Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science & Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir
Journal of Studies on Color World, 16, 2(2026), 221-248
Article type: Review

Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

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

Ebrahim Jalilnia, Amir Rezvani-Moghaddam*
Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran, P. O. Box: 51335-1996.

ARTICLE INFO

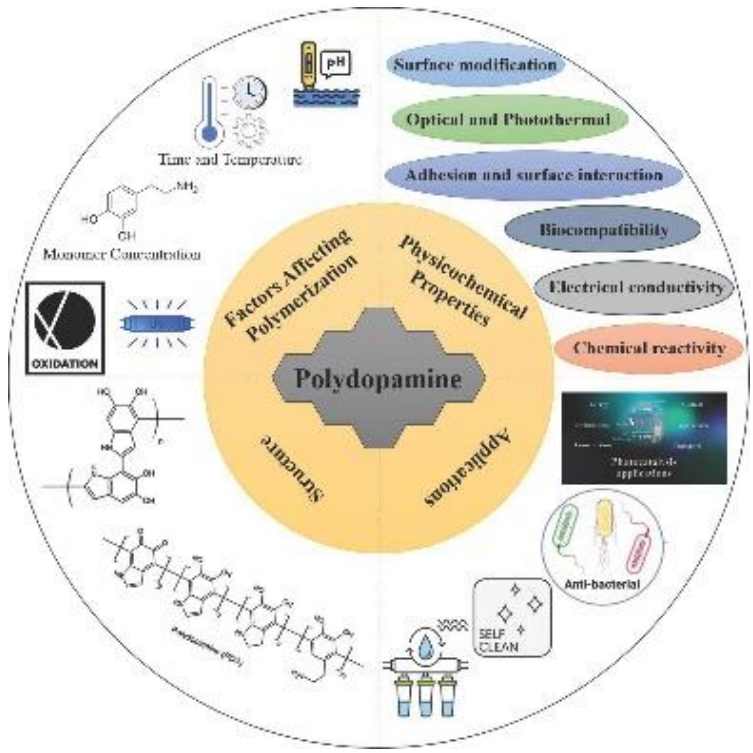
Article history:
Received: 12-11-2025
Accepted: 04-05-2026
Available online:08 -09-2026
Print ISSN: 2251-7278
Online ISSN: 2383-2223
DOI: 10.30509/jscw.2026.167716.1268

Keywords:
Polydopamine
Smart coatings
Bio-adhesion
Surface engineering
Biomedical applications

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.

.



Corresponding author: * arezvani@sut.ac.ir

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

نشریه علمی
مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه رنگ

دسترسی آنلاین: www.jscw.icrc.ac.ir
نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۶، (۱۴۰۵)۲، ۲۴۸-۲۲۱
نوع مقاله: مروری
دسترسی آزاد

پلی‌دوپامین: ساختار، سازوکار پلیمرشدن و کاربردهای نوین در مهندسی سطح

ابراهیم جلیل‌نیا[۱]، امیر رضوانی‌مقدم*[۲]

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

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق‌پستی: ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵.

اطلاعات مقاله

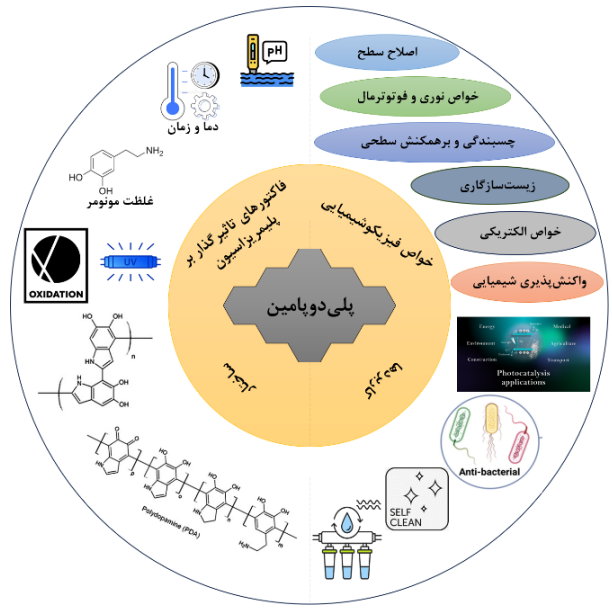
تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۲۱
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۱۴
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۶/۱۷
شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 10.30509/jscw.2026.167716.1268

واژه‌های کلیدی:
پلی‌دوپامین
پوشش‌های هوشمند
چسبندگی زیستی
مهندسی سطح
کاربردهای زیست‌پزشکی

چکیده

پلی‌دوپامین به‌عنوان پلیمر زیست‌الهام‌گرفته از صدف‌های دریایی، در سال‌های اخیر به یکی از مواد کلیدی در مهندسی سطح و فناوری پوشش‌های هوشمند تبدیل شده است. این ماده به‌دلیل 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 پلیمرشدن 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 فیزیکی-شیمیایی پلی‌دوپامین از جمله چسبندگی چندمنظوره، واکنش‌پذیری سطحی، پایداری مکانیکی، رفتار نورگرمایی و زیست‌سازگاری مورد بحث قرار گرفته است. مرور پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد پلی‌دوپامین می‌تواند به‌عنوان بستری موثر در ساخت پوشش‌های ضدباکتری و ضدفیلم زیستی، سطوح خودتمیزشونده، کاتالیزورهای نوری و سامانه‌های حذف آلاینده‌ها به‌کار 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، پلی‌دوپامین به‌عنوان پلیمر نسل جدید، پیوندی میان علم پوشش، زیست‌فناوری و مهندسی مواد برقرار کرده و مسیر توسعه‌ی مواد پایدار و چندمنظوره را هموار ساخته است.



Corresponding author: * arezvani@sut.ac.ir

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

۱- مقدمه

با پیشرفت فناوری‌های زیستی و افزایش استفاده از مواد و تجهیزات کاشتنی در بدن انسان، کنترل آلودگی‌های میکروبی و پیشگیری از تشکیل فیلم زیستی بر روی این سطوح به یکی از چالش‌های اصلی در حوزه مهندسی زیستی و پزشکی تبدیل شده است (۱). تشکیل فیلم زیستی 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). فیلم‌های زیستی مجموعه‌ای از باکتری‌ها هستند که پس از چسبیدن به سطح، در بستری از پلی‌ساکاریدها[1] 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 فیلم‌های زیستی، کاهش اثربخشی داروهای ضدباکتری و مزمن‌شدن عفونت‌های ناشی از آن‌هاست. پوشش‌های سطحی ضدباکتری از جمله راهکارهایی هستند که برای کاهش تشکیل فیلم زیستی پیشنهاد شده‌اند (۴). بر اساس گزارش سازمان جهانی بهداشت، بیش از ۶۰ درصد عفونت‌های بیمارستانی ناشی از تشکیل فیلم‌های زیستی روی سطوح زیست‌مواد 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 ضدباکتری، به‌ویژه در مرحله آغازین تشکیل فیلم زیستی، مورد توجه قرار گرفته است. از این رو دستیابی به یک پوشش سطحی پایدار با مقاومت طولانی مدت در برابر تشکیل فیلم زیستی همچنان یک چالش است. شیمی پلیمر شدن مبتنی بر کاتکول[2] 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 فیلم زیستی هنوز حل نشده است (۵). از این رو پلی‌دوپامین[3] (PDA)، به عنوان یک پلیمر الهام‌گرفته از ساختار چسبنده صدف دریایی، دارای قابلیت پوشش‌دهی عالی، زیست سازگاری 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 ضدباکتری 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 پلیمر زیستی به عنوان یک آنالوگ مصنوعی ملانین طبیعی شناخته می‌شود و به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردش، در پوشش‌های نازک، بادوام و آب‌دوست[4] 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 به‌عنوان یک بستر نوین برای اصلاح سطح مواد زیستی و افزایش مقاومت آن‌ها در برابر تشکیل فیلم زیستی جلب شده است. علاوه بر این، پلی‌دوپامین جذب نوری گسترده و بازده تبدیل نورگرمایی[5] 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 ضدباکتری 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، سازوکار دقیق عملکرد ضدفیلم زیستی 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 ضدباکتری و ضدفیلم زیستی این پوشش‌ها، نقش ساختار و روش‌های پلیمرشدن در بهبود ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و قابلیت‌های نوین پلی‌دوپامین در توسعه پوشش‌های هوشمند، کاتالیزوری نوری[6] و خودترمیم‌شونده[7] می‌پردازد. همچنین، با بررسی محدودیت‌ها، چالش‌های صنعتی و مسیرهای 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- منشا الهام زیستی

سال ۲۰۰۷ لی[8] و همکارانش 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

[1] Polysaccharide
[2] Catechol
[3] Polydopamine
[4] Hydrophilic
[5] Photothermal
[6] Photocatalyst
[7] Self-healing
[8] Lee

کاتکول 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[1] 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 منحصربه‌فردی در پلیمرشدن 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، توسعه پلی‌دوپامین و کاربردهای گسترده آن در علوم مواد و فناوری‌های زیستی را فراهم ساخته است (۱۳).

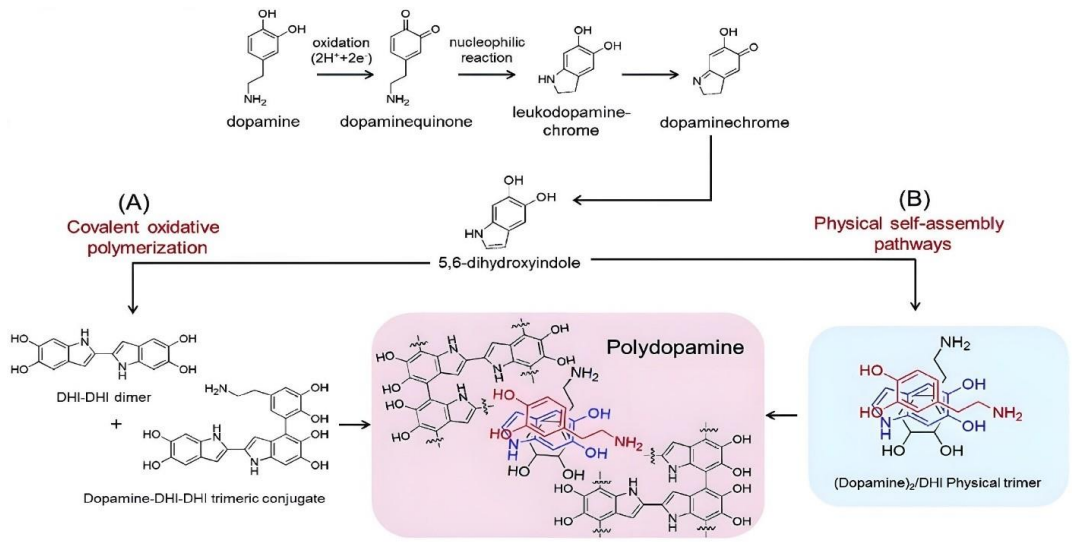
۲-۲- سازوکار پلیمرشدن

پوشش‌دهی با پلی‌دوپامین به‌عنوان روشی نوین برای کنترل دقیق ویژگی‌های سطحی مواد مطرح شده است. الهام اصلی این فناوری از سامانه‌پ چسبنده 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 زیست‌مواد[2]، نانومواد[3]، سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی[4]، حسگرها[5] و کاتالیست‌ها[6] مورد استفاده قرار گرفته‌اند. گستردگی این کاربردها ریشه در ساختار ویژه و خواص منحصربه‌فرد پلی‌دوپامین دارد (۱۴). فرایند تشکیل پلی‌دوپامین معمولا از طریق اکسایش قلیایی دوپامین در محلول‌های آبی با pH بالاتر از ۸ انجام می‌شود. در این شرایط، دوپامین به‌صورت خودبه‌خودی اکسید شده، سپس پلیمر می‌شود و در نهایت لایه‌ای قهوه‌ای رنگ و یکنواخت بر روی سطح ایجاد می‌کند (۸، ۱۵). مطالعات متعدد نشان داده‌اند که مسیر پلیمرشدن پلی‌دوپامین شباهت چشم‌گیری به مسیرهای زیستی سنتز ملانین دارد. در این فرایند، دوپامین ابتدا به ترکیب میانی ۵،۶-دی‌هیدروکسی‌ایندول[7] (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 اکسایشی، 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 اکسیدشده آن صورت می‌گیرد (شکل ۱). بر اساس شواهد تجربی، کمپلکس‌های پایدار در کنار پلیمرشدن اکسایشی شکل می‌گیرند و به‌طور هم‌زمان در ایجاد ساختار نهایی پلی‌دوپامین نقش دارند. به این ترتیب، پلی‌دوپامین حاصل از دو مسیر پلیمرشدن کووالانسی و خودآرایی فیزیکی تشکیل می‌شود. این دوگانگی در سازوکار، دلیل اصلی خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد پوشش‌های پلی‌دوپامینی محسوب می‌شود (۱۴). نکته مهم این است که طی این فرایند، تمامی مولکول‌های دوپامین مستقیماً پلیمر 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 غیرکووالانسی 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).

۲-۳- روش‌های پلیمرشدن

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

[1] Dopamine
[2] Biomaterial
[3] Nanomaterial
[4] Energy storage
[5] Sensor
[6] Catalyst
[7] 5,6-dihydroxyindole



شکل ۱: سازوکار پلیمرشدن پلی‌دوپامین (۱۴).
Figure 1: Mechanism of Polydopamine Polymerization (14).

۲-۳-۱- پلیمرشدن محلولی

در میان روش های موجود، پلیمرشدن محلولی متداول‌ترین و ساده‌ترین شیوه برای تولید لایه‌های پلی‌دوپامینی است. در این روش، هیدروکلرید دوپامین در محلول بافر تریس[1] با pH قلیایی، در حضور اکسیژن و معمولا در دمای حدود ۲۵ درجه سانتی‌گراد، به‌صورت خودبه‌خودی اکسید شده و به پلی‌دوپامین تبدیل می شود (۱۷). طی این فرایند، تغییر رنگ محلول از بی‌رنگ به قهوه‌ای تیره مشاهده می‌شود که نشانه‌ی آغاز تشکیل لایه پلی‌دوپامین بر روی سطح است. در این مسیر، دوپامین ابتدا به دوپامین-کینون اکسید شده و سپس از طریق واکنش‌های شیمیایی مانند شیف‌بیس[2] و افزایش مایکل[3] شبکه‌ای پلیمری شکل می‌گیرد (۱۸). این فرایند به دلیل سادگی، کم‌هزینه بودن و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، در بسیاری از پژوهش‌های آزمایشگاهی به‌عنوان روش مرجع به کار می‌رود. با این حال، تشکیل کامل لایه پلیمری در این روش معمولا زمان‌بر است (تا حدود ۲۴ ساعت طول می‌کشد) و در محیط‌های اسیدی یا در حضور حلال‌های آلی قوی از پایداری محدودی برخوردار است (۱۹، ۱۶، ۶). در این میان، بخشی از مولکول‌های دوپامین و ۵،۶-دی‌هیدروکسی‌ایندول که واکنش نداده‌اند، می‌توانند از طریق واکنش های افزایش مایکل و نیز برهم‌کنش های فیزیکی ضعیف، الیگومرهای کوچکی تشکیل دهند. این الیگومرها در رشد نهایی لایه‌ی پلی‌دوپامین نقش موثری دارند. (۲۱، ۲۰، ۱۸). بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که برای توصیف چگونگی تشکیل لایه 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 به‌صورت تجمعات شبه‌نانوذره‌ای به سطح می‌چسبند (۱۸). در مدل سوم، خودآرایی فیزیکی الیگومرهای کوچک DHI از طریق انباشتگی π-π و ایجاد پیوندهای هیدروژنی صورت می‌گیرد و در نهایت منجر به شکل‌گیری لایه‌های متراکم و یکنواخت پلی‌دوپامین می‌شود (۲۲).

۲-۳-۲- پلیمرشدن آنزیمی

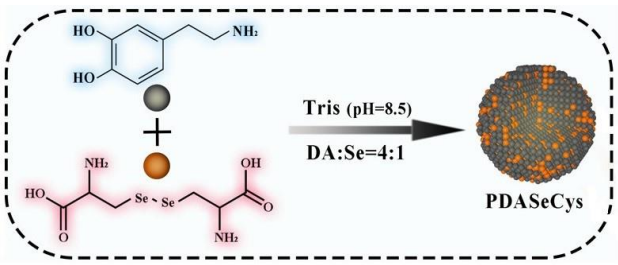
برای رفع برخی از محدودیت‌های روش پلیمرشدن محلولی، شیوه پلیمرشدن آنزیمی توسعه یافته است. در این روش از آنزیم لاکاز[4] برای اکسایش دوپامین در محیطی اسیدی و در حضور بافر سدیم‌استات[5] استفاده می‌شود (۲۴، ۲۳). فرایند در مدت‌زمان کوتاهی در حدود یک ساعت، انجام می‌گیرد و در نتیجه آن، پوشش‌های پلی‌دوپامینی به‌صورت یکنواخت‌تر و با سرعت بالاتر تشکیل می‌شوند. این روش علاوه بر کاهش قابل‌توجه زمان واکنش، پایداری پوشش را در محیط‌های زیستی و شرایط اسیدی افزایش می‌دهد. با این وجود، نیاز به آنزیم‌های خاص و گران‌قیمت، و همچنین حساسیت زیاد فعالیت آنزیمی به دما، pH و ناخالصی‌های محیط، از جمله محدودیت‌های این روش به شمار می‌روند (۲۳، ۱۶). ملانین[6] به‌عنوان یک ماکرومولکول زیستی طبیعی در اغلب موجودات زنده وجود دارد و به دلیل توانایی بالای خود در حذف

[1] Tris(hydroxymethyl)aminomethane
[2] Schiff base
[3] Michael addition
[4] Laccase Enzyme
[5] Sodium acetate
[6] Melanin

رادیکال‌های آزاد، نقش مهمی در فرایندهای پاداکسنده ایفا می‌کند (۲۴). در میان انواع ملانین‌ها، نوعی از آن که در مغز انسان یافت می‌شود با عنوان نوروملانین[1]شناخته می‌شود (۲۵). پلی‌دوپامین که متداول‌ترین نوع ملانین مصنوعی محسوب می‌شود، از نظر ساختاری شباهت زیادی با ملانین طبیعی دارد. وجود گروه‌های کاتکولی در ساختار آن، خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای ایجاد کرده است که موجب کاربرد گسترده این ماده در زمینه‌هایی چون تصویربرداری زیستی، سامانه‌های دارورسانی و درمان تومورها شده است (۲۷، ۲۶). علاوه بر این، پلی‌دوپامین به‌دلیل توانایی چشم‌گیر در مهار رادیکال‌های آزاد، چشم‌انداز گسترده‌ای در درمان بیماری‌های التهابی نشان داده است (۲۸). پژوهش‌ها حاکی از آن هستند که ملانین طبیعی و پلی‌دوپامین هر دو مجموعه‌ای از فعالیت‌های شبه‌آنزیمی را از خود بروز می‌دهند و می‌توانند عملکرد آنزیم‌های پاداکسنده مانند سوپراکسید دیسموتاز[2] (SOD) و کاتالاز[3](CAT) را تقلید کنند، هرچند که فاقد فعالیت مشابه آنزیم گلوتاتیون پراکسیداز[4] (GPx) هستند. در حال حاضر، بیشتر راهبردهای درمانی مبتنی بر پلی‌دوپامین بر توانایی این ماده در حمل و انتقال ترکیبات فعال استوارند (۲۹). بر همین اساس، پژوهشگران با ترکیب پلی‌دوپامین و اسید آمینه سلنوسیستئین[5](SeCys) موفق به سنتز نانوکامپوزیتی شدند که دارای رفتار مشابه گلوتاتیون پراکسیداز است (شکل ۲). این نانوکامپوزیت با عنوان پلی‌دوپامین-سلنوسیستئین (PDA–SeCys) شناخته می‌شود و بررسی‌ها نشان داده‌اند که علاوه بر حفظ فعالیت‌های شبه‌آنزیمی سوپراکسید دیسموتاز و کاتالاز همانند پلی‌دوپامین خالص، توانایی بیشتری در مهار رادیکال‌های آزاد و فعالیت شبه‌گلوتاتیون پراکسیدازی از خود نشان می‌دهد (۳۰).

۲-۳-۳- پلیمرشدن هیدروترمال

در روش پلیمرشدن هیدروترمال[6] دوپامین در شرایط اسیدی قوی (pH ۱ تا ۳)، تحت دما و فشار بالا در یک اتوکلاو[7]قرار می‌گیرد تا اکسید شده و به پلی‌دوپامین تبدیل شود.



شکل ۲: فرایند سنتز نانوذرات پلی‌دوپامین-سلنوسیستئین (۳۰).
Figure 2: Synthesis process of PDA-SeCys nanoparticles (30).

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 مهندسی‌شده بدون نیاز به محیط قلیایی است که کار با زیرلایه‌های حساس به قلیا را ممکن می‌سازد و دامنه مواد قابل‌پوشش را گسترش می‌دهد. در مجموع، پلیمرشدن هیدروترمال به‌عنوان روشی نوین و کارآمد، نه‌تنها محدودیت‌های شیمی قلیایی را برطرف می‌کند، بلکه چشم‌اندازی عملی برای کاربردهای زیست‌مواد و نانوفناوری فراهم می‌آورد و می‌تواند به تحول در طراحی و ساخت پوشش‌های مبتنی بر پلی‌دوپامین منجر شود (۳۲).

۲-۳-۴- الکتروپلیمرشدن

روش الکتروپلیمرشدن[8] پلی‌دوپامین از طریق واکنش اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین روی یک الکترود 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 الکتروپلیمرشدن 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 فرایند پلیمرشدن سطحی، الکتروپلیمرشدن روشی جالب برای تولید لایه‌های نانوحفره عامل‌دار 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 زیستی، رسوب‌گذاری پلیمر روی سطوح رسانا از طریق الکتروپلیمرشدن مزایای متعددی را ارائه می‌دهد (۳۵، ۳۴). درحالی‌که روش‌های پلیمرشدن مرسوم، مانند پوشش‌دهی غوطه‌وری، معمولا چندین ساعت طول می‌کشد تا پوشش‌های پلیمری پایدار تشکیل شوند، رسوب فیلم از طریق الکتروپلیمرشدن روشی بسیار سریع برای تشکیل فیلم‌های پلیمری یکنواخت در عرض چند ثانیه است (۳۶). در سال‌های اخیر، الکتروپلیمرشدن به عنوان یک روش مناسب برای مونومرهای غیررسانا

[1] Neuromelanin
[2] Superoxide dismutase
[3] Catalase
[4] Glutathione peroxidase
[5] Selenocysteine
[6] Hydrothermal
[7] Autoclave
[8] Electropolymerization

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 الکتروپلیمرشدن، پلی‌دوپامین را به انتخاب مناسبی برای عامل‌دارکردن 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 الکتروپلیمرشدن فیلم‌های نازک همگن پلی‌دوپامین برای عامل‌دارکردن نانوحفره‌های فیلم‌های سیلیکای مزوحفره می‌پردازد (شکل ۳).

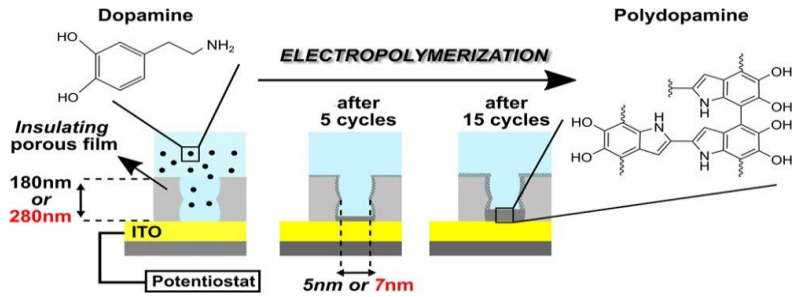
۲-۴- تاثیر عوامل مختلف بر پلیمرشدن

شرایط پلیمرشدن دوپامین نقش تعیین‌کننده‌ای در ساختار نهایی، ترکیب شیمیایی، یکنواختی و در نتیجه عملکرد پوشش‌های پلی‌دوپامینی دارد. عواملی نظیر pH، نوع بافر، غلظت مونومر، دما، زمان واکنش، میزان اکسیژن محلول و جنس زیرلایه، مستقیما بر مسیر اکسایش، سرعت پلیمرشدن و شکل‌گیری لایه‌های فعال تاثیر می‌گذارند. درک دقیق اثر این متغیرها برای طراحی پوشش‌هایی با پایداری شیمیایی مناسب و پاسخ زیستی مطلوب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۶، ۱۶).

۲-۴-۱- تاثیر pH بر شرایط پلیمرشدن

pH محیط واکنش مهم‌ترین عامل مؤثر بر پلیمرشدن دوپامین است و تغییر آن می‌تواند بر سرعت واکنش و اندازه نهایی ذرات پلی‌دوپامین اثر بگذارد؛ به‌طوری‌که pH بالاتر موجب تسریع اکسایش دوپامین و تشکیل ذرات بزرگ‌تر شده، در حالی‌که کاهش تدریجی pH در طول واکنش منجر به کند شدن پلیمر شدن و محدود شدن رشد ذرات می شود (۳۸). پلیمرشدن دوپامین عموما در محیط‌های قلیایی ضعیف انجام می‌شود چون در این شرایط، گروه‌های کاتکولی به‌راحتی اکسید شده و به ترکیب میانی دوپامین-کوئینون[1] تبدیل می‌شوند که تشکیل آن گام کلیدی در رشد زنجیره‌های پلیمری است. در این فرایند، اکسیژن محلول در محیط با اکسیژن موجود در هوا نقش اکسیدکننده‌ی اصلی را ایفا کرده و مسیر تبدیل دوپامین به پلی‌دوپامین را تسهیل می‌کند (۶). اثر محیط شیمیایی تنها به pH ختم نمی شود. نوع بافر نیز در تعیین اندازه ذرات، ریخت، نرخ رشد و حتی ویژگی‌های پارامغناطیسی لایه نقش دارد. بافر تریس به‌عنوان یکی از کارآ مدترین محیط ها برای کنترل ا ندازه ذرات و جلوگیری از تجمع آن‌ها شناخته می‌شود، زیرا با ایجاد پایداری الکترواستاتیکی[2] در محلول، رشد بیش‌ازحد ذرات را مهار می‌کند. در مقابل، استفاده از بافرهای فسفات[3] یا بی‌کربنات[4] چنین خاصیتی ندارد و معمولا منجر به تشکیل ذرات درشت‌تر و لایه‌های ضخیم‌تر از پلی‌دوپامین می‌شود (۳۹). مطالعات تجربی نشان داده‌اند که افزایش pH از حدود ۷/۹ به ۸/۵ موجب افزایش ضخامت می‌شود، اما در مقادیر بالاتر از ۸/۲، تعداد تجمعات سطحی افزایش یافته و یکنواختی فیلم کاهش می یابد. در نتیجه، pH بهینه برای تشکیل فیلم‌های یکنواخت و همگن حدود ۸/۲ گزارش شده است، جایی که سرعت رسوب‌دهی نسبتا بالا و زبری سطح در حداقل مقدار خود قرار دارد (۴۰). از منظر واکنش‌زایی، در مراحل اولیه پلیمرشدن گونه‌های بینابینی مانند دوپامین‌کروم[5] و پلی کاتکول‌آمین[6] نقش تعیین‌کننده‌ای در رشد فیلم دارند و تشکیل این ترکیبات به شدت به شرایط pH وابسته است.

در محیط‌های اسیدی، به‌دلیل پروتون‌دار شدن گروه‌های آمینی، نرخ اکسیداسیون کاهش می‌یابد و واکنش به سمت تشکیل الیگومرهای ناپایدار هدایت می‌شود. اما در محیط قلیایی، تشکیل کوئینون[7] و حلقه‌های ایندولی تسهیل شده و رشد شبکه‌های پلیمری پایدارتر صورت می‌گیرد (۴۱).



شکل ۳: فرایند الکتروپلیمرشدن پلی‌دوپامین برای عامل‌دارکردن نانوحفره‌های فیلم‌های سیلیکای مزوحفره (۳۷).

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

[1] Dopamine-quinone
[2] Electrostatic
[3] phosphate
[4] Bicarbonate buffer
[5] Dopaminechrome
[6] Polycatecholamine
[7] Quinone

به‌طور کلی، pH با تنظیم گونه‌های فعال واکنشی، نقش تعیین‌کننده‌ای در ساختار شیمیایی، مورفولوژی و خواص سطحی نهایی پوشش‌های پلی‌دوپامین ایفا می‌کند و کنترل دقیق آن برای دستیابی به پوشش‌های یکنواخت و پایدار با عملکرد زیستی مطلوب ضروری است.

۲-۴-۲- تاثیر غلظت دوپامین

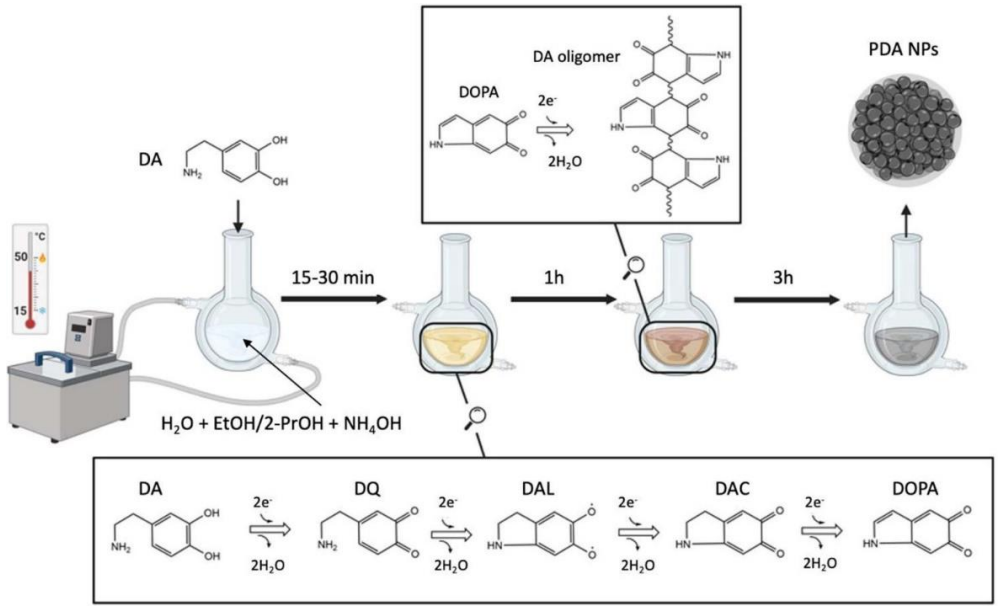
غلظت هیدروکلرید دوپامین به‌عنوان پیش‌ماده اصلی پلیمرشدن پلی‌دوپامین، نقش مهمی در سرعت واکنش، ضخامت و یکنواختی لایه نهایی ایفا می‌کند؛ به‌گونه‌ای که افزایش غلظت معمولا موجب تسریع پلیمرشدن و رسوب سریع‌تر فیلم می‌شود، اما لزوما به بهبود ساختار پوشش منجر نمی‌گردد. در شرایط متداول، این فرایند در محلول بافر تریس با pH حدود ۸/۵ و غلظت دوپامین ۲ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر انجام می‌شود که طی آن لایه‌ای نازک از پلی‌دوپامین در مدت ۲۴ ساعت به ضخامت تقریبی ۴۰ تا ۵۰ نانومتر تشکیل می‌گردد (۱۶). بررسی‌ها نشان داده‌اند که با افزایش غلظت تا حدود ۷/۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، نرخ رسوب‌دهی افزایش می‌یابد و ضخامت فیلم نیز رشد می‌کند. با این حال، رشد سریع معمولا با افزایش زبری سطح همراه است که یکنواختی فیلم را کاهش می‌دهد. در غلظت‌های بالاتر، ذرات پلی‌دوپامین به‌صورت توده‌ای در محلول تجمع یابند. در نتیجه، بخشی از مواد پلیمری به جای تشکیل لایه منسجم، به‌صورت ذرات پراکنده در محلول باقی می‌ماند (۴۲). در چنین حالتی، به‌جای رشد لایه پیوسته، ذرات پلیمری در فاز محلول تشکیل می‌شوند و کارایی پوشش‌دهی کاهش می‌یابد. این رفتار بیانگر آن است که برای به‌دست آوردن فیلم‌های یکنواخت و پایدار، لازم است غلظت پیش‌ماده در محدوده‌ی بهینه نگه داشته شود تا تعادل میان رشد سطحی و ذرات واکنش‌دهنده برقرار بماند (۴۰). از سوی دیگر، ترکیب غلظت با شرایط اکسایش نقش تعیین‌کننده‌ای در کیفیت فیلم دارد. مطالعات مقایسه‌ای نشان داده‌اند که در غلظت‌های پایین دوپامین، اگر فرایند اکسایش 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 پلیمرشدن تاثیر مستقیم دارند (۴۳). همچنین در سامانه‌هایی که پلی‌دوپامین بر روی ساختارهای نانومقیاس یا سامانه‌های لیپوزومی[1] تشکیل می‌شود، تاثیر 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 دومحیط‌دوست[2] مشتق‌شده از دوپامین، نوع بافر و ماهیت سطح زیرین سهم بیشتری در تعیین ریخت 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 فسفاتی، فیلم‌هایی نازک‌تر و دوبعدی با یکنواختی بالاتر تشکیل می‌گردد (۷). در مجموع می‌توان گفت غلظت دوپامین یکی از موثرترین متغیرهای کنترل‌کننده فرایند پلیمرشدن است. چون هم بر نرخ تشکیل و ضخامت لایه اثر می‌گذارد و هم از طریق تغییر در سازوکار رشد، ریخت 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- تاثیر دما و زمان

دما نقش مهمی در پلیمرشدن دوپامین و نرخ رسوب‌دهی پلی‌دوپامین دارد، به‌طوری‌که افزایش آن موجب تسریع اکسایش و تشکیل سریع‌تر لایه‌ها می‌شود. با این حال، دماهای بیش از حد بالا می‌توانند با محدودکردن 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 درجه سانتی‌گراد معمولا با تسریع چشم‌گیر فرایند خوداکسایش 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 (۱۶، ۶). دما نه‌تنها بر سرعت کلی واکنش، بلکه بر اندازه، توزیع و پایداری نانوذرات پلی‌دوپامین نیز تاثیر مستقیم دارد. افزایش دما در محدوده ۱۵ تا ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد موجب کاهش اندازه ذرات و افزایش بازده پلیمرشدن 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 ، اندازه میانگین ذرات معمولا به کمتر از ۱۰۰ نانومتر کاهش می‌یابد و زمان لازم برای رسیدن به تعادل اندازه نیز کوتاه‌تر می‌شود.

[1] Liposome

[2] Amphiphilic



شکل ۴: تاثیر دما بر اندازه نانوذرات پلی‌دوپامین سنتزشده 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).

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 محسوسی شود. این ویژگی نشان می‌دهد که دمای واکنش نه‌تنها ابزار موثری برای تسریع پلیمرشدن است، بلکه می‌تواند برای کنترل هدفمند اندازه و پایداری نانوذرات در کاربردهای زیست‌پزشکی به‌کار رود (۴۶).

افزون بر دما، زمان واکنش نیز از عوامل تعیین‌کننده در رشد و ریخت نانوذرات پلی‌دوپامین است. در مراحل آغازین پلیمرشدن، هسته‌زایی به‌سرعت رخ می‌دهد و سپس با گذشت زمان، ذرات رشد کرده و اندازه میانگین آن‌ها افزایش می‌یابد. افزایش زمان واکنش از ۶ تا ۲۴ ساعت معمولا سبب افزایش اندازه ذرات از حدود ۱۴۰ به ۲۰۰ نانومتر می‌شود، اما پس از این بازه تغییر قابل‌توجهی مشاهده نمی‌گردد که بیانگر توقف نسبی واکنش‌های خودبه‌خودی است (۴۷). با گذشت زمان بیشتر، تراکم شبکه‌های پلیمری افزایش یافته و درجه پلیمرشدن بالا می‌رود، به‌گونه‌ای 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 پلیمرشدن 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 کلوئیدی 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 پلی‌دوپامین با اندازه یکنواخت، پایداری بالا و ساختار قابل پیش‌بینی ضروری است. انتخاب دمای مناسب در کنار تعیین بازه زمانی بهینه (معمولا بین ۳ تا ۲۴ ساعت) سبب می‌شود فرایند پلیمرشدن 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 قابل‌پیش‌بینی ضروری است.

۲-۴-۴- شرایط اکسایش و انتخاب اکسیدکننده

اکسایش گروه‌های کاتکول در فرایند پلیمرشدن دوپامین برای تشکیل پلی‌دوپامین 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 پلی‌دوپامین در سطح آزاد نسبت به نواحی غوطه‌ور می‌شود. به‌طور کلی، شرایط اکسایش و نوع عامل اکسیدکننده نقش تعیین‌کننده‌ای در سرعت پلیمرشدن، یکنواختی و ساختار نهایی لایه‌های پلی‌دوپامین دارند به‌گونه‌ای که علاوه بر اکسیژن محیطی، استفاده از اکسیدکننده‌های قوی‌تر می‌تواند نرخ واکنش و بازده فرایند را افزایش دهد (۵۱). شدت بالای اکسایش می‌تواند کنترل بر رشد پلی‌دوپامین را کاهش داده و موجب افزایش

زبری و ناهمگنی سطح شود؛ ازاین‌رو 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 حالی‌که اکسایش مستقیم در غیاب این یون‌ها ممکن است به تشکیل فیلم‌های کمتر پایدار منجر شود (۴۱). دسترسی به اکسیژن در طول پلیمرشدن 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 اکسایش دوپامین را حتی در محیط‌های اسیدی تسهیل کنند. در همین راستا، آنزیم‌هایی مانند لاکاز و پراکسیداز قادرند این فرایند را در شرایط زیستی تقلید و کنترل کنند. به‌طور کلی، شرایط اکسایش نقش کلیدی در کنترل مسیر شیمیایی و ویژگی‌های نهایی پلی‌دوپامین دارد. انتخاب نوع اکسیدکننده و میزان دسترسی به اکسیژن، تعیین‌کننده ریخت، بار سطحی و رفتار شیمیایی فیلم هستند (۵۲، ۴۳، ۴۱). کنترل دقیق این عوامل امکان دست‌یابی به پوشش‌هایی یکنواخت، پایدار و واکنش‌پذیر 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 تعیین‌کننده‌ای در ضخامت، ریخت، یکنواختی و چسبندگی لایه‌های پلی‌دوپامین دارد (۵۳). ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی سطح زیرلایه، از جمله گروه‌های عاملی و انرژی سطحی، بر جذب اولیه دوپامین و رشد فیلم‌های پلی‌دوپامین اثرگذارند؛ به‌طوری‌که 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 پلی‌اتیلن[1] یا پلی‌تترافلوئورواتیلن[2] (PTFE) فاقد این گروه‌های فعال‌اند و در نتیجه، تمایل کمتری به جذب دوپامین دارند. در چنین مواردی معمولا از روش‌هایی نظیر اصلاح شیمیایی سطح یا افزودن لایه‌های واسطه برای تسهیل فرایند جذب اولیه استفاده می‌شود (۵۴). ضخامت فیلم‌های پلی‌دوپامینی نیز به نوع زیرلایه وابستگی قابل‌توجهی دارد. بر روی زیرلایه‌های سیلیکایی و شیشه‌ای، پس از ۲۴ ساعت پلیمرشدن، ضخامت لایه معمولا در حدود ۵۰ نانومتر است. در حالی‌که در زیرلایه‌های پلیمری متخلخل مانند پلی‌یورتان[3] رشد لایه می‌تواند تا چند روز ادامه یابد و ضخامت آن به بیش از ۲۴۰ نانومتر برسد. این اختلاف رفتاری ناشی از نفوذ گونه‌های اکسیدشده دوپامین در منافذ سطحی و رشد درونی فیلم است. زبری سطح و میزان رطوبت نیز در این پدیده نقش دارند. سطوح زبر و مرطوب‌تر معمولا نرخ رسوب‌دهی بالاتری دارند و لایه‌های ضخیم‌تری از پلی‌دوپامین ایجاد می‌کنند (۵۵).

همچنین مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از لایه واسطه پلی‌دوپامین برای اتصال فلزاتی مانند نیکل و آهن بر روی زیرلایه‌های پلیمری انعطاف‌پذیر، موجب افزایش قابل‌توجه استحکام چسبندگی می‌شود. این بهبود به دلیل ایجاد پیوندهای کووالانسی، کئوردینانسی و π-π بین پلی‌دوپامین و سطح زیرین است. در مقایسه‌ی زیرلایه‌ها، پلی‌ایمید[4] به دلیل دارا بودن گروه‌های کربونیل و حلقه‌های آروماتیک بیشتر، پیوندهای قوی‌تر و پایدارتری با پلی‌دوپامین تشکیل می‌دهد، در حالی‌که پلی‌اتیلن ترفتالات[5] به‌دلیل ماهیت کمتر قطبی، پیوند ضعیف‌تری برقرار می‌کند (۵۶). به طور کلی، نوع زیرلایه، نقش تعیین‌کننده‌ای در ساختار و چسبندگی نهایی لایه‌های پلی‌دوپامین دارد. سطوح قطبی و زبر تمایل به تشکیل فیلم‌های متراکم‌تر و چسبنده‌تر دارند، در حالی‌که سطوح صاف و غیرقطبی معمولا لایه‌هایی نازک‌تر ایجاد می‌کنند. ازاین‌رو، انتخاب آگاهانه‌ی نوع زیرلایه و در صورت لزوم اصلاح اولیه آن، راهکاری مؤثر برای افزایش یکنواختی و عملکرد پوشش‌های پلی‌دوپامین در کاربردهای زیست‌پزشکی، حسگری و مهندسی سطح محسوب می‌شود (۵۶-۵۴).

۲-۴-۶- تاثیر پرتو فرابنفش

تابش پرتو فرابنفش می‌تواند با فعال‌سازی واکنش‌های اکسایشی، سرعت پلیمرشدن دوپامین را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد. به‌طوری‌که در حضور UV ضخامت لایه‌های پلی‌دوپامین در مدت ۱۰ ساعت به حدود ۸۰ نانومتر می‌رسد، درحالی‌که این مقدار در شرایط تاریک حدود ۲۰ نانومتر گزارش شده است (۵۷). تابش پرتو فرابنفش در محدوده ۲۵۴-۲۶۰ نانومتر می‌تواند حتی در pH خنثی یا اسیدی، با تولید گونه‌های فعال اکسیژنی (ROS)، پلیمرشدن دوپامین را آغاز کرده و از طریق تسریع اکسایش گروه‌های کاتکولی، سرعت تشکیل و ضخامت فیلم‌های پلی‌دوپامین را به‌طور قابل‌توجهی 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 محدوده ۲۱۸ تا ۲۸۰ نانومتر عامل اصلی برانگیختگی مولکول هستند. این انتقال‌ها باعث تشکیل گونه‌های

[1] Polyethylene
[2] Polytetrafluoroethylene
[3] Polyurethane
[4] Polyimide
[5] Polyethylene terephthalate

میانی ناپایدار و آغاز فرایند اکسایش جزئی مولکول می‌شوند. با افزایش شدت تابش یا غلظت دوپامین، تشکیل گونه‌های کوئینونی و مسیرهای خوداکسایش سرعت بیشتری پیدا می‌کند. همچنین مشخص شده است که بازده کوانتومی تابش فلورسانس[1] در محیط‌های قلیایی کاهش می‌یابد (۵۹). به‌طور کلی، پرتو فرابنفش را می‌توان به‌عنوان یک اکسیدکننده‌ی نوری در فرایند پلیمرشدن 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[2] قبل از پلیمرشدن

پیش‌مونتاژ مونومرهای دوپامین پیش از آغاز پلیمرشدن، با فراهم‌کردن امکان برقراری برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی اولیه، نقش مهمی در هدایت مسیر خودآرایی و کنترل ساختار و ریخت 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 قابل‌کنترل‌تر 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 حلقه آروماتیک دوپامین و زنجیره 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 اکسایش و افزایش نرخ پلیمرشدن 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 پلیمرشدن، راهبردی موثر برای کنترل ریخت و ویژگی‌های شیمیایی پلی‌دوپامین است. با تنظیم برهم‌کنش‌های اولیه مولکولی و طراحی مشتقات ساختاری مناسب، می‌توان مسیر 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 فیزیکی- شیمیایی

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 چسبنده عمومی در اصلاح سطوح تقویت می‌کند. علاوه بر این، پلی‌دوپامین عامل پایداری نوری و رفتار نورگرمایی بوده و موجب تبدیل موثر انرژی نوری به گرما در مواجهه با تابش مرئی و فروسرخ می‌شود. در مجموع، ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی 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، کاتالیزورهای نوری و زیست‌پزشکی فراهم می‌آورد (۱۶، ۶۱).

۳-۱- ساختار و ترکیب شیمیایی

پلی‌دوپامین پلیمر شبه‌ملانینی حاصل از خودپلیمرشدن دوپامین در محیط قلیایی است که از واحدهای کاتکول، آمین، ایندول و کوینون ساخته می‌شود. برخلاف پلیمرهای خطی متداول، ساختار آن بی‌شکل 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 پلیمرشدن، گونه‌های بینابینی مانند دوپامین‌کروم (DAC)، دوپامین‌کوئینون (DAQ) و پلی‌کاتکول‌آمین شکل می‌گیرند. در این فاز، کوپلیمرشدن اکسایشی میان گونه‌های دوپامین‌کروم مسیر اصلی تشکیل الیگومرهای اولیه را پیش می‌برد و سپس واکنش‌های حلقه‌زایی و ایزومرشدن، 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.

[1] Fluorescence

[2] Pre-assembly

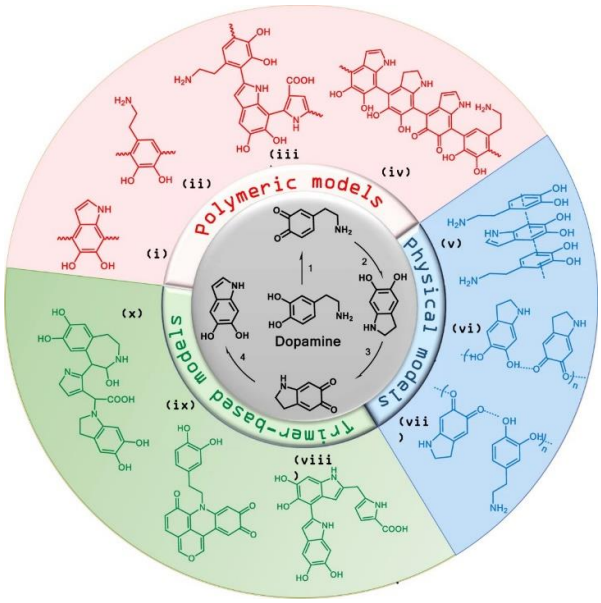
(ب) مدل زنجیره باز پلی‌کاتکول-کوئینون با پیوندهای دوحلقه‌ای که رشد زنجیرهای اکسایشی-تراکمی را توصیف می‌کند.

(ج) مدل سه‌جزئی شامل واحدهای حلقوی ایندولی، غیرحلقوی کاتکول‌آمینی و گروه‌های پیرول‌دی‌کربوکسیلیک‌اسید[1] که ساختار هیبریدی را پیشنهاد می‌کند (۴۱).

ارزیابی‌های ساختاری نشان می‌دهد پلی‌دوپامین صرفا یک پلیمر کووالانسی نیست، بلکه شبکه‌ای هیبریدی از الیگومرهای کوچک درهم‌نشسته است که با نیروهای غیرکووالانسی کنار هم نگه داشته می‌شوند و رفتار ابرمولکولی 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 پلیمرشدن و در نتیجه آرایش ساختاری پلی‌دوپامین را دگرگون سازد. به‌گونه‌ای که گروه‌های الکترون‌کشنده به یکنواختی لایه‌ها می‌افزایند و گروه‌های الکترون‌دهنده نرخ پلیمرشدن 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 (دوپامین‌کروم، دوپامین‌کوئینون) و احیاشده (دی‌هیدروکسی‌ایندول، کاتکول‌آمین) به‌طور متعادل حضور دارند و این ساختار، حاصل از پیوندهای کووالانسی همراه با خودآرایی غیرکووالانسی، پایداری شیمیایی و رفتار نوری ویژه آن به‌شمار می‌آید (۱۶، ۴۱، ۶۱، ۶۲).

۳-۲- چسبندگی و برهم‌کنش سطحی

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های پلی‌دوپامین، چسبندگی قوی و پایدار آن به تقریبا 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 چسبنده پای صدف‌های دریایی دارد. با وجود تشابه ساختاری با دی‌هیدروکسی‌فنیل‌آلانین[2] (DOPA) موجود در این پروتئین‌ها، سازوکار دقیق چسبندگی پلی‌دوپامین هنوز به‌طور کامل روشن نشده و همچنان از موضوعات فعال پژوهشی در علوم سطح و مواد محسوب می‌شود (۶۳).

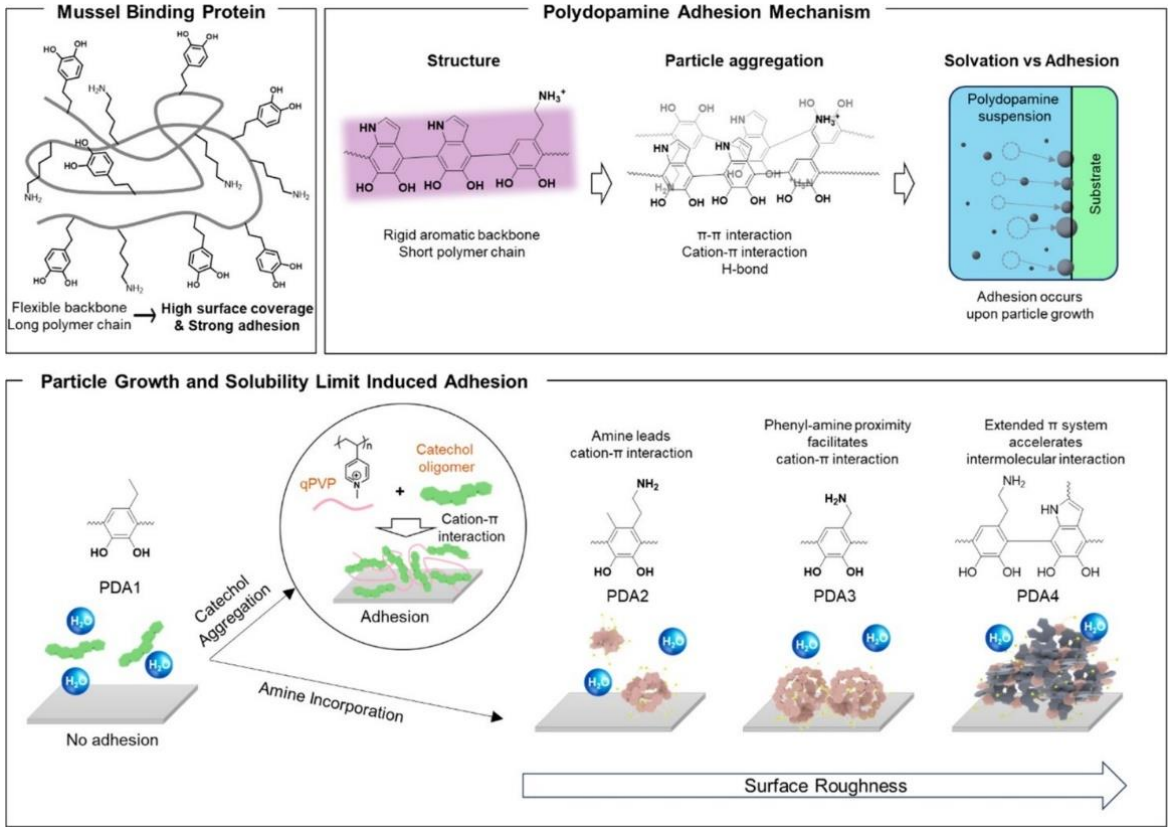


شکل ۵: طرح‌واره مدل‌های ساختاری پلی‌دوپامین (۴۱).

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

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 غیرکووالانسی 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 سازوکار چسبندگی پلی‌دوپامین تنها به حضور گروه‌های کاتکولی محدود نمی‌شود، بلکه پدیده تجمع خودبه‌خودی و دینامیک تجمع[3] نیز در آغاز و پایداری این فرایند 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 اولیه پلی‌دوپامین را تشکیل می‌دهند (شکل ۶). این مدل که با عنوان چسبندگی القاشده توسط تجمع[4] شناخته می‌شود، توانسته است توضیح دهد که پلی‌دوپامین حتی بدون نیاز به عامل‌های فعال‌ساز یا اصلاح سطحی، قادر به چسبیدن به گستره 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.

[1] Carboxylic acid
[2] Dihydroxyphenylalanine
[3] Aggregation Dynamics
[4] Aggregation-Induced Adhesion



شکل ۶: شمایی از سازوکار چسبندگی پلی‌دوپامین (۶۴).

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

همچنین وجود واحدهای دی‌هیدروکسی‌ایندول 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 نتیجه واکنش‌های شیمیایی نیست، بلکه حاصل تعامل هم‌زمان فرایندهای فیزیکی و شیمیایی است. افزون بر این، بررسی‌ها نشان داده‌اند که افزودن یون‌های فلزی به لایه‌های پلی‌دوپامین می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی چسبندگی بین پلیمر و زیرلایه‌های فلزی یا پلیمری را افزایش دهد. یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} با ایجاد پیوندهای کئوردینانسی قوی میان گروه‌های کاتکول و سطح فلز، موجب 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 عالی پلی‌دوپامین نتیجه هم‌افزایی میان پیوندهای شیمیایی، برهم‌کنش‌های فیزیکی و پدیده تجمع خودبه‌خودی است. این ساختار چندعاملی، منشا پایداری و عملکرد بالای پوشش‌های پلی‌دوپامینی در سامانه‌های زیستی، سطوح هوشمند و فناوری‌های نانو محسوب می‌شود.

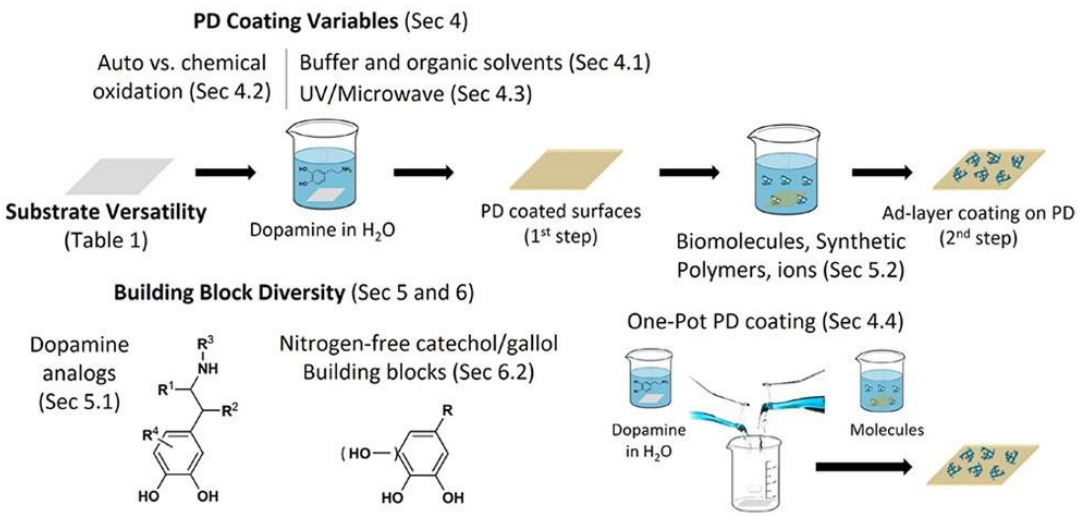
۳-۳- واکنش‌پذیری شیمیایی و اصلاح سطح

به‌دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی فعال، پلی‌دوپامین 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 پلی‌دوپامین به کوئینون اکسید می‌شوند و از طریق واکنش‌های شیف‌بیس و افزایش مایکل با ترکیبات نوکلئوفیل واکنش داده و پیوندهای پایداری ایجاد می‌کنند. این پیوندها موجب استحکام ساختاری و پایداری شیمیایی بالای پوشش‌های پلی‌دوپامینی می‌شوند که در بهبود عملکرد مواد در کاربردهای زیستی و صنعتی نقش مهمی دارد (۲۶). واکنش‌پذیری سطحی پلی‌دوپامین به نسبت میان گروه‌های کاتکول و کوئینون و شرایط اکسایش وابسته است. سطح این پلیمر معمولا 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 پیونددهنده خارجی فراهم سازند. این برهم‌کنش‌ها عمدتا از طریق واکنش‌های افزایشی مایکل و تشکیل پیوندهای شیف‌بیس انجام شده و به ایجاد لایه‌های ثانویه‌ی پایدار بر روی فیلم اولیه منجر می‌شوند. به‌طور کلی،

اصلاح سطح پلی‌دوپامین شامل تشکیل یک لایه 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). واکنش‌پذیری شیمیایی پلی‌دوپامین 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 تقریبا مستقل از جنس زیرلایه می‌شود. این رفتار نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی سطح در مراحل آغازین، مسیرهای اکسایش و پلیمرشدن را هدایت می‌کنند (۶۹). در حضور یون‌های فلزی چندظرفیتی مانند Fe^{3+}، Cu^{2+} و Co^{2+}، گروه‌های کاتکولی پلی‌دوپامین با این یون‌ها پیوندهای کئوردینانسی برقرار می‌کنند. این برهم‌کنش‌ها موجب پایداری شیمیایی بیشتر و تغییر انرژی سطحی فیلم می‌شوند. یون‌های فلزی در این حالت به‌عنوان مراکز اتصال عرضی‌دهنده[1] عمل کرده و شبکه‌ای متراکم‌تر و مقاوم‌تر ایجاد می‌کنند. این ویژگی در طراحی پوشش‌های ضدخوردگی، غشاهای جداسازی و بسترهای زیستی اهمیت زیادی دارد (۷۰). در مجموع، می‌توان گفت واکنش‌پذیری شیمیایی بالای پلی‌دوپامین حاصل حضور هم‌زمان گروه‌های کاتکول، کوئینون، آمین و ایندول است که امکان برقراری پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی 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.

۳-۴- ویژگی‌های نوری و نورگرمایی

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 پرتو فروسرخ (NIR) به گرما را فراهم می‌کند، که در کاربردهای نورگرمایی 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 قابل‌توجه توان جذب نور و بازده تبدیل نورگرمایی می‌شود. نانوساختارهای هیبریدی مانند PDA/Au و PDA/Fe_3O_4 به‌دلیل برهم‌کنش‌های π-π و نیروهای الکترواستاتیکی میان گروه‌های کاتکولی و فلز، انتقال انرژی الکترونی کارآمدتری دارند و می‌توانند با بازده ۴۰ تا ۵۵ درصد تابش پرتو فروسرخ 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).



شکل ۷: شمایی از مراحل تشکیل و اصلاح سطح پلی‌دوپامین (۶۸).
Figure 7: Schematic illustration of the formation and surface modification stages of polydopamine (68).

[1] Cross-linking

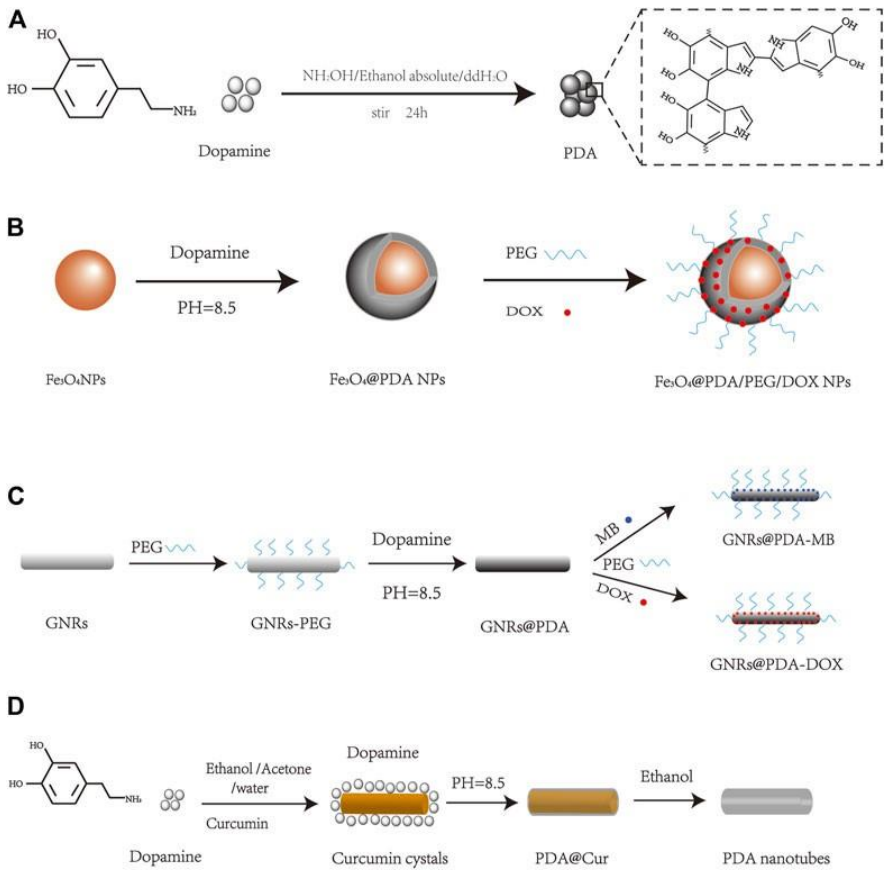
قابلیت اصلاح سطحی آسان پلی‌دوپامین، امکان اتصال مستقیم داروها، پپتیدها[1] و رنگ‌های فلئورسانس را فراهم می‌کند و منجر به تشکیل سامانه‌های ترکیبی با عملکرد تشخیصی- درمانی[2] می‌شود. در سامانه‌های چندلایه طراحی‌شده با لایه‌های نازک پلی‌دوپامین، تابش پرتو فروسرخ باعث افزایش دمای موضعی تا حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد 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 ماده نورگرمایی 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 (۷۴، ۷۳). فرایند ساخت نانوساختارهای مختلف پلی‌دوپامین و ترکیبات هیبریدی آن که در کاربردهای نورگرمایی 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، نانومیله‌ها یا نانولوله‌ها تشکیل شود و بستری مناسب برای بارگذاری و آزادسازی کنترل‌شده‌ی دارو فراهم آورد (۷۸-۷۳).

۳-۶- استحکام مکانیکی و پایداری محیطی

پلی‌دوپامین نقش موثری در افزایش استحکام مکانیکی و بهبود پایداری پوشش‌های آلی و معدنی دارد. این ماده به‌عنوان یک لایه چسباننده زیست‌الهام‌گرفته، قادر است نیروهای برشی و کششی را میان زیرلایه و پوشش منتقل کرده و از جداشدگی یا ترک‌خوردگی در محیط‌های تنشی جلوگیری کند. چنین ویژگی‌هایی موجب شده است که پلی‌دوپامین به یکی از گزینه‌های اصلی برای تقویت پوشش‌های پلیمری، نانومواد و الیاف مهندسی تبدیل شود.



شکل ۸: شمایی از مسیرهای مختلف سنتز نانوساختارهای پلی‌دوپامین و کاربرد آن‌ها در سامانه‌های نانویی نورگرمایی (۷۳).

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

[1] Peptids

[2] Theranostic

افزون بر این، در محیط‌های آبی و زیستی نیز پایداری مکانیکی قابل‌توجهی از خود نشان می‌دهد (۷۹). بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که استفاده از لایه زیرین پلی‌دوپامین در پوشش‌های گرافیتی، مقاومت به خراش را در فشارهای تماسی بیش از ۱/۶ گیگاپاسکال افزایش می‌دهد، بدون آن‌که جداشدگی پوشش مشاهده شود. این بهبود به ایجاد پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های π–π میان پلی‌دوپامین و صفحات گرافیت نسبت داده می‌شود که منجر به تراکم ساختاری بیشتر، کاهش تخلخل سطحی و افزایش مقاومت به سایش می‌گردد (۸۰).

در حوزه مهندسی بافت، پوشش اسکفلدهای[1] متخلخل تیتانیمی (Ti_6Al_4V) با پلی‌دوپامین منجر به افزایش مدول یانگ تا حدود ۱۱/۲ گیگاپاسکال و جلوگیری از پدیده‌ی پوشش تنش[2]شد. تحلیل‌های عددی نیز نشان دادند که لایه‌ی پلی‌دوپامین تنش را به‌صورت یکنواخت‌تر در سطح اسکفلد توزیع می‌کند و در نتیجه، پایداری مکانیکی و زیستی در مراحل اولیه ترمیم استخوان بهبود می‌یابد (۸۱). این یافته‌ها نقش تقویت‌کنندگی مکانیکی پلی‌دوپامین را به‌ویژه در سطوح متخلخل فلزی تایید می‌کند. از نظر پایداری محیطی، لایه‌های پلی‌دوپامینی در برابر تابش نور فرابنفش و رطوبت، به‌مرور دچار تخریب اکسایشی 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[3] پایداری بالاتری نسبت به سطوح سلولزی نشان داده‌اند که بیانگر تاثیر نوع زیرلایه و میزان پیوند کووالانسی در پایداری شیمیایی پلی‌دوپامین است (۹). در مجموع، استحکام مکانیکی و پایداری محیطی پلی‌دوپامین 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 Fe^{3+} و Ca^{2+} از مهم‌ترین دلایل افزایش پایداری حرارتی و مکانیکی آن محسوب می‌شوند. با این حال، برای کاربردهای بلندمدت در محیط‌های بیرونی، استفاده از پوشش‌های محافظ ثانویه یا افزودنی‌های ضد پرتو فرابنفش، برای جلوگیری از تخریب اکسایشی توصیه می‌شود. در نتیجه، پلی‌دوپامین را می‌توان به‌عنوان ماده‌ای پایدار، زیست‌سازگار و مقاوم در برابر تنش‌های مکانیکی و محیطی در پوشش‌های ضدخوردگی و ایمپلنت‌های زیستی به‌کار گرفت (۹, ۸۱-۷۹).

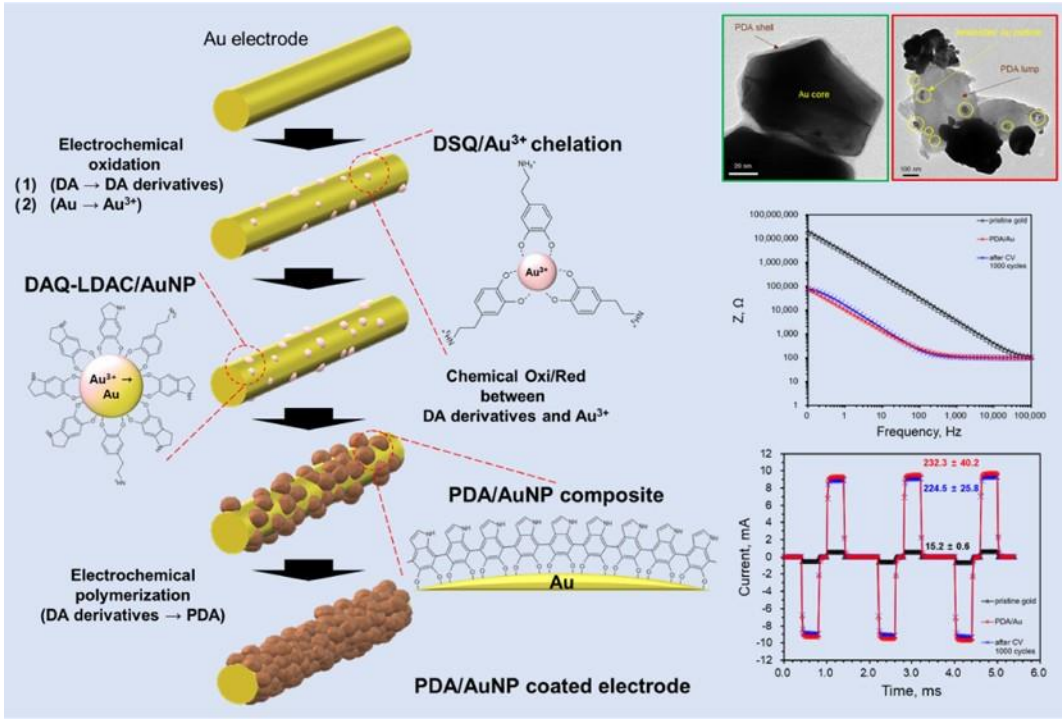
۳-۵- رسانایی الکتریکی و ویژگی‌های الکترونی

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 هیدرونیم در ساختار آن است. این رفتار ترکیبی یونی-الکترونی، ویژگی متمایز پلی‌دوپامین در مقایسه با سایر پلیمرهای زیستی محسوب می‌شود (۸۲، ۶۳). پلی‌دوپامین قادر است ویژگی‌های الکترونی خود را در حین پلیمرشدن و از طریق تغییر نوع زیرلایه یا شرایط رسوب‌دهی تنظیم کند. قابلیتی که آن را به بستری انعطاف‌پذیر برای کاربردهای الکترونیکی زیستی 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 ذخیره بار تا بیش از ۳۰ برابر می‌شود. همان‌طور که در (شکل ۹) نشان داده شده است، این رفتار ناشی از اکسایش 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 چرخه ولتامتری، افت اندکی در ظرفیت ذخیره بار مشاهده می‌شود (۸۳).

در مطالعات بعدی، رشد الکتروشیمیایی پلی‌دوپامین به‌صورت سازوکار ECECEE (انتقال الکترون-واکنش شیمیایی-انتقال الکترون) توصیف شده است. روش‌هایی مانند ولتامتری چرخه‌ای و رسوب‌دهی پالسی امکان کنترل دقیق ضخامت و ریخت لایه‌ها را فراهم کرده و نسبت به خودپلیمرشدن شیمیایی، رسانایی بالاتری ایجاد می‌کنند. داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که فیلم‌های نازک‌تر و متخلخل دارای مقاومت انتقال بار کمتر بوده، در حالی‌که افزایش ضخامت لایه به کاهش رسانایی منجر می‌شود؛ ویژگی 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 محدوده 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 بی‌شکل و آروماتیک پلی‌دوپامین امکان رسانایی دوگانه‌ی الکترونی و یونی را فراهم می‌کند که می‌تواند بسته به شرایط سنتز و نوع زیرلایه تنظیم شود.

[1] Scaffold
[2] Stress shielding
[3] Polycarbonate



شکل ۹: شمایی از سازوکار تشکیل کامپوزیت رسانای پلی‌دوپامین/نانوذرات طلا بر روی الکترود طلا از طریق پلیمرشدن 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).

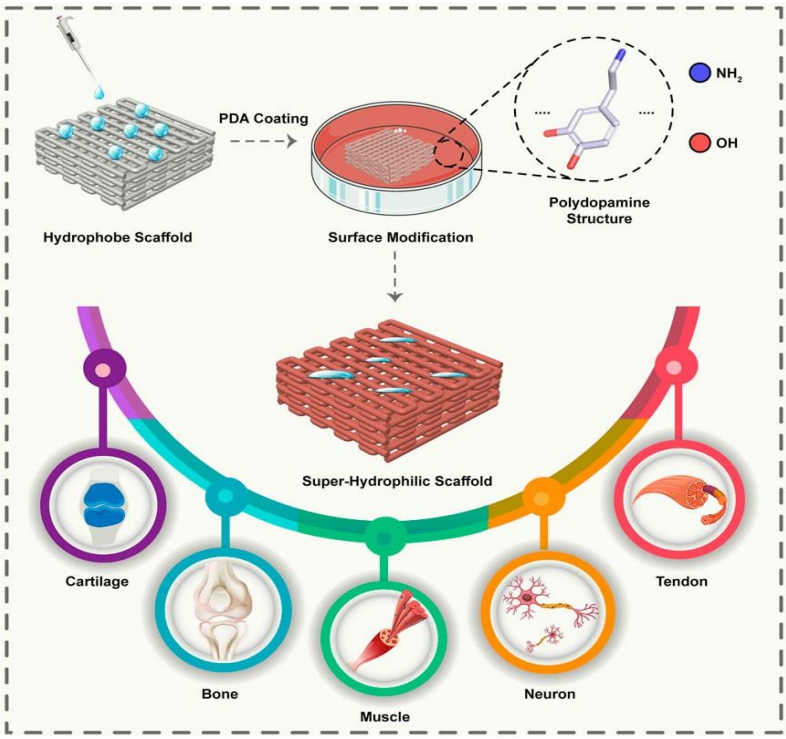
با کنترل روش رسوب‌دهی، افزودن نانوذرات رسانا و اصلاح شیمیایی، رسانایی پلی‌دوپامین قابل تغییر است. این قابلیت، همراه با زیست‌سازگاری و پایداری شیمیایی بالا، پلی‌دوپامین را به یکی از بسترهای کلیدی برای توسعه الکترودهای زیستی، حسگرهای الکتروشیمیایی و دستگاه‌های زیست‌الهام‌گرفته تبدیل کرده است.

۳-۷- زیست‌سازگاری و تجزیه‌پذیری

زیست‌سازگاری از مهم‌ترین معیارها در ارزیابی مواد مورد استفاده در کاربردهای زیست‌پزشکی است. از آن‌جا که پلی‌دوپامین یکی از مشتقات ساختاری ملانین طبیعی در بدن انسان است، انتظار می‌رود که زیست‌سازگاری بالایی داشته و خطر واکنش‌های ناخواسته یا عوارض جانبی را به حداقل برساند. نتایج پژوهش‌های مختلف نشان داده‌اند که پوشش‌دهی سطوح با پلی‌دوپامین نه‌تنها فاقد اثرات سمی است، بلکه چسبندگی و تکثیر سلولی را نیز بهبود می‌بخشد. این اثر، مستقل از نوع زیرلایه مشاهده شده و بیانگر سازگاری بالای پلی‌دوپامین با محیط‌های زیستی و تاثیر مثبت آن بر رفتار سلولی است (۸۶، ۶۳). پوشش‌های نازک پلی‌دوپامینی بر روی مواد زیستی، بدون ایجاد پاسخ‌های ایمنی یا التهابی قابل‌توجه عمل می‌کنند. مطالعات نشان داده‌اند که این لایه‌ها موجب گسترش و تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی[1] (MSCs) و سلول‌های اندوتلیال[2] در محیط‌های کشت سلولی شده و در مدل‌های حیوانی نیز با کاهش التهاب موضعی، روند ترمیم بافت را تسریع می‌کنند. همان‌طور که در (شکل ۱۰) مشاهده می‌شود، پوشش‌دهی داربست‌های آب‌گریز با لایه‌ی پلی‌دوپامین موجب ایجاد گروه‌های آمینی و هیدروکسیلی در سطح می‌شود و آن را به بستری آب‌دوست و زیست‌سازگار تبدیل می‌کند و رشد سلولی را در بافت‌های مختلف از جمله استخوان، غضروف، تاندون و سلول‌های عصبی افزایش می‌دهد (۸۷). پوشش‌های پلی‌دوپامینی بر روی پلیمرها، فلزات و سرامیک‌های زیستی علاوه بر بهبود زیست‌سازگاری، به ارتقای یکپارچگی ایمپلنت و افزایش فعالیت استخوان‌سازی[3] کمک می‌کنند. نانوذرات و کامپوزیت‌های پلی‌دوپامین نیز موجب افزایش رشد سلول‌های استخوانی، کاهش التهاب موضعی و تسریع استخوان‌سازی در اطراف ایمپلنت شده‌اند. علاوه بر این، خاصیت پاداکسنده و توانایی حذف گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) در پلی‌دوپامین نقش مهمی در کاهش استرس اکسایشی سلولی دارد (۸۸).

از نظر سمیت، نتایج مطالعات نشان داده‌اند که نانوذرات پلی‌دوپامین در غلظت‌های پایین تا متوسط هیچ‌گونه سمیت حاد یا آسیب بافتی در اندام‌های حیاتی نظیر کبد، طحال و کلیه ایجاد نمی‌کنند و تنها در مقدارهای بالا، اثرات وابسته به غلظت مشاهده می‌شود.

[1] Mesenchymal stem cells
[2] Endothelial cells
[3] Osteogenic



شکل ۱۰: شمایی ازیک سطح اصلاح‌شده با پلی‌دوپامین که منجر 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).

از منظر پایداری شیمیایی، پلی‌دوپامین در محیط‌های قلیایی قوی (pH بالاتر از ۱۱) به‌تدریج تجزیه می‌شود و در pH حدود ۱۳ به‌طور کامل به مونومرها و الیگومرهای محلول تبدیل می‌گردد، در حالی‌که 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[1] به‌آرامی تجزیه شود که برای دارورسانی و کاشت‌های زیستی اهمیت ویژه دارد (۵۴).

در مجموع، پلی‌دوپامین به‌دلیل زیست‌سازگاری ذاتی، خاصیت پاداکسنده 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 سوخت‌وساز و محصولات نهایی تجزیه آن در بدن، برای تایید کامل ایمنی بالینی این ماده ضروری است.

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 ضدفیلم زیستی، در ساخت پوشش‌های محافظ برای تجهیزات پزشکی به کار می‌رود. پلی‌دوپامین می‌تواند به‌عنوان 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 به‌عنوان عامل پیونددهنده یا پاسخ‌دهنده به محیط مورد استفاده قرار گیرد.

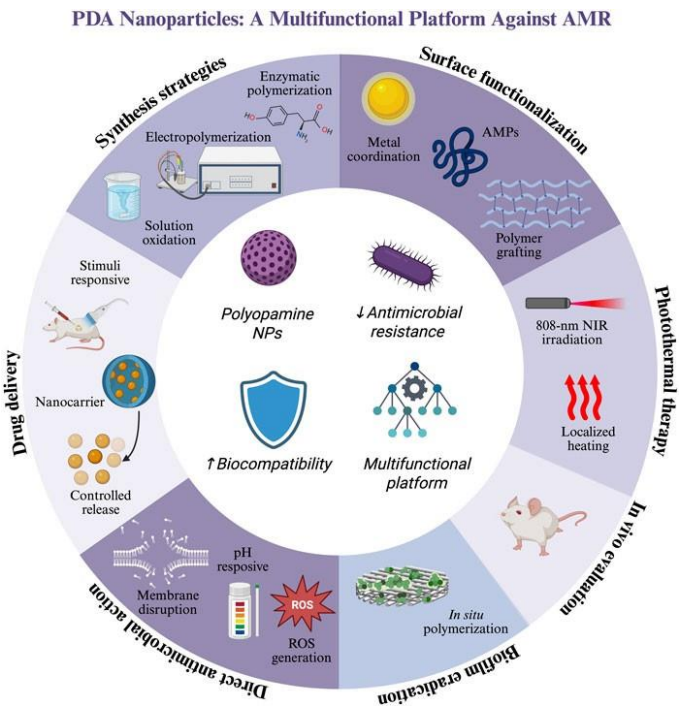
۴-۱- پوشش‌های ضدباکتری و ضدفیلم زیستی

پلی‌دوپامین به‌عنوان یکی از مهم‌ترین پلیمرهای الهام‌گرفته از طبیعت، امروزه به شکل گسترده‌ای در ساخت پوشش‌های ضدباکتری و ضدفیلم زیستی استفاده می‌شود (۳). این پلیمر دارای گروه‌های فعالی مانند کاتکول و آمین است که باعث می‌شوند به‌راحتی به سطوح مختلف بچسبد و در عین حال بتواند مواد فعال ضدباکتری را به سطح متصل کند. پلی‌دوپامین با تغییر ویژگی‌های سطحی مواد مانند بار الکتریکی، زبری و آب‌دوستی، مانع از چسبیدن اولیه‌ی باکتری‌ها می‌شود و از تشکیل فیلم زیستی جلوگیری می‌کند (۸۹).

[1] Lysosome

پوشش‌های مبتنی بر پلی‌دوپامین در ترکیب با مواد زیست‌فعال، عملکرد ضدباکتری موثری از خود نشان می‌دهند. به‌گونه‌ای که اتصال کووالانسی پپتیدهای ضدباکتری به سطح پلی‌دوپامین می‌تواند چسبندگی باکتری‌ها را بیش از ۹۰ درصد کاهش داده و ساختار فیلم زیستی را تخریب کند. این لایه‌ها در شرایط فیزیولوژیک پایدار بوده و زیست‌سازگاری مناسبی از خود نشان می‌دهند، که حاصل هم‌افزایی چسبندگی پلی‌دوپامین و فعالیت زیست‌مواد متصل‌شده است (۲). استفاده از پلی‌دوپامین به‌عنوان بستر تثبیت آنزیم‌های ضدباکتری نیز موثر بوده است. اتصال کووالانسی آنزیم‌هایی مانند لیزوستافین[1] بر روی لایه‌های پلی‌دوپامینی موجب حفظ فعالیت آنزیمی و ماندگاری عملکرد ضدباکتری پس از شست‌وشوهای مکرر می‌شود، در حالی‌که آنزیم‌های بدون این بستر به‌سرعت از سطح جدا می‌شوند. این نتایج نشان‌دهنده توانایی بالای پلی‌دوپامین در ایجاد پیوند پایدار میان آنزیم و سطح است (۹۰). پوشش‌های ترکیبی پلی‌دوپامین با پلیمرهای زیست‌سازگار نیز عملکرد پایداری در جلوگیری از رشد باکتری‌ها دارند. لایه‌های ساخته‌شده از پلی‌دوپامین و پلی(N-وینیل-کاپرولاکتام)[2] با حفظ آب‌دوستی و پایداری طولانی‌مدت، تا ۲۸ روز از رشد باکتری‌های اشرشیا کلی[3] و استافیلوکوکوس اورئوس[4] جلوگیری کردند. افزودن نانوذرات نقره به این ساختارها خاصیت ضدباکتریایی را تقویت کرده و موجب حفظ عملکرد پس از استریلیزاسیون[5] شد (۵). چنین ساختارهایی می‌توانند برای پوشش وسایل پزشکی در طولانی‌مدت، مانند ایمپلنت‌ها، بسیار موثر باشند که برای ایجاد لایه‌های ضدفیلم زیستی استفاده شوند که در آن پلی‌دوپامین با پلیمرهای زیست‌سازگار مونتاژ فوق‌مولکولی تشکیل داده و مانع رشد طولانی‌مدت باکتری‌ها شده است. این پوشش‌ها حتی پس از چند هفته همچنان از تشکیل کلونی باکتری جلوگیری کردند (۵). همچنین، پوشش‌های ضدباکتری با استفاده از پلی‌دوپامین در ترکیب با نانوذرات نقره و پلیمرهای کاتیونی توسعه داده شد. این پوشش‌ها قابلیت کاهش رشد باکتری‌ها و ماندگاری طولانی‌مدت عملکرد ضدباکتریایی را نشان دادند. استفاده از نانوذرات نقره به‌عنوان عامل ضدباکتریایی موجب تقویت اثربخشی این پوشش‌ها شد (۹۱).

در حوزه رهایش کنترل‌شده، بارگذاری فلزات یا داروها بر روی لایه‌های پلی‌دوپامینی نیز کارایی بالایی نشان داده است. بررسی‌ها نشان داده‌اند که بارگذاری دارو در هنگام تشکیل لایه، موجب آزادسازی آهسته‌تر و پایدارتر می‌شود، در حالی‌که بارگذاری پس از تشکیل لایه، آزادسازی سریع اما کوتاه‌مدت دارد. هر دو روش در مهار رشد باکتری‌ها موثر بوده‌اند، اما نمونه دارای رهایش آهسته‌تر، دوام و زیست‌سازگاری بهتری نشان داده است (۹۲). در نمونه‌ای دیگر، نانوذرات Fe_3O_4@PDA بارگذاری‌شده با داروی مینوسایکلین[6] برای حذف فیلم زیستی در کانال‌های ریشه دندان به کار گرفته شدند. میدان مغناطیسی خارجی موجب نفوذ عمیق‌تر این نانوذرات در فیلم زیستی و تخریب کامل لایه‌های داخلی شد. آزمون‌های زیستی نشان دادند که این سامانه برای سلول‌های بدن بی‌خطر است (۹۳). مرور انجام‌شده بر پژوهش‌های مختلف نشان می‌دهد که تمام این راهکارها در چارچوبی واحد قابل مشاهده هستند (شکل ۱۱). در این مدل، پلی‌دوپامین به‌عنوان یک جایگاه چندمنظوره عمل می‌کند که می‌تواند هم به‌عنوان لایه چسبنده برای تثبیت عوامل ضدباکتری و هم به‌عنوان نانوحامل در درمان‌های ترکیبی به کار رود. جذب نور در محدوده فروسرخ (حدود ۸۰۸ نانومتر) امکان استفاده از آن در درمان‌های نورگرمایی را فراهم می‌کند، به‌طوری‌که تبدیل انرژی نوری به گرما موجب تخریب فیلم‌های زیستی می‌شود. علاوه بر آن، گروه‌های کاتکولی و آمینی با تولید گونه‌های فعال اکسیژن (ROS)، غشای سلولی باکتری‌ها را تخریب کرده و اثر ضدباکتری مستقیم ایجاد می‌کنند. همچنین، پلی‌دوپامین قادر است رهایش داروها را به‌صورت وابسته به pH کنترل‌شده انجام دهد (۸۹).



شکل ۱۱: نانوذرات پلی‌دوپامینی؛ جایگاهی چندمنظوره در مقابله با مقاومت ضدمیکروبی (۸۹).

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

[1] Lysostaphin
[2] Poly-N-Vinylcaprolactam
[3] Escherichia coli
[4] Staphylococcus aureus
[5] Sterilization
[6] Minocycline

در مجموع، پلی‌دوپامین با فراهم آوردن سطحی چسبنده، واکنش‌پذیر و زیست‌سازگار، زمینه طراحی پوشش‌های ضدباکتری و ضدفیلم زیستی پایدار را فراهم کرده است. این پوشش‌ها نه‌تنها از چسبیدن اولیه‌ی باکتری‌ها جلوگیری می‌کنند، بلکه با امکان ترکیب با فلزات، پپتیدها و داروها، عملکرد ضدعفونی‌کننده طولانی‌مدت و هوشمند ارائه داده و مسیر تازه‌ای برای توسعه‌ی مواد زیست‌پزشکی و صنعتی ایمن‌تر هستند (۹۳، ۹۲، ۹۰، ۸۹، ۵، ۲).

۴-۲- پوشش‌های هوشمند و خودتمیزشونده

در سال‌های اخیر، پلی‌دوپامین به‌دلیل قابلیت اصلاح شیمی سطح، به ماده‌ای موثر در ساخت پوشش‌های هوشمند و خودتمیزشونده تبدیل شده است. حضور گروه‌های فعال کاتکول و آمین امکان رسوب یکنواخت آن را بر روی طیف وسیعی از سطوح فراهم کرده و استفاده از آن را به‌عنوان لایه‌ای بین‌سطحی برای ایجاد سطوح فوق‌آب‌گریز یا فوق‌آب‌دوست ممکن ساخته است. در نتیجه، پلی‌دوپامین نقش مهمی در طراحی سطوحی با عملکردهایی نظیر خودتمیزشوندگی، ضدیخ‌زدگی، مقاومت در برابر آلودگی و جداسازی نفت از آب ایفا می‌کند (۵۴).

در یکی از پژوهش‌ها، پوششی بر پایه پلی‌دوپامین طراحی شد که خاصیت فوق‌آب‌گریزی قابل‌توجهی داشت. همان‌طور که در (شکل ۱۲) نشان داده شده است، در این سامانه پلی‌دوپامین با اتصال گروه‌های کاتکولی خود به لایه‌ی اکسیدی فولاد، بستر چسبنده‌ای ایجاد کرده و سپس با اصلاح شیمی سطح به‌وسیله‌ی اسیدهای آلی، سطحی زبر با انرژی سطحی پایین به دست می‌آورد. در این حالت زاویه‌ی تماس آب حدود ۱۶۳ درجه و زاویه‌ی لغزش کمتر از ۵ درجه بوده که نشان‌دهنده‌ی خاصیت فوق‌آب‌گریزی پوشش است. افزون بر آن، این پوشش در برابر سایش مکانیکی، چرخه‌های یخبندان و تابش فرابنفش پایداری خود را حفظ کرده و در آزمون‌های خودتمیزشوندگی قادر به حذف کامل ذرات گردوغبار بدون باقی‌ماندن لکه بوده است (۹۴). در مقابل، از طریق تغییر شرایط ساخت و اعمال لایه‌های نازک پلی‌دوپامین بر روی پلیمرها، سطوحی فوق‌آب‌دوست نیز ایجاد شده‌اند. در این روش، ایجاد ساختار نانومخروطی و رسوب‌دهی سریع پلی‌دوپامین در کمتر از ده ثانیه، زاویه‌ی تماس آب را به کمتر از ۱۰ درجه رسانده است. این پوشش‌ها حتی پس از چندین بار شست‌وشو و تماس با روغن، خاصیت آب‌دوستی خود را حفظ کرده‌اند، که بیانگر پایداری بالا و امکان تولید صنعتی آن‌ها است (۹۵).

ترکیب پلی‌دوپامین با نانوذرات سیلیکا نیز برای محافظت از بتن‌های دریایی به کار رفته است. پوشش‌های حاصل پس از اصلاح با ترکیبات فلئورینه، زاویه تماس بیش از ۱۵۵ درجه نشان داده و موجب کاهش بیش از ۷۰ درصدی نفوذ آب و خوردگی میلگرد شده‌اند. این سطوح حتی پس از قرارگیری در شرایط محیطی سخت مانند چرخه‌های یخبندان، تابش نور فرابنفش و محیط‌های قلیایی، خاصیت ضدآب و خودتمیزشوندگی خود را حفظ کردند (۹۶). در حوزه منسوجات نیز، استفاده از پلی‌دوپامین موجب ایجاد زبری سطحی و پیوند قوی با الیاف طبیعی و مصنوعی شده و امکان ساخت پارچه‌های فوق آب‌گریز و فوق آب‌دوست را فراهم آورده است. این منسوجات قابلیت استفاده در جداسازی نفت از آب، پوشاک ضدآب و صافی‌های صنعتی را دارند و عملکرد خود را حتی پس از چندین چرخه شست‌وشو حفظ می‌کنند، که نشان‌دهنده پایداری بالای پوشش‌های پلی‌دوپامینی است (۹۷). بررسی‌های ساختاری نشان می‌دهد پلی‌دوپامین با تشکیل خودبه‌خودی در محیط‌های قلیایی، به‌عنوان لایه‌ی چسبنده عمومی بر گستره‌ی وسیعی از زیرلایه‌ها عمل می‌کند که همراه با امکان عامل‌دارشدن ثانویه با گروه‌های تیول و آمین، زمینه مهندسی سطوح هوشمند از جمله پوشش‌های خودتمیزشونده، ضدخوردگی و تغییررنگ‌دهنده را فراهم می‌آورد. افزون بر این، پلی‌دوپامین نه‌تنها به‌عنوان پوشش مستقل، بلکه به‌عنوان بستر توسعه سامانه‌های ترکیبی با گرافن، TiO_2 و ZnO نیز کاربرد دارد (۵۴).

در مجموع، نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که پلی‌دوپامین یک ماده‌ی کلیدی در توسعه 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 پلی‌دوپامین در عین ساده بودن روش ساخت، عملکردی چندمنظوره دارند و می‌توانند در صنایع رنگ، نساجی، ساختمان و تجهیزات دریایی کاربرد گسترده‌ای پیدا کنند.

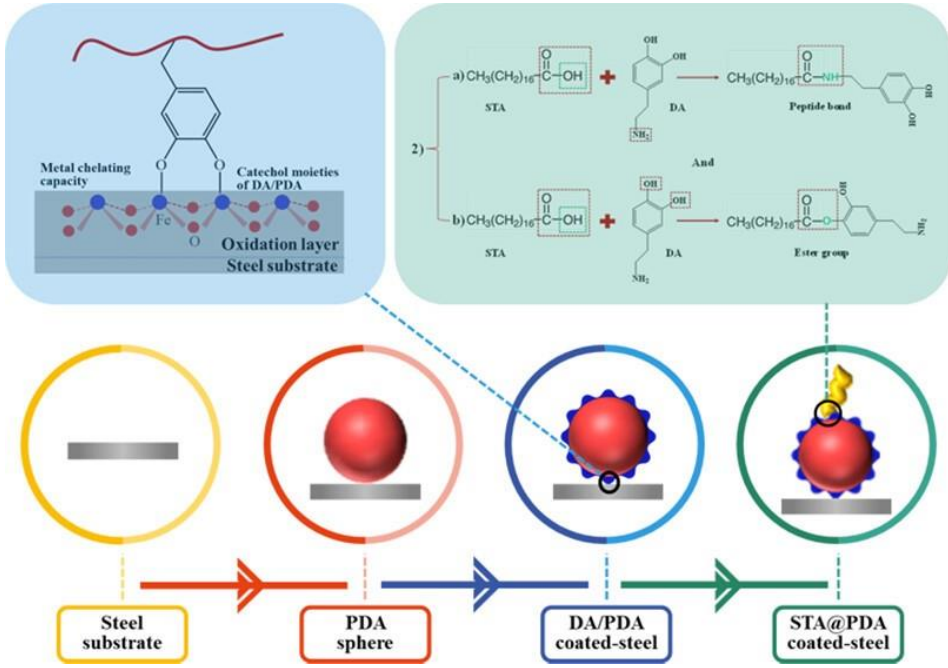
۴-۳- تصفیه آب و حذف آلاینده‌ها

یکی از مهم‌ترین کاربردهای اخیر پلی‌دوپامین، استفاده از آن در حذف آلاینده‌های آبی مانند فلزات سنگین و رنگزاهای 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، پلی‌دوپامین به‌طور هم‌زمان نقش جاذب فعال، کاهنده‌ی درجا و پوشش‌دهنده چسبنده را ایفا کرده و سطوح ارزان‌قیمت را به جاذب‌هایی کارآمد برای تصفیه‌ی آب تبدیل می‌کند (۹۸).

در یکی از مطالعات، ذرات پلی‌استایرن با لایه‌ای از پلی‌دوپامین (PS–PDA) پوشش داده شدند تا یون‌های نقره از پساب حذف شوند. در این سامانه، گروه‌های سولفونات موجود در پلی‌استایرن، یون‌های نقره را جذب کرده و پلی‌دوپامین با خاصیت کاهندگی خود، آن‌ها را به نانوذرات نقره فلزی تبدیل کرد. نقره‌ی بازیافتی حاصل در واکنش کاتالیزوری کاهش ۴-نیتروفنول[1] به ۴-آمینوفنول[2] توسط $NaBH_4$ مورد استفاده مجدد قرار گرفت (شکل ۱۳).

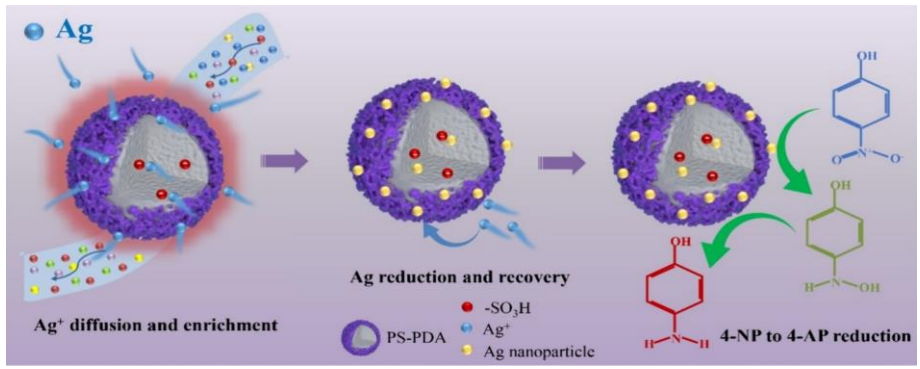
[1] 4-Nitrophenol

[2] 4-Aminophenol



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).



شکل ۱۳: سازوکار 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).

این فرایند نمونه‌ای از نقش دوگانه‌ی پلی‌دوپامین در حذف و بازیافت هم‌زمان فلزات ارزشمند از پساب‌های صنعتی است (۹۹).

در مطالعه‌ای دیگر، لایه‌نشانی پلی‌دوپامین بر روی لیگنین[1] 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 جذب‌سطحی رنگزای متیلن بلو[2] تقریبا 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 جذب‌سطحی را افزایش می‌دهند. این ساختار هیبریدی با هزینه‌ی کم و پایداری بالا، جایگزینی مناسب برای جاذب‌های کربنی متداول محسوب می‌شود (۱۰۱).

[1] Lignin

[2] Methylene blue

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 نه‌تنها 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 تصفیه آب ایجاد کرده است. این ماده با تشکیل لایه‌ای پایدار و فعال روی جاذب‌های مختلف، توانایی جذب فلزات سنگین و حذف رنگزاهای 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 حوزه تصفیه آب تبدیل کرده است (۱۰۱-۹۸).

۴-۴- کاتالیزورهای نوری و تجزیه نوری رنگزاها

پلی‌دوپامین به‌دلیل ساختار منحصربه‌فرد و رفتار نوری ویژه‌ی خود، به یکی از مواد کلیدی در طراحی کاتالیزورهای نوری و پوشش‌های فعال نوری تبدیل شده است. این پلیمر قادر است نور را در محدوده مرئی جذب کند و انتقال حامل‌های بار را تسهیل نماید. وجود گروه‌های کاتکول و آمین در ساختار آن موجب می‌شود تا هم به‌عنوان لایه چسبنده برای نشاندن نانوذرات نیمه‌هادی مانند TiO_2 و ZnO مورد استفاده قرار گیرد و هم نقش عامل حساس‌کننده نوری را در افزایش جذب نور مرئی ایفا کند (۱۰۲).

در یکی از مطالعات، غشاهای پلی‌وینیلیدین فلوراید[1] 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 چرخه 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 کاتالیزوری نوری فعال از خود نشان دهد. بررسی‌ها نشان داده‌اند که در حضور تری‌اتانول‌آمین[2] (TEOA) و تابش نور مرئی، درون ساختار پلی‌دوپامین رادیکال‌های نیمه‌کینونی تشکیل می‌شوند که از طریق انتقال هم‌زمان الکترون و پروتون به تولید گونه‌های فعال OH و O_2 منجر می‌شوند. این سازوکار بیانگر آن است که پلی‌دوپامین با تسهیل انتقال بار و ایجاد رادیکال‌های فعال، بازده کاتالیزوری نوری نیمه‌هادی‌هایی مانند TiO_2 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 کاتالیزوری نوری عمل می‌کند. این پلیمر با ایفای نقش لایه‌ی واسط، 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 کاتالیزوری نوری مواد ترکیبی می‌شود. حضور این لایه همچنین پایداری مکانیکی و شیمیایی پوشش‌ها را در برابر تابش فرابنفش، اکسایش و سایش تقویت کرده و کاربرد آن را در پوشش‌های فعال نوری، سطوح خودتمیزشونده و سامانه‌های تصفیه پساب‌های رنگی امکان‌پذیر می‌سازد (۱۰۵-۱۰۲).

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 اکسیدگرافن[3] و هپارین[4]، پلی‌دوپامین منجر به تشکیل هیدروژل‌هایی با رسانایی بالا به بافت‌های زنده شده است. این ساختار چندکاره به‌دلیل خاصیت ضداکسنده و ضدباکتری خود، ضمن تسریع ترمیم زخم، قابلیت استفاده به‌عنوان حسگر حرکتی پوستی را نیز دارد (۱۰۷).

[1] Polyvinylidene difluoride
[2] Triethanolamine
[3] Graphene oxide
[4] Heparin

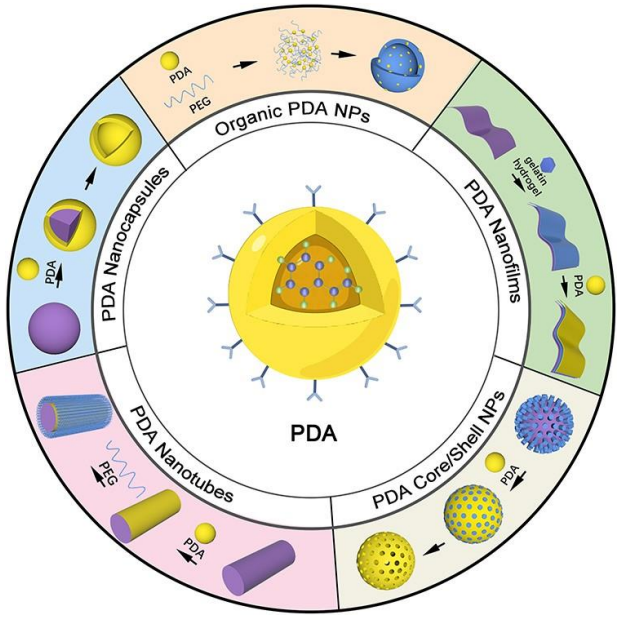
به همین ترتیب، زخم‌پوش‌های هوشمند متشکل از کیتوسان[1] و نانوذرات نقره پوشیده‌شده با پلی‌دوپامین (Ag@PDA) امکان تولید حرارت کنترل‌شده تحت تابش نور نزدیک فروسرخ را فراهم می‌کنند. این فرایند با از بین بردن باکتری‌ها و تحریک بازسازی بافت، نقش موثری در ترمیم زخم ایفا می‌کند. در این سامانه، پلی‌دوپامین علاوه 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 مکان‌های 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 در ریخت و شکل 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).

به طور کلی، پلی‌دوپامین را می‌توان به‌عنوان یک ماده 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 توسعه نسل جدیدی از مواد چندمنظوره و پایدار ایفا می‌کند.



شکل ۱۴: شمایی 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 کارکردی فراهم می‌آورد. از منظر شیمیایی، پلیمرشدن دوپامین از مسیرهای اکسایشی و خودآرایی فیزیکی به‌طور هم‌زمان انجام می‌شود. این دوگانگی در سازوکار، 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، مستقیما بر اندازه، یکنواختی و عملکرد فیلم‌های پلی‌دوپامین اثر می‌گذارد و کنترل این عوامل برای بهینه‌سازی کارکردهای زیستی و صنعتی ضروری است.

پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که پلی‌دوپامین نه‌تنها به‌عنوان یک لایه چسبنده، بلکه به‌عنوان ماده‌ای فعال در انتقال الکترون، جذب نوری و ایجاد رفتار نورگرمایی عمل می‌کند. این ویژگی‌ها آن را در طراحی پوشش‌های ضدباکتری و ضدفیلم زیستی، لایه‌های

[1] Chitosan

خودتمیزشونده و ضدخوردگی، کاتالیزورهای نوری فعال در نور مرئی و سامانه‌های دارورسانی هدفمند به ماده‌ای موثر 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 نورگرمایی 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 حوزه زیست‌پزشکی نیاز به مطالعات بلندمدت برای بررسی مسیرهای تجزیه و ایمنی سوخت‌وسازی 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 فراهم‌کردن بستری زیست‌سازگار، پایدار و شیمیایی فعال، افق‌های تازه‌ای برای توسعه پوشش‌های هوشمند، سامانه‌های تصفیه پایدار و ایمپلنت‌های زیستی با عملکرد چندگانه گشوده است. به نظر می‌رسد تمرکز پژوهش‌های آینده بر درک عمیق‌تر روابط ساختار و عملکرد، توسعه فرمول‌بندی‌های هیبریدی با کارایی بالاتر و طراحی فرایندهای سبز و مقیاس‌پذیر، مسیر تجاری‌سازی و بهره‌برداری صنعتی از این پلیمر را تسریع کند.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند که در این مقاله هیچ‌گونه تعارض منافعی وجود ندارد.

۶- مراجع

1. Saini I, Prajapati KS, Nayak J, Kumar S, Kumar R. Smart Polydopamine–Glucosamine-Coated Sutures for Enhanced Antibacterial Defense and Infection Prevention. Chem Select. 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. Appl Surf Sci. 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. Prog Org Coat. 2025;204:109214. https://doi.org/ 10.1016/j.porgcoat.2025.109214
10. Szewczyk J, Radhakrishnan D, Łukasiewicz Z, Coy E. Review on polydopamine supramolecular ordering–mechanism elucidation and application in 2D nanocomposites fabrication. Eur Polym J. 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, Albini 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, Mihrin 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, Toniazzo 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. Chem Eng J. 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/acsami.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 Eur J. 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/acsami.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 J. 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. Prog Organic Coat. 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. Chem Eng J Adv. 2024;20:100638. https://doi.org/10.1016/j.ceja.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. Polym Chem. 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. Mater Adv. 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. Desalin. 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. Chem Mater. 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. Adv Mater 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. Appl Surf Sci. 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. Int J Hydrog 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. Compos B: Eng 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, Yougbaré 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 Appl Energy Mater. 2025. https://doi.org/10.1021/acsaem.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. Nanotechnol Rev. 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. Cryst. 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 Mater. 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. Chem Eng J. 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 Surf 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. Bull Korean Chem Soc. 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. Coat. 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 Nanomater. 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, Rahimipour 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.rsurfi.2025.100555.
92. Batul R, Bhave 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 Nanoplatform 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 Chem. 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 Sci and Eng. 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 Nanobiotechnol. 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

How to cite this article:

Jalilnia E, Rezvani-Moghaddam A. Polydopamine: from structure and polymerization mechanism to emerging applications in surface engineering. J Stud Color World. 2025;16(2):221-248. https://doi.org. 10.30509/jscw.2026.167716.1268 [In Persian].