های عاملی کاتکول و آمین در ساختار این پلیمر موجب می‌شود تا بتواند با یون‌های فلزی و ترکیبات آلی از طریق پیوندهای شیمیایی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی واکنش دهد. در نتیجه، پلی دوپامین به‌طور هم‌زمان نقش جاذب فعال، کاهنده‌ی درجا و پوشش‌دهنده‌ی چسبنده را ایفا کرده و سطوح ارزان‌قیمت را به جاذب‌هایی کارآمد برای تصفیه‌ی آب تبدیل می‌کند (۹۸).

در یکی از مطالعات، ذرات پلی استایرن با لایه‌ای از پلی دوپامین (PS-PDA) پوشش داده شدند تا یون‌های نقره از پساب حذف شوند. در این سامانه، گروه‌های سولفونات موجود در پلی استایرن، یون‌های نقره را جذب کرده و پلی دوپامین با خاصیت کاهندگی خود، آن‌ها را به نانوذرات نقره‌ی فلزی تبدیل کرد. نقره‌ی بازیافتی حاصل در واکنش کاتالیزوری کاهش ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول توسط NaBH_4 مورد استفاده مجدد قرار گرفت (شکل ۱۳). این فرایند نمونه‌ای از نقش دوگانه‌ی پلی دوپامین در حذف و بازیافت هم‌زمان فلزات ارزشمند از پساب‌های صنعتی است (۹۹).

^۱4-Nitrophenol

^۲4-Aminophenol



شکل ۱۳: مکانیزم عملکرد بستر پلی دوپامین-پلی استایرن در حذف و بازیافت یون نقره از پساب (۹۹).

Figure 13: Mechanism of action of the PDA-PS platform in the removal and recovery of Ag ions from wastewater (99).

در مطالعه‌ای دیگر، لایه‌نشانی پلی‌دوپامین بر روی لیگنین^۱ طبیعی موجب افزایش چشمگیر ظرفیت جذب و واکنش‌پذیری سطحی آن شد. این جاذب توانست یون‌های کروم (VI) را جذب و به‌طور هم‌زمان به کروم (III) با سمیت بسیار کمتر کاهش دهد. چنین عملکردی که جذب و کاهش را در یک مرحله ترکیب می‌کند، کارایی این سامانه را در شرایط زیست‌محیطی واقعی افزایش می‌دهد (۱۰۰). افزون بر این، افزودن لایه‌ای از پلی‌دوپامین بر نانولوله‌های کربنی چنددیواره، باعث شد ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو تقریباً دو برابر شود. تحلیل‌های تجربی و شبیه‌سازی نشان دادند که این افزایش به‌دلیل برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی میان گروه‌های باردار پلی‌دوپامین و مولکول‌های رنگ، و همچنین پیوندهای π - π و هیدروژنی است که پایداری جذب را افزایش می‌دهند. این ساختار هیبریدی با هزینه‌ی کم و پایداری بالا، جایگزینی مناسب برای جاذب‌های کربنی متداول محسوب می‌شود (۱۰۱). جمع‌بندی پژوهش‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که پلی‌دوپامین با فراهم‌کردن ترکیبی از برهم‌کنش‌های شیمیایی و فیزیکی، یکی از موثرترین مواد برای حذف طیف گسترده‌ای از آلاینده‌هاست. این پلیمر می‌تواند بر روی سطوح زیست‌پایه، پلیمری و معدنی رسوب کند و به‌طور هم‌زمان عملکرد جذب، کاهش و بازیافت را انجام دهد. به بیان دیگر، پلی‌دوپامین نه تنها یک جاذب فعال، بلکه بستری واکنش‌پذیر برای تبدیل و خنثی‌سازی آلاینده‌ها به شمار می‌رود (۹۸). در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که پلی‌دوپامین با ساختار ساده و ویژگی‌های شیمیایی منحصربه‌فرد خود، پلی میان فناوری پوشش‌ها و فناوری تصفیه‌ی آب ایجاد کرده است. این ماده با تشکیل لایه‌ای پایدار و فعال روی جاذب‌های مختلف، توانایی جذب فلزات سنگین و حذف رنگ‌های آلی را فراهم می‌کند. علاوه بر این، امکان بازیافت فلزات با ارزش و استفاده‌ی مجدد از آن‌ها در واکنش‌های صنعتی، پلی‌دوپامین را به گزینه‌ای پایدار، اقتصادی و دوست‌دار محیط‌زیست در حوزه‌ی تصفیه‌ی آب تبدیل کرده است (۹۸-۱۰۱).

۴-۴ فوتوکاتالیست‌ها و تجزیه‌ی نوری رنگ‌ها

پلی‌دوپامین به‌دلیل ساختار منحصربه‌فرد و رفتار نوری ویژه‌ی خود، به یکی از مواد کلیدی در طراحی فوتوکاتالیست‌ها و پوشش‌های فعال نوری تبدیل شده است. این پلیمر قادر است نور را در محدوده‌ی مرئی جذب کند و انتقال حامل‌های بار را تسهیل نماید. وجود گروه‌های کاتکول و آمین در ساختار آن موجب می‌شود تا هم به‌عنوان لایه‌ی چسبنده برای نشاندن نانوذرات نیمه‌هادی مانند TiO_2 و ZnO مورد استفاده قرار گیرد و هم نقش عامل حساس‌کننده‌ی نوری را در افزایش جذب نور مرئی ایفا کند (۱۰۲). در یکی از مطالعات، غشاهای پلی‌وینیلیدین فلوراید^۲ با لایه‌ای از پلی‌دوپامین اصلاح و سپس با نانوذرات TiO_2 پوشش داده شدند. حضور پلی‌دوپامین موجب افزایش آبدوستی TiO_2 و ارتقای عملکرد خودتمیزشوندگی غشا در معرض نور شد. این سامانه توانست در تصفیه‌ی پساب‌های رنگی نظیر Reactive Red 239 تا ۹۶ درصد رنگ را حذف کند و پس از چندین چرخه‌ی استفاده، پایداری نوری و مکانیکی خود را حفظ نماید. این نتایج نشان می‌دهد که لایه‌ی پلی‌دوپامین نقش حفاظتی موثری در افزایش دوام غشا دارد (۱۰۳). پژوهش‌های بنیادی‌تر نیز ثابت کرده‌اند که خود پلی‌دوپامین می‌تواند رفتار فوتوکاتالیستی فعال از خود نشان دهد. بررسی‌ها نشان داده‌اند که در حضور تری‌اتانول‌آمین^۴ (TEOA) و تابش نور مرئی، درون ساختار پلی‌دوپامین رادیکال‌های نیمه‌کینونی تشکیل می‌شوند که از طریق

¹ Lignin

² Methylene blue

³ Polyvinylidene difluoride

⁴ Triethanolamine

انتقال هم‌زمان الکترون و پروتون به تولید گونه‌های فعال OH و O₂ منجر می‌شوند. این مکانیسم بیانگر آن است که پلی‌دوپامین با تسهیل انتقال بار و ایجاد رادیکال‌های فعال، بازده فتوکاتالیستی نیمه‌هادی‌هایی مانند TiO₂ را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد (۱۰۴). در مطالعه‌ای دیگر، لایه‌ی پلی‌دوپامین بر روی زیرلایه‌های سرامیکی به‌عنوان چسب و پل الکترونی عمل کرده است. این ساختار دوبعدی موجب بهبود جدایش بار الکتریکی و افزایش کارایی در تجزیه‌ی نوری رنگ متیلن بلو تحت تابش نور مرئی گردید (۱۰۵). یافته‌های اخیر نشان می‌دهد که پلی‌دوپامین به‌عنوان ماده‌ای چندکاره در سامانه‌های فتوکاتالیستی عمل می‌کند. این پلیمر با ایفای نقش لایه‌ی واسطه، امکان اتصال پایدار و یکنواخت نانوذرات نیمه‌هادی بر روی زیرلایه‌ها را فراهم کرده و پایداری لایه‌های فعال نوری را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، جذب نور مرئی و تسهیل انتقال الکترون در ساختار پلی‌دوپامین موجب بهبود جدایش حامل‌های بار و افزایش بازده فتوکاتالیستی مواد ترکیبی می‌شود. حضور این لایه همچنین پایداری مکانیکی و شیمیایی پوشش‌ها را در برابر تابش فرابنفش، اکسیداسیون و سایش تقویت کرده و کاربرد آن را در پوشش‌های فعال نوری، سطوح خودتمیزشونده و سامانه‌های تصفیه پساب‌های رنگی امکان‌پذیر می‌سازد (۱۰۲-۱۰۵).

۴-۵- سایر کاربردها

به‌دلیل ساختار ساده و عملکرد چندمنظوره، پلی‌دوپامین به ماده‌ای ارزشمند در حوزه‌های گوناگون از زیست‌پزشکی تا ذخیره‌ی انرژی و سامانه‌های حسگر تبدیل شده است. این پلیمر قادر است با فلزات، نانوذرات و پلیمرهای رسانا پیوند برقرار کند. از این‌رو، پلی‌دوپامین نه‌تنها در اصلاح سطح، بلکه در طراحی مواد رسانا، خودترمیم‌شونده و زیست‌سازگار نیز نقشی کلیدی دارد.

یکی از مهم‌ترین کاربردهای اخیر آن در ساخت هیدروژل‌های هوشمند و انعطاف‌پذیر است. هیدروژل‌های بر پایه‌ی پلی‌دوپامین به‌دلیل رسانایی بالا و پایداری مکانیکی مناسب، توانسته‌اند به‌عنوان حسگر فشار و ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر به کار روند. حضور پلی‌دوپامین در این سامانه‌ها، علاوه بر انتقال بار الکتریکی، موجب افزایش استحکام پیوند بین فازهای پلیمری و حفظ رسانایی پس از تغییر شکل فیزیکی می‌شود (۱۰۶).

در ترکیب با گرافن اکساید^۱ و هپارین^۲، پلی‌دوپامین منجر به تشکیل هیدروژل‌هایی با رسانایی بالا به بافت‌های زنده شده است. این ساختار چندکاره به‌دلیل خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی خود، ضمن تسریع ترمیم زخم، قابلیت استفاده به‌عنوان حسگر حرکتی پوستی را نیز دارد (۱۰۷).

به همین ترتیب، زخم‌پوش‌های هوشمند متشکل از کیتوزان^۳ و نانوذرات نقره پوشیده‌شده با پلی‌دوپامین (Ag@PDA) امکان تولید حرارت کنترل‌شده تحت تابش نور نزدیک فروسرخ را فراهم می‌کنند. این فرایند با از بین بردن باکتری‌ها و تحریک بازسازی بافت، نقش موثری در ترمیم زخم ایفا می‌کند. در این سامانه، پلی‌دوپامین علاوه بر نقش انتقال‌دهنده الکترون و انرژی نوری، عامل چسبنده و زیست‌سازگار با بافت زنده نیز به شمار می‌رود (۱۰۸).

در زمینه‌ی ذخیره و تبدیل انرژی، به‌کارگیری لایه‌های پلی‌دوپامین در اصلاح سطح کربن‌های متخلخل موجب افزایش ظرفیت ویژه در ابرخازن‌ها شده است. این بهبود ناشی از حضور گروه‌های قطبی و سایت‌های فعال ایجادشده توسط پلی‌دوپامین است که انتقال یون و بار الکتریکی را تسهیل کرده و پایداری چرخه‌ای الکترودها را افزایش می‌دهد. چنین ویژگی‌هایی، پلی‌دوپامین را به گزینه‌ای مناسب برای ساخت خازن‌های سبک و بادوام تبدیل کرده است (۱۰۹).

از دیدگاه زیست‌پزشکی، پوشش‌های حاوی پلی‌دوپامین در مهندسی بافت استخوان و ارتوپدی نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند. این پوشش‌ها با افزایش چسبندگی سلول‌های استخوان‌ساز، تحریک رشد استخوان جدید و بهبود جذب داربست‌های زیستی در بدن، کارایی بالایی در ترمیم بافت استخوانی نشان داده‌اند. همچنین، توانایی پیوند پلی‌دوپامین با یون‌های کلسیم و فسفات آن را به ماده‌ای مناسب برای پوشش ایمپلنت‌ها و جایگزین‌های استخوانی تبدیل کرده است (۱۱۰).

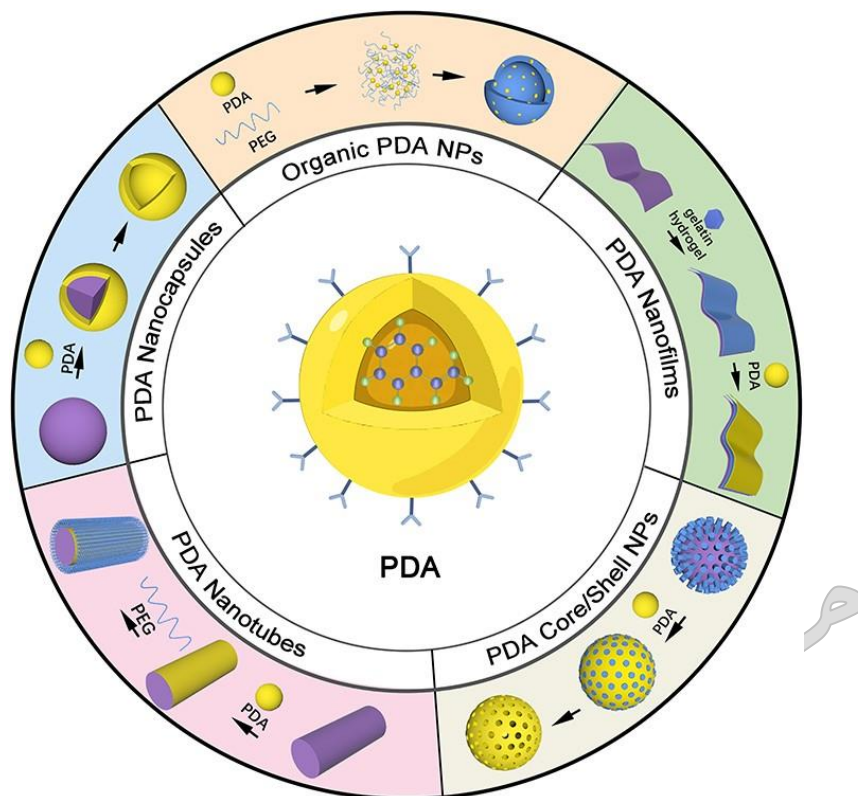
در (شکل ۱۴)، اشکال مختلف پلی‌دوپامین شامل فیلم‌ها، نانولایه‌ها، نانوذرات، نانولوله‌ها و ساختارهای هسته-پوسته نمایش داده شده است. این تنوع مورفولوژیکی موجب شده پلی‌دوپامین بتواند در سامانه‌های زیستی، الکترونیکی و انرژی‌بر عملکردی متناسب ارائه دهد. به‌عنوان مثال، ساختارهای پوسته‌دار در دارورسانی هدفمند، نانوذرات کروی در حسگرها، و لایه‌های نازک در پوشش‌های الکترودها به کار می‌روند (۱۱۰).

به‌طور کلی، پلی‌دوپامین را می‌توان به‌عنوان یک ماده‌ی همه‌کاره در علوم زیستی، انرژی و مهندسی سطح معرفی کرد. این پلیمر با داشتن ترکیبی از خواص، پلی میان فناوری‌های زیستی و الکترونیکی ایجاد کرده است. از زخم‌پوش‌های هوشمند و حسگرهای پوستی گرفته تا ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر و پوشش‌های ارتوپدی، حضور پلی‌دوپامین نقشی تعیین‌کننده در توسعه‌ی نسل جدیدی از مواد چندمنظوره و پایدار ایفا می‌کند.

¹ Graphene oxide

² Heparin

³ Chitosan



شکل ۱۴: شماتیکی از صورت‌های متداول پلی‌دوپامین، شامل فیلم‌های پلی‌دوپامین، نانوذرات کروی، نانولایه‌ها، نانولوله‌ها و ساختارهای هسته-پوسته (۱۱۰).

Figure 14: Schematic illustration of common forms of polydopamine, including polydopamine films, spherical nanoparticles, nanosheets, nanotubes, and core-shell structures (110).

۵- نتیجه‌گیری

پلی‌دوپامین در سال‌های اخیر به پلیمر مرجع در مهندسی سطح، مواد زیستی و فناوری‌های نانویی تبدیل شده است. مرور جامع مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد که این پلیمر به دلیل دارا بودن گروه‌های کاتکول و آمین، توانایی برقراری پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی با طیف وسیعی از سطوح آلی و معدنی را دارد و از این‌رو، یک بستر چندکاره برای طراحی پوشش‌های کاربردی فراهم می‌آورد. از منظر شیمیایی، پلیمریزاسیون دوپامین از مسیرهای اکسیداتیو و خودآرایی فیزیکی به‌طور هم‌زمان انجام می‌شود. این دوگانگی در مکانیسم، عامل اصلی در ایجاد شبکه‌ای ناهمگن اما پایدار است که به پلی‌دوپامین ویژگی‌هایی چون خواص چسبندگی قوی، پایداری شیمیایی بالا و امکان اصلاح‌پذیری سطحی می‌بخشد. تنظیم شرایطی مانند pH، غلظت، نوع اکسیدکننده و دما، مستقیماً بر اندازه، یکنواختی و عملکرد فیلم‌های پلی‌دوپامین اثر می‌گذارد و کنترل این عوامل برای بهینه‌سازی کاربردهای زیستی و صنعتی ضروری است.

پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که پلی‌دوپامین نه تنها به‌عنوان یک لایه‌ی چسبنده، بلکه به‌عنوان ماده‌ای فعال در انتقال الکترون، جذب نوری و ایجاد رفتار فوتوترمال عمل می‌کند. این ویژگی‌ها آن را در طراحی پوشش‌های ضدباکتری و ضدبایوفیلم، لایه‌های خودتمیزشونده و ضدخوردگی، فتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی و سامانه‌های دارورسانی هدفمند به ماده‌ای استراتژیک تبدیل کرده‌اند. افزون بر این، توانایی پلی‌دوپامین در ترکیب با فلزات، نانوذرات و پلیمرهای رسانا باعث شکل‌گیری ساختارهای هیبریدی با کاربردهای گسترده در حسگرهای زیستی، ابرخازن‌ها و سامانه‌های درمانی فوتوترمال شده است.

با وجود این پیشرفت‌ها، چالش‌هایی نظیر کنترل دقیق ضخامت و ترکیب شیمیایی لایه‌ها، پایداری درازمدت در محیط‌های مرطوب یا تابش شدید، و استانداردسازی روش‌های سنتز در مقیاس صنعتی همچنان باقی است. همچنین، در حوزه‌ی زیست‌پزشکی نیاز به مطالعات بلندمدت برای بررسی مسیرهای تجزیه و ایمنی متابولیکی پلی‌دوپامین وجود دارد.

در مجموع، پلی‌دوپامین را می‌توان به‌عنوان پلیمری نسل‌نو دانست که در مرز میان علم مواد، زیست‌فناوری و مهندسی سطح قرار دارد. این ماده با فراهم کردن بستری زیست‌سازگار، پایدار و شیمیایی فعال، افق‌های تازه‌ای برای توسعه‌ی پوشش‌های هوشمند، سامانه‌های تصفیه‌ی پایدار و ایمپلنت‌های زیستی با عملکرد چندگانه گشوده است. به نظر می‌رسد تمرکز پژوهش‌های آینده بر درک عمیق‌تر روابط ساختار و عملکرد، توسعه‌ی فرمولاسیون‌های هیبریدی با کارایی بالاتر و طراحی فرایندهای سبز و مقیاس‌پذیر، مسیر تجاری‌سازی و بهره‌برداری صنعتی از این پلیمر را تسریع کند.

1. Saini I, Prajapati KS, Nayak J, Kumar S, Kumar R. Smart Polydopamine-Glucosamine-Coated Sutures for Enhanced Antibacterial Defense and Infection Prevention. *ChemistrySelect*. 2025;10(48):e06193. <https://doi.org/10.1002/slct.202506193>
2. Lamba S, Wang K, Lu J, Phillips ARJ, Swift S, Sarojini V. Polydopamine-Mediated Antimicrobial Lipopeptide Surface Coating for Medical Devices. *ACS Appl Bio Mater*. 2024;7(11):7574-84. <https://doi.org/10.1021/acsabm.4c01132>
3. Ni X, Wang Z, Mao Y, Jiang Y, Wang R, Zhu Y, et al. A novel amphiphobic antibacterial coating based on NIR-responsive polydopamine composite microspheres to achieve efficient and long-term antibacterial properties. *Applied Surface Science*. 2025;164289. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164289>
4. Singh S, Singh SK, Chowdhury I, Singh R. Understanding the Mechanism of Bacterial Biofilms Resistance to Antimicrobial Agents. *Open Microbiol J*. 2017;11:53-62. <https://doi.org/10.2174/1874285801711010053>
5. Yazdani-Ahmadabadi H, Yu K, Gonzalez K, Luo HD, Lange D, Kizhakkedathu JN. Long-Term Prevention of Biofilm Formation by Polycatechol-Based Supramolecular Assemblies with Low Molecular Weight Polymers on Surfaces. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2024;16(29):38631-44. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c02371>
6. Batul R, Tamanna T, Khaliq A, Yu A. Recent progress in the biomedical applications of polydopamine nanostructures. *Biomater Sci*. 2017;5(7):1204-29. <https://doi.org/10.1039/c7bm00187h>
7. Maurelli AM, De Leo V, Catucci L. Polydopamine-Modified Liposomes: Preparation and Recent Applications in the Biomedical Field. *ACS Omega*. 2024;9(23):24105-20. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c02555>
8. Lee H, Dellatore SM, Miller WM, Messersmith PB. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*. 2007;318(5849):426-30. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>
9. Moraczewski K, Trafarski A, Stepczyńska M. Stability and activity of the polydopamine coating over time. *Progress in Organic Coatings*. 2025;204:109214. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109214>
10. Szweczyk J, Radhakrishnan D, Łukasiewicz Z, Coy E. Review on polydopamine supramolecular ordering-mechanism elucidation and application in 2D nanocomposites fabrication. *European Polymer Journal*. 2024;221:113530. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113530>
11. Dalsin JL, Hu BH, Lee BP, Messersmith PB. Mussel adhesive protein mimetic polymers for the preparation of nonfouling surfaces. *J Am Chem Soc*. 2003;125(14):4253-8. <https://doi.org/10.1021/ja0284963>
12. Statz AR, Meagher RJ, Barron AE, Messersmith PB. New peptidomimetic polymers for antifouling surfaces. *J Am Chem Soc*. 2005;127(22):7972-3. <https://doi.org/10.1021/ja0522534>
13. Schiavi S, Taglietti A, Galinetto P, Albin B, Prakash O. Polydopamine-coated flat glass surfaces for nanoplastics uptake and Raman-based detection: a case study with polystyrene. *Nanoscale*. 2025;17(46):26855-67. <https://doi.org/10.1039/d5nr02834e>
14. Hong S, Na YS, Choi S, Song IT, Kim WY, Lee H. Non-covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine formation. *Advanced Functional Materials*. 2012;22(22):4711-7. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201156>
15. Lee M, Ku SH, Ryu J, Park CB. Mussel-inspired functionalization of carbon nanotubes for hydroxyapatite mineralization. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(40):8848-53. <https://doi.org/10.1039/c0jm01339k>
16. Barclay TG, Hegab HM, Clarke SR, Ginic-Markovic M. Versatile surface modification using polydopamine and related polycatecholamines: Chemistry, structure, and applications. *Advanced Materials Interfaces*. 2017;4(19):1601192. <https://doi.org/10.1002/admi.201601192>
17. Petran A, Lar C, Bogdan D, Caspari A, Hadade ND, Vulcu A, et al. Polymer coating by oxidative polymerization of a new dopamine analogue with two amino groups. *Polymer*. 2024;312:127630. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127630>
18. Liebscher J, Mrowczynski R, Scheidt HA, Filip C, Hadade ND, Turcu R, et al. Structure of polydopamine: a never-ending story? *Langmuir*. 2013;29(33):10539-48. <https://doi.org/10.1021/la4020288>
19. Ortiz R, Petersen FR, Mhrin D, Larsen RW, Thormann E. Influence of Polymerization Conditions and Postdeposition Oxidation on Polydopamine Film Characteristics. *Langmuir*. 2025;41(34):23141-51. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c03019>
20. Alfieri ML, Micillo R, Panzella L, Crescenzi O, Oscurato SL, Maddalena P, et al. Structural Basis of Polydopamine Film Formation: Probing 5,6-Dihydroxyindole-Based Eumelanin Type Units and the Porphyrin Issue. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(9):7670-80. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09662>
21. Ball V. Polydopamine films and particles with catalytic activity. *Catalysis Today*. 2018;301:196-203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.031>
22. Chen CT, Ball V, de Almeida Gracio JJ, Singh MK, Toniazio V, Ruch D, et al. Self-assembly of tetramers of 5,6-dihydroxyindole explains the primary physical properties of eumelanin: experiment, simulation, and design. *ACS Nano*. 2013;7(2):1524-32. <https://doi.org/10.1021/nn305305d>
23. Li F, Yu Y, Wang Q, Yuan J, Wang P, Fan X. Polymerization of dopamine catalyzed by laccase: Comparison of enzymatic and conventional methods. *Enzyme Microb Technol*. 2018;119:58-64. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2018.09.003>
24. Panzella L, Gentile G, D'Errico G, Della Vecchia NF, Errico ME, Napolitano A, et al. Atypical structural and pi-electron features of a melanin polymer that lead to superior free-radical-scavenging properties. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2013;52(48):12684-7. <https://doi.org/10.1002/anie.201305747>

25. Engelen M, Vanna R, Bellei C, Zucca FA, Wakamatsu K, Monzani E, et al. Neuromelanins of human brain have soluble and insoluble components with dolichols attached to the melanic structure. *PLoS One*. 2012;7(11):e48490. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0048490>
26. Cheng W, Zeng X, Chen H, Li Z, Zeng W, Mei L, et al. Versatile Polydopamine Platforms: Synthesis and Promising Applications for Surface Modification and Advanced Nanomedicine. *ACS Nano*. 2019;13(8):8537-65. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04436>
27. Zeng W, Zhang H, Deng Y, Jiang A, Bao X, Guo M, et al. Dual-response oxygen-generating MnO₂ nanoparticles with polydopamine modification for combined photothermal-photodynamic therapy. *Chemical Engineering Journal*. 2020;389:124494. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124494>
28. Hong S, Zhang QL, Zheng DW, Zhang C, Zhang Y, Ye JJ, et al. Enzyme Mimicking Based on the Natural Melanin Particles from Human Hair. *iScience*. 2020;23(1):100778. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.100778>
29. Srivastava AK, Roy Choudhury S, Karmakar S. Melatonin/polydopamine nanostructures for collective neuroprotection-based Parkinson's disease therapy. *Biomater Sci*. 2020;8(5):1345-63. <https://doi.org/10.1039/c9bm01602c>
30. Wang W, Zheng J, Zhou H, Liu Q, Jia L, Zhang X, et al. Polydopamine-Based Nanocomposite as a Biomimetic Antioxidant with a Variety of Enzymatic Activities for Parkinson's Disease. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2022;14(29):32901-13. <https://doi.org/10.1021/acsmi.2c06981>
31. Qu K, Wang J, Ren J, Qu X. Carbon dots prepared by hydrothermal treatment of dopamine as an effective fluorescent sensing platform for the label-free detection of iron (III) ions and dopamine. *Chemistry—A European Journal*. 2013;19(22):7243-9. <https://doi.org/10.1002/chem.201300042>
32. Zheng W, Fan H, Wang L, Jin Z. Oxidative Self-Polymerization of Dopamine in an Acidic Environment. *Langmuir*. 2015;31(42):11671-7. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02757>
33. Dai M, Sun L, Chao L, Tan Y, Fu Y, Chen C, et al. Immobilization of Enzymes by Electrochemical and Chemical Oxidative Polymerization of L-DOPA to Fabricate Amperometric Biosensors and Biofuel Cells. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015;7(20):10843-52. <https://doi.org/10.1021/acsmi.5b01865>
34. Boysen RI, Schwarz LJ, Nicolau DV, Hearn MT. Molecularly imprinted polymer membranes and thin films for the separation and sensing of biomacromolecules. *J Sep Sci*. 2017;40(1):314-35. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600849>
35. Kausar A. Polymer coating technology for high performance applications: Fundamentals and advances. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2018;55(5):440-8. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1453266>
36. Kund J, Daboss S, D'Alvise TM, Harvey S, Synatschke CV, Weil T, et al. Physicochemical and Electrochemical Characterization of Electropolymerized Polydopamine Films: Influence of the Deposition Process. *Nanomaterials (Basel)*. 2021;11(8):1964. <https://doi.org/10.3390/nano11081964>
37. Varol HS, Herberger T, Kirsch M, Mikolei J, Veith L, Kannan-Sampathkumar V, et al. Electropolymerization of Polydopamine at Electrode-Supported Insulating Mesoporous Films. *Chem Mater*. 2023;35(21):9192-207. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01890>
38. Ho CC, Ding SJ. The pH-controlled nanoparticles size of polydopamine for anti-cancer drug delivery. *J Mater Sci Mater Med*. 2013;24(10):2381-90. <https://doi.org/10.1007/s10856-013-4994-2>
39. Della Vecchia NF, Luchini A, Napolitano A, D'Errico G, Vitiello G, Szekely N, et al. Tris buffer modulates polydopamine growth, aggregation, and paramagnetic properties. *Langmuir*. 2014;30(32):9811-8. <https://doi.org/10.1021/la501560z>
40. Wang D, Wang Q, Lin Z, Pang T, Ding N. Effect of pH and concentration of dopamine solution on the deposited polydopamine film and the prepared graphene-like material. *Crystals*. 2023;13(4):607. <https://doi.org/10.3390/cryst13040607>
41. Hemmatpour H, De Luca O, Crestani D, Stuart MCA, Lasorsa A, van der Wel PCA, et al. New insights in polydopamine formation via surface adsorption. *Nat Commun*. 2023;14(1):664. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36303-8>
42. Milyaeva OY, Akent'ev A, Bykov A, Zerov A, Isakov N, Noskov B. Compression isotherms of polydopamine films. *Colloid Journal*. 2020;82:546-54. <https://doi.org/10.1134/s1061933x20050129>
43. Magalhães FF, Alfieri ML, Romanyuk K, Kholkin A, Freire MG, Napolitano A, et al. Laccase-mediated dopamine polymerization: a bioinspired and sustainable coating technology. *Progress in Organic Coatings*. 2025;207:109399. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109399>
44. Jiang J, Zhu L, Zhu L, Zhu B, Xu Y. Surface characteristics of a self-polymerized dopamine coating deposited on hydrophobic polymer films. *Langmuir*. 2011;27(23):14180-7. <https://doi.org/10.1021/la202877k>
45. Zhou P, Deng Y, Lyu B, Zhang R, Zhang H, Ma H, et al. Rapidly-deposited polydopamine coating via high temperature and vigorous stirring: formation, characterization and biofunctional evaluation. *PLoS One*. 2014;9(11):e113087. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113087>
46. Alonso C, Nieto C, Vargas J, Vega M, del Valle EM. Understanding the growth kinetics of polydopamine nanoparticles as a function of the temperature and the type of alcohol used as solvent media in their polymerization. *Chemical Engineering Journal Advances*. 2024;20:100638. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.100638>
47. Wu M, Wang T, Müller L, Müller FA. Adjustable synthesis of polydopamine nanospheres and their nucleation and growth. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;603:125196. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125196>
48. Djermane R, Nieto C, Vargas JC, Vega M, del Valle EMM. Insight into the influence of the polymerization time of polydopamine nanoparticles on their size, surface properties and nanomedical applications. *Polymer Chemistry*. 2022;13(2):235-44. <https://doi.org/10.1039/d1py01473k>
49. Nucera A, Guzzi R, Desiderio G, Ferraro A, Dal Poggetto G, Castriota M, et al. Size and surface properties of polydopamine nanoparticles tunable via controlled oxidation conditions. *Materials Advances*. 2025. <https://doi.org/10.1039/d5ma00359h>
50. Karkhanechi H, Takagi R, Matsuyama H. Enhanced antibiofouling of RO membranes via polydopamine coating and polyzwitterion immobilization. *Desalination*. 2014;337:23-30. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.007>
51. Zhang X, Hassanzadeh P, Miyake T, Jin J, Rolandi M. Squid beak inspired water processable chitosan composites with tunable mechanical properties. *J Mater Chem B*. 2016;4(13):2273-9. <https://doi.org/10.1039/c6tb00106h>
52. d'Ischia M, Napolitano A, Pezzella A, Meredith P, Sarna T. Chemical and structural diversity in eumelanins: unexplored bio-optoelectronic materials. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2009;48(22):3914-21. <https://doi.org/10.1002/anie.200803786>

53. Cho JH, Vasagar V, Shanmuganathan K, Jones AR, Nazarenko S, Ellison CJ. Bioinspired catecholic flame retardant nanocoating for flexible polyurethane foams. *Chemistry of Materials*. 2015;27(19):6784-90. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03013>
54. Saraf M, Prateek, Ranjan R, Balasubramaniam B, Thakur VK, Gupta RK. Polydopamine-enabled biomimetic surface engineering of materials: New insights and promising applications. *Advanced Materials Interfaces*. 2024;11(6):2300670. <https://doi.org/10.1002/admi.202300670>
55. Dashtdar A, Yazadani-Ahmadabadi H, Rezvani-Moghaddam A, Salami-Kalajahi M, Sundararaj U. Scalable polydopamine coatings with increased thickness and stability using polyamidoamine dendrimers. *Applied Surface Science*. 2024;665:160286. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160286>
56. Ramesh AK, Chen X, Seetoh IP, Lim GY, Tan WX, Thirunavukkarasu V, et al. Polydopamine Assisted Electroless Deposition of Strongly Adhesive NiFe Films for Flexible Spintronics. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2025;17(8):12805-17. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c19118>
57. Sheng W, Li B, Wang X, Dai B, Yu B, Jia X, et al. Brushing up from "anywhere" under sunlight: a universal surface-initiated polymerization from polydopamine-coated surfaces. *Chem Sci*. 2015;6(3):2068-73. <https://doi.org/10.1039/c4sc03851g>
58. Du X, Li L, Li J, Yang C, Frenkel N, Welle A, et al. UV-triggered dopamine polymerization: control of polymerization, surface coating, and photopatterning. *Adv Mater*. 2014;26(47):8029-33. <https://doi.org/10.1002/adma.201403709>
59. Falamas A, Petran A, Hada AM, Bende A. Dopamine Photochemical Behaviour under UV Irradiation. *Int J Mol Sci*. 2022;23(10):5483. <https://doi.org/10.3390/ijms23105483>
60. Heo Y, Ji M, Ryu CY, Kim H, Choi I, Kang SM, et al. Structural Modifications on Dopamine Molecules toward Polydopamine Applications. *European Journal of Organic Chemistry*. 2025;28(2):e202401035. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202401035>
61. Lee HA, Park E, Lee H. Polydopamine and Its Derivative Surface Chemistry in Material Science: A Focused Review for Studies at KAIST. *Adv Mater*. 2020;32(35):e1907505. <https://doi.org/10.1002/adma.201907505>
62. Li N, Zhang Q, Han L, Huang J, Luo X, Li X. Recent advances in polydopamine and its derivatives assisted electrocatalysis and photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023;48(19):7004-18.
63. Liu Y, Ai K, Lu L. Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields. *Chem Rev*. 2014;114(9):5057-115. <https://doi.org/10.1021/cr400407a>
64. Lim J, Zhang S, Heo JM, Dickwella Widanage MC, Ramamoorthy A, Kim J. Polydopamine Adhesion: Catechol, Amine, Dihydroxyindole, and Aggregation Dynamics. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2024;16(24):31864-72. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08603>
65. Wu Q, Jin D, Ma Q, Xiao B, Li Y, Zhang Y, et al. Two geometries of polydopamine synergistically enhance carbon fiber-epoxy interfacial adhesion. *Composites Part B: Engineering*. 2025:112768.
66. Kafkopoulos G, Martinho RP, Padberg CJ, Duvigneau J, Wurm FR, Vancso GJ. Metal Ions in Polydopamine Coatings Enhance Polymer-Metal Adhesion. *ACS Appl Polym Mater*. 2025;7(4):2408-18. <https://doi.org/10.1021/acsapm.4c03551>
67. Kuo T-R, Chuang B-Y, Kongvarhodom C, Youghbaré S, Saukani M, Chen H-M, et al. Interface-Engineered Nickel Foam Electrodes with Polydopamine and Ultraphene for High-Performance Nickel Iron Metal–Organic Framework Hybrid Energy Storage. *ACS Applied Energy Materials*. 2025. <https://doi.org/10.1021/acsaeam.5c03022>
68. Ryu JH, Messersmith PB, Lee H. Polydopamine Surface Chemistry: A Decade of Discovery. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(9):7523-40. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19865>
69. Ball V. Polydopamine films: Versatile but interface-dependent coatings. *Nanotechnology Reviews*. 2024;13(1):20230216.
70. Qin Z, Li D, Ou Y, Du S, Jiao Q, Peng J, et al. Recent advances in polydopamine for surface modification and enhancement of energetic materials: a mini-review. *Crystals*. 2023;13(6):976.
71. Zmerli I, Michel J-P, Makky A. Multifunctional polydopamine-based nanoparticles: synthesis, physico-chemical properties and applications for bimodal photothermal/photodynamic therapy of cancer. *Multifunctional Materials*. 2021;4(2):022001. <https://doi.org/10.1088/2399-7532/abf0fa>
72. Gkogkos G, Panariello L, Grammenou E, Cornwell MA, Afrashtehpour A, MacRobert AJ, et al. Synthesis of PEG-PPG-PEG templated polydopamine nanoparticles under intensified conditions: Kinetics investigation, continuous process design and demonstration for photothermal application. *Chemical Engineering Journal*. 2023;467:143350. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143350>
73. Fan S, Lin W, Huang Y, Xia J, Xu JF, Zhang J, et al. Advances and Potentials of Polydopamine Nanosystem in Photothermal-Based Antibacterial Infection Therapies. *Front Pharmacol*. 2022;13:829712. <https://doi.org/10.3389/fphar.2022.829712>
74. Shimizu K, Takeoka S. Photothermal switch of drug release from polydopamine-modified nanosheets. *MRS Communications*. 2023;13(5):818-24.
75. Liu Y, Ai K, Liu J, Deng M, He Y, Lu L. Dopamine-melanin colloidal nanospheres: an efficient near-infrared photothermal therapeutic agent for in vivo cancer therapy. *Adv Mater*. 2013;25(9):1353-9. <https://doi.org/10.1002/adma.201204683>
76. Xue P, Sun L, Li Q, Zhang L, Guo J, Xu Z, et al. PEGylated polydopamine-coated magnetic nanoparticles for combined targeted chemotherapy and photothermal ablation of tumour cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017;160:11-21.
77. Wang S, Zhao X, Wang S, Qian J, He S. Biologically Inspired Polydopamine Capped Gold Nanorods for Drug Delivery and Light-Mediated Cancer Therapy. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(37):24368-84. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b05907>
78. Xue J, Zheng W, Wang L, Jin Z. Scalable Fabrication of Polydopamine Nanotubes Based on Curcumin Crystals. *ACS Biomater Sci Eng*. 2016;2(4):489-93. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00102>
79. Hwang H, Kang D, Park YJ, Shin HS. Dopamine-assisted wet spinning and mechanical reinforcement of graphene oxide fibers. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2023;44(1):60-6. <https://doi.org/10.1002/bkcs.12636>
80. Abe A, Zou M. Enhanced Scratch Resistance of Graphite Coating Using a Polydopamine Adhesive Underlayer. *Coatings*. 2025;15(6):690. <https://doi.org/10.3390/coatings15060690>
81. Li L, Li Y, Yang L, Yu F, Zhang K, Jin J, et al. Polydopamine coating promotes early osteogenesis in 3D printing porous Ti6Al4V scaffolds. *Ann Transl Med*. 2019;7(11):240. <https://doi.org/10.21037/atm.2019.04.79>

82. Mostert AB, Powell BJ, Pratt FL, Hanson GR, Sarna T, Gentle IR, et al. Role of semiconductivity and ion transport in the electrical conduction of melanin. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2012;109(23):8943-7. <https://doi.org/10.1073/pnas.1119948109>
83. Eom T, Lee J, Lee S, Ozlu B, Kim S, Martin DC, et al. Highly conductive polydopamine coatings by direct electrochemical synthesis on Au. *ACS Applied Polymer Materials*. 2022;4(8):5319-29. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00317>
84. Szewczyk J, Aguilar-Ferrer D, Coy E. Polydopamine films: Electrochemical growth and sensing applications. *Eur Polym J*. 2022;174(111346):10.1016. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111346>
85. Saghir S, Ramirez-Sarabia J, Imenes K, Schiavone G. Electropolymerised PEDOT:Polydopamine enables high-performance bioelectrode coatings. *Sci Rep*. 2025;15(1):35130. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-19124-1>
86. Luo R, Tang L, Zhong S, Yang Z, Wang J, Weng Y, et al. In vitro investigation of enhanced hemocompatibility and endothelial cell proliferation associated with quinone-rich polydopamine coating. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013;5(5):1704-14. <https://doi.org/10.1021/am3027635>
87. Tolabi H, Bakhtiary N, Sayadi S, Tamaddon M, Ghorbani F, Boccaccini AR, et al. A critical review on polydopamine surface-modified scaffolds in musculoskeletal regeneration. *Front Bioeng Biotechnol*. 2022;10:1008360. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1008360>
88. Omidian H, Wilson RL. Polydopamine Applications in Biomedicine and Environmental Science. *Materials (Basel)*. 2024;17(16):3916. <https://doi.org/10.3390/ma17163916>
89. Guzman Sanchez S, Patel N, Rosado AS. Recent Progress of Polydopamine Nanoparticles as Advanced Antimicrobial Nanomaterials. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 13:1678136. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2025.1678136>
90. Yeroslavsky G, Girshevitz O, Foster-Frey J, Donovan DM, Rahimpour S. Antibacterial and antibiofilm surfaces through polydopamine-assisted immobilization of lysostaphin as an antibacterial enzyme. *Langmuir*. 2015;31(3):1064-73. <https://doi.org/10.1021/la503911m>
91. Shirmohammadi N, Rezvani-Moghaddam A, Salami-Kalajahi M. Polydopamine-assisted RAFT Polymerization of Dimethylaminoethyl Methacrylate for Antibacterial Coatings with in Situ Synthesized Silver Nanoparticles. *Results in Surfaces and Interfaces*. 2025:100555. <https://doi.org/10.1016/j.rsufi.2025.100555>
92. Batul R, Bhawe M, Yu A. Investigation of Antimicrobial Effects of Polydopamine-Based Composite Coatings. *Molecules*. 2023;28(11):4258. <https://doi.org/10.3390/molecules28114258>
93. Xu X, Wang P, Tong F, Liu Y, Hu X, Yang J, et al. Polydopamine-Coated Magnetic Nanoparticle for Magnetically Guided Penetration and Enhanced Antibacterial Efficacy in Root Canal Biofilm Elimination. *Polymers (Basel)*. 2025;17(10):1305. <https://doi.org/10.3390/polym17101305>
94. Tian J, Qi X, Li C, Xian G. Mussel-Inspired Fabrication of an Environment-Friendly and Self-Adhesive Superhydrophobic Polydopamine Coating with Excellent Mechanical Durability, Anti-Icing and Self-Cleaning Performances. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2023;15(21):26000-15. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c03577>
95. Lee YA, Oh CY, Park SJ, Yoo PJ, Moon M-W. Superhydrophilic conformal polydopamine coating on nanostructured surface formed by capillary-induced solution infusion. *Surfaces and Interfaces*. 2024;48:104344. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104344>
96. Du J, Zhang K, Zhou J, Wang X, Zhang Z, Zou Y, et al. Mussel-inspired superhydrophobic coating via self-assembled polydopamine/SiO₂ for enhancing the durability of marine concrete. *Case Studies in Construction Materials*. 2025:e05104. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2025.e05104>
97. Azad AK, Abu-Thabit NY, Elella MHA. Sustainable and durable superwetting textiles coated with polydopamine for oil/water separation. *RSC Sustainability*. 2025. <https://doi.org/10.1039/d5su00041f>
98. Savari A, Tahir BS, Ahmed AM, Foroutan R, Ramavandi B. Application of polydopamine-based materials for advanced techniques in water and wastewater treatment. *Results in Chemistry*. 2025:102256. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2025.102256>
99. Song Y, Jian M, Qiao L, Zhao Z, Yang Y, Jiao T, et al. Efficient Removal and Recovery of Ag from Wastewater Using Charged Polystyrene-Polydopamine Nanocoatings and Their Sustainable Catalytic Application in 4-Nitrophenol Reduction. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2024;16(5):5834-46. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c16414>
100. Guo X-j, Fu W-k, Ma J-y, Xi B-j, Wang C, Guan M-y. Efficient removal of Cr (VI) by polydopamine-modified lignin from aqueous solution: Batch and XAFS studies. *Water Science and Engineering*. 2024;17(1):51-61. <https://doi.org/10.1016/j.wse.2023.10.003>
101. Zhang J, Li Y, Wang X, Zhao S, Du Q, Pi X, et al. Polydopamine coating for enhanced electrostatic adsorption of methylene blue by multiwalled carbon nanotubes in alkaline environments. *J Colloid Interface Sci*. 2024;675:263-74. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.07.016>
102. Wang H, Jing L, Varamesh A, Yan Y, Zhang H, Gao Q, et al. Application of Polydopamine-Based Photocatalysts in Energy and Environmental Systems. *Photocatalysis: Research and Potential*. 2024;1(3):10007. <https://doi.org/10.70322/prp.2024.10007>
103. Le TMH, Chuchak R, Sairiam S. Empowering TiO₂-coated PVDF membranes stability with polyaniline and polydopamine for synergistic separation and photocatalytic enhancement in dye wastewater purification. *Scientific Reports*. 2024;14(1):15969. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-66996-w>
104. Kim H, Lee D, Jung YJ, Yang SH, Lee HJ, Lee HI, et al. Visible-light photoredox catalysis of polydopamine with triethanolamine in water. *Chem Sci*. 2025;16(34):15499-509. <https://doi.org/10.1039/d5sc04938e>
105. Tanzifi M, Peyravi M, Jahanshahi M. Investigation of photocatalytic and visible light self-cleaning performance of 2D/2D g-C₃N₄-ZrO₂ based PES/PDA membranes for organic contaminants degradation. *Journal of Molecular Structure*. 2024;1315:138877. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138877>
106. Xin Q, Hu D, Zhou L, Yang G, Liang S, Lin J. Polydopamine-based multifunctional hydrogel for flexible supercapacitor and pressure sensor applications. *ACS Applied Electronic Materials*. 2023;5(7):3756-64. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00476>
107. Dou Y, Zhang Y, Zhang S, Ma S, Zhang H. Multi-functional conductive hydrogels based on heparin-polydopamine complex reduced graphene oxide for epidermal sensing and chronic wound healing. *J Nanobiotechnology*. 2023;21(1):343. <https://doi.org/10.1186/s12951-023-02113-9>

108. Shi W, Li H, Xu C, Wu G, Chen J, Zhang J, et al. Ag@ polydopamine-functionalized borate ester-linked chitosan hydrogel integrates monitoring with wound healing for epidermal sensor. npj Flexible Electronics. 2024;8(1):82. <https://doi.org/10.1038/s41528-024-00366-4>
109. Ou H, Feng S, Liu Z, Xiang X. Polydopamine surface modification facilitates high specific capacitance in reduced graphene oxide aerogel. Chemical Engineering Journal. 2025;512:162361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162361>
110. Zhang M, Mi M, Hu Z, Li L, Chen Z, Gao X, et al. Polydopamine-Based Biomaterials in Orthopedic Therapeutics: Properties, Applications, and Future Perspectives. Drug Des Devel Ther. 2024;18:3765-90. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S473007>