

DOI: 10.13715/j.issn.2096-644X.20250925.0002

引用格式:孙文远,蒋兴达,杨盈盈,等. pH 响应型两性离子聚合物的表面修饰及抗菌和释菌性能[J]. 湘潭大学学报(自然科学版),2026,48(2):149-158.

Citation: SUN Wenyuan, JIANG Xingda, YANG Yingying, et al. pH-responsive zwitterionic polymer-based surface modification for antibacterial and bacteria-releasing performance [J]. Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition), 2026,48(2):149-158.

pH 响应型两性离子聚合物的表面修饰及 抗菌和释菌性能*

孙文远, 蒋兴达, 杨盈盈, 程秋丽, 李军波

(河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

摘要:【目的】表面聚阳离子修饰是材料获得抗菌性能的重要手段。然而, 细菌残骸沉积不仅限制了长期的抗菌效果, 同时易形成生物被膜。该文基于 pH 响应型两性离子聚合物的电荷翻转, 设计并制备了一种兼具抗菌释菌性能的表面涂层。【方法】通过多巴胺辅助, 将季铵-磺胺两性离子聚合物接枝于硅片表面, 表面电位测试证实了此涂层在 pH 6.4 时具备灵敏的两性离子-阳离子的性能转变。【结果】在细菌酸性微环境下, 涂层表面正电荷能够高效破坏细菌膜结构并抑制其生长; 在中性至碱性环境下, 表面呈负电荷, 展现出良好的释菌和抗生物吸附性能。【结论】该文提出了一种兼具抗菌与释菌功能的表面修饰策略, 为医疗器械的表面功能化改性提供了新的思路和实验依据。

关键词: 两性离子聚合物; pH 响应; 表面涂层; 抗菌; 释菌

中图分类号: O631

文献标志码: A

文章编号: 2096-644X (2026) 02-0149-10

pH-responsive zwitterionic polymer-based surface modification for antibacterial and bacteria-releasing performance

SUN Wenyuan, JIANG Xingda, YANG Yingying, CHENG Qiuli, LI Junbo

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: 【Objective】Surface modification with polycationic coatings is a key approach to impart antibacterial properties to materials. However, the accumulation of bacterial debris not only compromises the long-term antibacterial efficacy but also promotes biofilm formation. In this study, we designed and fabricated a surface coating with both antibacterial and bacteria-releasing properties based on the charge-flipping behavior of pH-responsive zwitterionic polymers. 【Method】The quaternary ammonium sulfonamide zwitterionic polymer was grafted onto silicon wafer surfaces using a dopamine-assisted method. Surface potential measurements confirmed a sensitive transition from zwitterionic to cationic states at pH 6.4. 【Result】In the acidic bacterial microenvironment, the coating exhibits a positive charge, which effectively disrupts bacterial membrane integrity and inhibits bacterial growth. In contrast, under neutral to alkaline conditions, the surface becomes negatively charged, demonstrating excellent bacteria-release and anti-biofouling properties. 【Conclusion】This work presents a novel surface modification strategy with dual antibacterial and bacteria-releasing functionalities, offering a promising new approach and experimental foundation for the functional modification of medical device surfaces.

* 收稿日期: 2025-09-25

基金项目: 河南省级科技研发计划联合基金项目 (235200810008)

通信作者: 李军波 (1978-), 男, 河南洛阳人, 教授, 博士生导师. E-mail: lijunbo@haust.edu.cn

Key words: zwitterionic polymer; pH-responsive; surface coating; antibacterial; bacteria-release

0 引言

细菌在材料表面定植, 进而形成生物被膜, 不仅使医疗器械使用寿命缩短或失效, 且会造成患者感染风险和大量的财产损失^[1-2]. 高分子材料因其良好的生物相容性和易于修饰的特点, 成为材料抗菌功能化表面的重要选择^[3-4]. 例如, 在基材表面引入聚乙二醇^[5]、两性离子聚合物等^[6], 可有效抑制细菌的表面黏附和定植, 从而防止生物被膜的形成. 然而, 此类聚合物涂层不具备杀灭细菌的功能, 当受到污染或被破坏时, 细菌会在材料表面快速黏附、定植, 进一步形成生物被膜^[7]. 此外, 在基材表面固定季铵盐和氨基类等带正电荷的聚合物, 可通过破坏细菌的细胞膜, 使内容物流出来, 杀死黏附的细菌, 从而形成有效的杀菌表面^[8]. 虽然此方式可避免抗生素的使用, 从而降低细菌耐药性风险, 但是由于阳离子聚合物和细菌膜阴离子的强静电吸附作用, 使细菌残骸滞留在材料表面, 且不易清除, 削弱了长期的杀菌效果, 进而形成生物被膜, 造成材料的生物污染^[9].

近年来, 一些环境响应型聚合物能根据病灶微环境发生可逆性能转变, 为实现“杀菌-释菌”的双重功能提供了新思路. 在多种环境刺激因子中, pH 升高是细菌感染最具代表性的特征之一^[10]. 细菌代谢及炎症反应会使局部环境呈弱酸性^[11-12]. 两性离子聚合物是一种在单体单元中具有阴阳离子的聚合物, 此特殊结构不仅使其具有优异的抗生物吸附能力, 同时可通过阴离子单元得质子化/去质子化反应, 实现两性离子到阳离子的电荷翻转, 从而有望使材料表面获得抗菌-释菌的双重功能^[13].

本研究基于上述思路, 设计合成了一种含有磺胺-季铵基团的 pH 响应型两性离子聚合物, 并利用多巴胺辅助沉积策略将其稳定接枝于硅片表面. 通过此涂层的 pH 敏感电荷反转特性, 进一步评估其在细菌黏附/杀灭、蛋白吸附及细胞相容性方面的性能. 结果显示, 该涂层在酸性环境下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出显著的抗菌活性, 而在中性环境下则能有效抑制蛋白黏附, 具有良好的释菌性能 (见图 1).

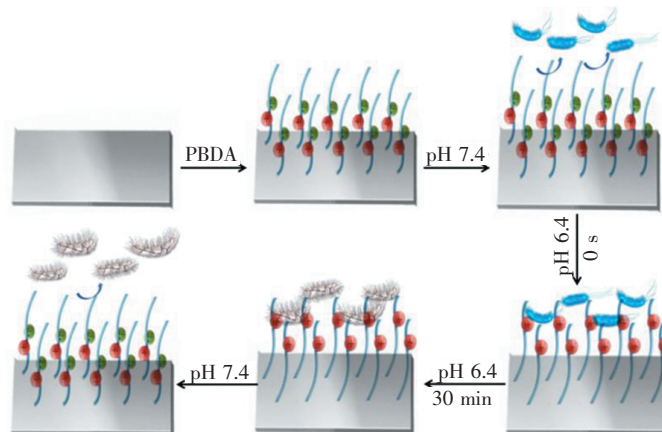


图 1 硅片表面引入磺胺-季铵两性离子聚合物及抗菌、释菌示意图

Fig. 1 Schematic diagram of introducing sulfonamide-quaternary ammonium zwitterionic polymer onto the silicon wafer surface and its antibacterial and bacteria-releasing properties

1 实验步骤

1.1 实验试剂

苯磺酰胺, 溴乙酰溴, 4-氰基-4-(硫代苯甲酰硫代)戊酸, 4, 4-偶氮双(4-氰基戊酸) (ACVA), 2-(二甲氨基)乙基甲基丙烯酸酯 (DMAEMA), 2-氨基乙基甲基丙烯酸酯盐酸盐 (AEMA · HCl), 4-甲氧基苯酚 (MEHQ), 甲基丙烯酸二甲胺乙酯, 聚多巴胺 (PDA) 试剂均购自阿拉丁生化科技股份有限公司. 藻蓝蛋白购自 Sigma-Aldrich, 大肠杆菌 *Escherichia coli* ATCC 25922 和金黄色葡萄球菌 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, 购自中国典型培养物保藏中心 (CCTCC). 所有其他试剂均为分析纯.

1.2 实验设备仪器

日本岛津公司生产的 IRTracer-100 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR), 美国 Varian 公司生产的 UNITY-plus400 核磁共振仪 (NMR), 上海核光技术有限公司生产的 F96Pro 荧光分光光度计, 马尔文帕纳利公司生产的 ZetaSizer Lab blue 粒度仪.

1.3 聚合物 PBDA 的制备

聚合物 BMC-D-co-AEHM (PBDA) 的合成路线如图 2 所示. 首先, 以苯磺酰胺和溴乙酰溴为原料, 经酰化反应制得中间体 2-溴-N-(苯磺酰)-乙酰胺 (BMC); 然后, BMC 与 DMAEMA 发生亲核取代反应, 生成含有可聚合双键的单体 BMC-D; 最后, 以 ACVA 为引发剂, 4-氰基-4-(硫代苯甲酰硫代)戊酸为链转移剂, 通过可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合反应制备得到目标共聚物 PBDA. 详细实验步骤如下:

BMC 单体的合成: 在干燥的三颈烧瓶中加入苯磺酰胺 (1.10 g, 7.0 mmol) 和甲苯 (50 mL), 通 N₂ 置换 3 次. 体系于 110 °C 下搅拌加热至溶解后恒温 15 min, 随后缓慢滴加溴乙酰溴 (2.20 mL, 19 mmol), 继续反应 5 h. 反应液冷却至室温后于 -20 °C 静置过夜, 析出固体. 过滤, 用冷甲苯洗涤并于 60 °C 真空干燥, 得白色固体产物 BMC.

BMC-D 的合成: 将 BMC (400 mg, 1.44 mmol) 溶于去离子水 (3.0 mL) 中, 加入抑聚剂 MEHQ (8 mg, 0.064 mmol) 及 DMAEMA (800 mg, 5.09 mmol). 在 N₂ 保护下于 70 °C 搅拌反应 48 h. 反应液经冻干除去溶剂, 所得固体立即用甲醇溶解并避光保存, 以防双键交联. 产物经柱层析纯化 (分别以正己烷/乙酸乙酯体积比 1:5 和二氯甲烷/甲醇体积比 12:1 混合溶剂为淋洗液), 经薄层色谱监测纯度. 收集目标组分, -20 °C 保存并再冻干 24 h, 得浅黄色固体单体 BMC-D.

PBDA 的合成: 将 BMC-D (520 mg, 1.46 mmol) 与 AEMA · HCl (66.5 mg, 0.40 mmol) 溶于甲醇 (3.0 mL) 中. 另取 4-氰基-4-(硫代苯甲酰硫代)戊酸 (11.2 mg, 0.04 mmol) 溶于甲醇, ACVA (2.8 mg, 0.01 mmol) 溶于 DMF, 将上述溶液依次加入 Schlenk 管中. 反应体系经 3 次冻融循环脱氧后充 N₂ 密封, 于 70 °C 下进行 RAFT 聚合 24 h. 反应结束后, 将产物溶液透析于去离子水中 48 h (截留分子量为 3.5 kDa, 换水间隔时间约 6 h), 再经冻干得到粉末状共聚物 PBDA.

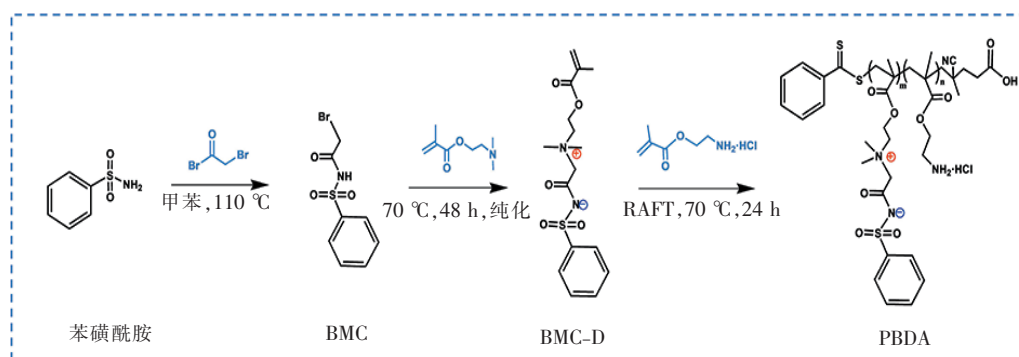


图 2 聚合物 PBDA 的制备路线

Fig. 2 Synthesis route of polymer PBDA

1.4 聚合物涂层的构建

硅片经乙醇和纯水超声清洗后, 置于体积比为 7 : 3 的硫酸/30% H_2O_2 混合液 (食人鱼溶液) 中, 于 90 °C 处理 2 h. 随后, 将硅片转入 Tris-HCl 缓冲液 ($10 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$, pH 8.5) 中, 溶解多巴胺盐酸盐 (40 mg 取 20 mL 缓冲液溶解), 于 37 °C 避光条件下沉积 24 h, 得到聚多巴胺涂层. 最后, 将 PBDA 溶解于磷酸盐缓冲液 (PBS) 中滴加至涂层表面, 经静置结合后获得 pH 响应型聚合物涂层.

1.5 细菌培养

固体培养基 (胰蛋白胨 $10 \text{ g} \cdot L^{-1}$, 酵母提取物 $5 \text{ g} \cdot L^{-1}$, NaCl $10 \text{ g} \cdot L^{-1}$, 琼脂 $15 \text{ g} \cdot L^{-1}$) 和液体培养基 (不含琼脂) 按常规方法配制并于 121 °C 高压灭菌 20 min. 将菌株接种于固体培养基, 于 37 °C 培养 12 h, 挑取单菌落接种入 50 mL 液体培养基, 在 37 °C、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡培养 12 h. 所得菌液经 PBS (pH 7.4) 离心洗涤 3 次 ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min), 重悬于 PBS 中配制成约 $10^9 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的菌悬液, 实验前按需求稀释至 $10^6 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$.

1.6 细菌染色实验

将稀释后的菌液 ($10^6 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$) 滴加于经 PBS (pH 6.4 或 7.4) 平衡 30 min 的聚合物涂层表面, 在 37 °C 孵育 30 min. 随后用核酸染料 (DMAO, $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 与细胞膜染料 (PI, $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 混合染液染色 10 min (避光), PBS 洗涤 3 次后, 在荧光显微镜下观察并成像. 每组实验重复 3 次, 使用 ImageJ 软件对存活与死亡细菌面积比进行统计, 以评估抗菌性能. 通过调节溶液 pH 分别为 6.4 与 7.4, 模拟涂层的捕获与释放过程.

1.7 蛋白吸附实验

将聚合物涂层样品置于 PBS (pH 6.5) 中平衡 1 h, 随后加入藻蓝蛋白, 于 37 °C、避光条件下振荡孵育 10 h. 孵育后用 PBS 洗涤 3 次, 在荧光显微镜下观察蛋白吸附情况. 随后将样品转入 PBS (pH 7.4) 中继续孵育 30 min, 记录蛋白释放情况. 实验均重复 3 次, 取平均值用于比较.

2 结果与讨论

2.1 涂层制备与表征

$^1\text{H-NMR}$ 与 FT-IR 谱图为 PBDA 聚合物的成功合成与接枝提供了有力证据. BMC 与 BMC-D 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图分别如图 3 (a) 和图 3 (b) 所示. BMC-D 在 $5.5 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6}$ 区

域出现明显的烯烃质子信号 ($=\text{CH}_2$), 为甲基丙烯酸酯双键的特征峰, 表明 BMC 与 DMAEMA 发生取代反应后成功引入可聚合双键, 顺利生成单体 BMC-D. 如图 3 (c) 所示, PBDA 的 ^1H NMR 谱图中, $3.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-6}$ 的宽峰归属于 $-\text{OCH}_2-$ 与 $-\text{NH}-$ 等亲水链段特征信号, 证明聚合物中含有亲水单元; $6.5 \times 10^{-6} \sim 7.5 \times 10^{-6}$ 区域的信号对应芳香环质子, 说明聚合物主链中苯环结构得到保留. 此外, $1.5 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6}$ 区域的信号源自 $-\text{CH}_2-$ 链段, 是聚合主链的特征峰^[14]. 如图 3 (d) 所示, FT-IR 中 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰对应 $-\text{NH}$ 的伸缩振动, 表明亲水性官能团已有效引入; $1\ 650 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 的特征峰归属于酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 振动, 证实了聚合物主链中酰胺结构的存在; $1\ 100 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰则与 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 伸缩相关, 进一步说明聚合物骨架中醚键的存在^[15]. 各谱学特征相互印证, 充分证明了 PBDA 的化学结构与设计相符, 成功实现了具有两性离子特征的共聚物合成. 如图 3 (e) 所示, 当 pH 值从 6.4 逐渐升高至 7.4 时, PBDA 涂层的 Zeta 电位发生了显著变化. 在 pH 6.4 的酸性环境中, PBDA 涂层的 Zeta 电位为正值 (5.32 mV), 表明此时涂层表面带有正电荷. 这是因为在酸性条件下, 涂层中的两性离子结构发生质子化反应, 使得表面电荷由负变正. 这种正电荷状态使得涂层能够与带负电的细菌细胞膜产生强烈的静电相互作用, 从而有效破坏细菌结构, 实现精准抗菌^[16]. 随着 pH 值的升高, 涂层的 Zeta 电位逐渐降低. 在 pH 7.4 的生理环境中, PBDA 涂层的 Zeta 电位为负值 (-2.35 mV), 表明此时涂层表面带有负电荷. 这种负电荷状态使得涂层在正常生理环境下保持相对惰性, 不会干扰人体正常细胞与蛋白的生理活动, 确保了生物相容性.

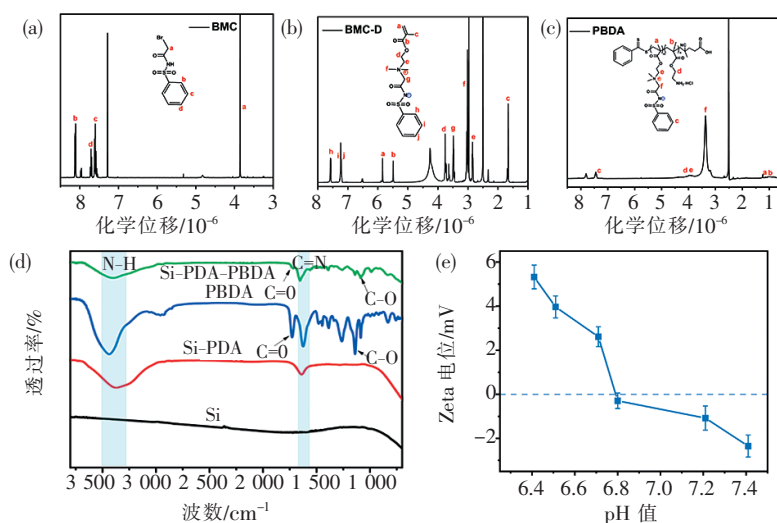


图 3 (a~c) 核磁氢谱表征图; (d) 红外表征图; (e) PBDA 涂层的 Zeta 电位表征图

Fig. 3 (a~c) ^1H NMR characterization spectrum; (d) FT-IR characterization spectrum; (e) Zeta potential characterization of PBDA coating

对裸硅 (Si)、Si-PDA、PBDA 及 Si-PDA-PBDA 样品进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 以探究表面改性过程中的化学变化. 裸硅样品的 Si 2p 谱图中出现典型的 Si^{4+} 特征峰 ($103 \sim 104\ \text{eV}$), O 1s 谱图中 Si-O 键的特征峰占主导, 证实表面化学态以氧化硅为主 (见图 4 (a) 和图 4 (b)). PDA 涂覆后, Si 2p 峰强度明显衰减, 表明 PDA 层在硅表面形成均匀覆盖并部分屏蔽基底信号^[17]. 高分辨 C 1s 谱图中解析出 C-C/C-H ($284.8\ \text{eV}$) 及 C-N/C-

O (285.5~286.5 eV) 成分, N 1s 谱图中出现 399 eV 的胺/嘌呤类氮峰, 表明 PDA 层含吡啶/胺类官能团, 为后续聚合物接枝提供反应位点和黏附界面 (见图 4 (c) 和图 4 (d)). PBDA 样品的 C 1s 谱图中除 C-C 外, C-N/C-O (285.5~286.5 eV) 与 C=O (287.8~288.6 eV) 峰显著, N 1s 谱图显示胺/酰胺类氮以及质子化氮成分, O 1s 谱图体现羰基与醚/醇类氧的分量, 证实 PBDA 分子链内富含亲水性与可质子化的功能基团 (见图 4 (e) ~ 图 4 (h))^[18]. Si-PDA-PBDA 样品高分辨谱分析显示: C 1s 中 C-N/C-O 与 C=O 成分占比增加, N 1s 中出现胺/酰胺 (399 eV) 及质子化/季铵型氮组分, O 1s 中 C=O (531.0 eV) 与 C-O (532.3 eV) 共存 (见图 4 (i) ~ 图 4 (l)). 综上, XPS 分析清晰反映了从裸硅到 Si-PDA 再到 Si-PDA-PBDA 的表面改性过程. PDA 涂层引入有机 C 和 N 并屏蔽基底信号, PBDA 接枝进一步增加表面 C、N、O 含量并引入羰基与可质子化氮, 证明 PBDA 聚合物已成功并稳定地构筑于 PDA 修饰的硅基底表面, 为涂层的 pH 响应型和选择性抗菌机制提供了直接的表面化学依据^[19].

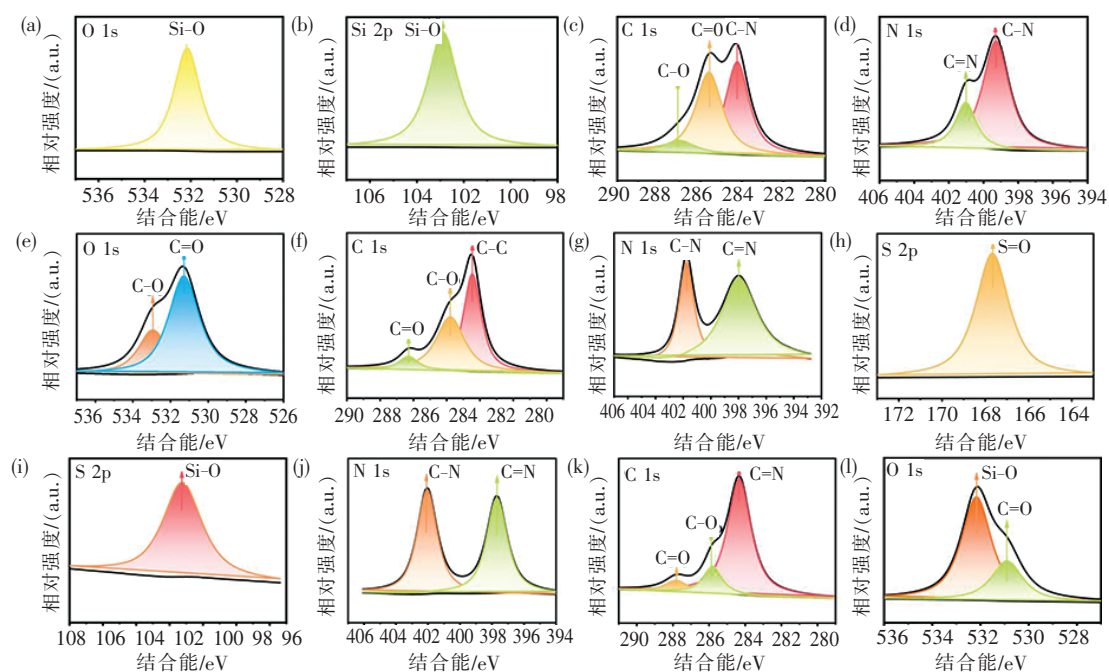


图 4 XPS 表征图: (a~b) Si; (c~d) Si-PDA; (e~h) PBDA; (i~l) Si-PDA-PBDA

Fig. 4 XPS characterization spectra: (a~b) Si; (c~d) Si-PDA; (e~h) PBDA; (i~l) Si-PDA-PBDA

2.2 涂层表面形态与润湿性测试

扫描电镜 (SEM) 实验结果表明, 接枝聚合物后的涂层表面呈现出较为均匀和致密的结构, 而未处理的空白硅片表面则保持光滑、无涂层的状态. 特别是通过多巴胺辅助沉积技术在表面形成一层薄且均匀的聚合物层, 与未接枝涂层相比, 表面结构差异显著 (见图 5 (a)). 这一结果证明了 pH 响应型聚合物涂层的成功接枝, 并进一步确认了聚合物涂层在微观形貌上的变化, 展示了接枝涂层与基体表面显著不同的结构特征. 接触角测试实验结果表明, 原始硅片的水接触角为 145.7° , 而通过多巴胺辅助沉积的聚合物涂层, 其水接触角随着时间的推移逐渐减小, 表明涂层的亲水性有所增加. 特别是在接枝 pH 响应型聚合物后, 涂层表面的接触角从 20 s 后的 70.8° 逐渐下降到 40 s 后的 56.9° , 进一步验证了涂层成功接枝并具有良好的亲

水性 (见图 5 (b)) .

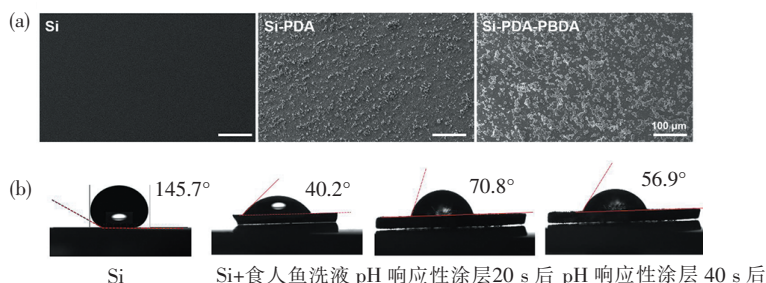


图 5 (a) SEM 表征图 (Si、Si-PDA、Si-PDA-PBDA); (b) 接触角测试 (Si、Si+食人鱼洗液、pH 响应型涂层 20 s 后、pH 响应型涂层 40 s 后)

Fig. 5 (a) SEM characterization images (Si, Si-PDA, Si-PDA-PBDA); (b) Water contact angle measurements (Si, Si + piranha solution, pH-responsive coating after 20 s, pH-responsive coating after 40 s)

2.3 pH 响应型涂层的抗菌性能研究

抗菌性能的测试主要选取大肠杆菌和金黄色葡萄球菌, 通过细菌染色实验和细菌活性观察验证 pH 响应型聚合物涂层的效果. 实验表明, 在 pH 值为 6.4 的弱酸性环境下, 涂层表面呈现正电荷状态, 能够通过静电吸附作用紧密结合细菌, 显著破坏细菌的细胞膜结构, 表现出优异的抗菌活性. 通过荧光显微镜观察发现, 涂层在 pH 为 6.4 时能够有效捕捉并杀死细菌, 且细菌细胞膜受损, 荧光信号明显增强. 当 pH 值从 6.4 升高至 7.4 时, 涂层表面的电荷反转, 表现为负电性或电中性, 导致细菌的释放和抗菌效果的减弱 (见图 6 (a)). 这一 pH 响应型机制确保了涂层能在感染部位的酸性环境中发挥最大抗菌作用, 而在正常生理环境下不影响人体细胞的正常功能. 此外, 通过细菌扫描电镜观察进一步验证了涂层的抗菌性能. 无论是大肠杆菌还是金黄色葡萄球菌, 在 pH 为 6.4 时, 细菌表面出现明显的形态变化, 表现为细胞膜褶皱、凹陷, 证明涂层有效破坏了细菌的结构. 在 pH 为 7.4 的环境下, 细菌保持完整, 未受到涂层的影响, 进一步表明涂层的抗菌效果是 pH 依赖性的 (见图 6 (b) 和图 6 (c)). 综合实验结果表明, 所制备的 pH 响应型聚合物涂层具有良好的光谱抗菌性能, 并能在不同 pH 条件下精准调控抗菌释放.

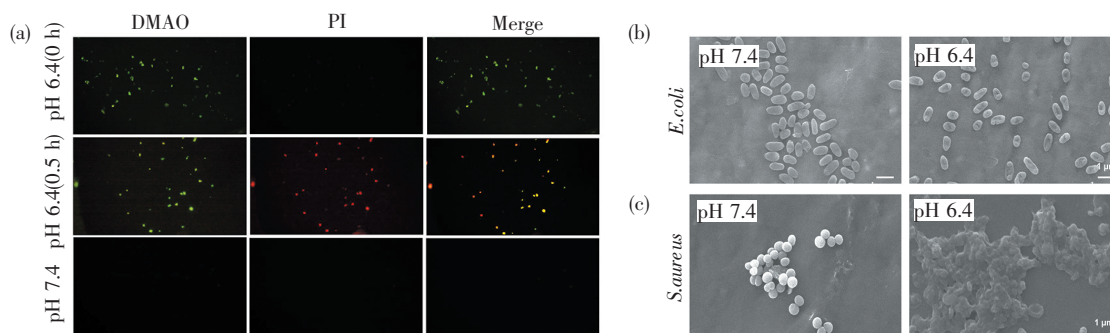


图 6 (a) 不同 pH 条件下细菌的 DMAO 和 PI 染色荧光显微镜图; (b) 不同 pH 条件下大肠杆菌的表面 SEM 图; (c) 不同 pH 条件下金黄色葡萄球菌的表面 SEM 图

Fig. 6 (a) DMAO and PI staining fluorescence microscope results of bacteria under different pH conditions; (b) Surface SEM images of *E. coli* under different pH conditions; (c) Surface SEM images of *S. aureus* under different pH conditions

如图 7 所示, 考察了 PBDA 涂层在不同 pH 条件下的 Zeta 电位可逆变化. 样品在 pH 6.4 和 pH 7.4 溶液中交替循环处理 10 次后, Zeta 电位在正负之间周期性切换, 显示出良好的可逆性和稳定性. 这表明 PBDA 涂层是显著的 pH 响应型, 其表面电荷状态可随环境 pH 的变化实现可控转换. 同时, 可逆的表面电荷调控有助于实现细菌在酸性条件下的高效捕获与在中性条件下的快速释放, 赋予涂层优异的抗菌长效性.

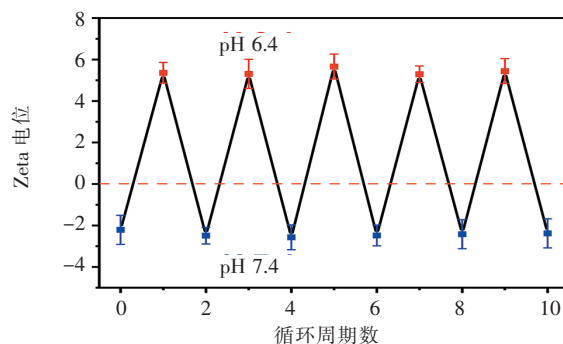


图 7 PBDA 涂层在不同 pH 条件下 (pH 6.4 和 7.4) 的 Zeta 电位可逆变化

Fig. 7 Reversible variation of the Zeta potential of the PBDA coating under alternating pH conditions (pH 6.4 and 7.4)

2.4 涂层表面蛋白质吸附与释放的 pH 依赖性研究

蛋白表征实验通过藻蓝蛋白对涂层的抗菌效果进行验证. 藻蓝蛋白是一种具有特定荧光特性的色素蛋白, 可以在荧光显微镜下显现出显著的橙红色发射光谱^[20]. 实验通过观察涂层表面与藻蓝蛋白的结合和释放, 评估涂层对蛋白的吸附与释放能力. 如图 8 所示, 在 pH 为 6.4 的酸性环境下, 涂层表现为正电荷状态, 能够通过静电作用强烈吸附带负电的藻蓝蛋白. 通过荧光显微镜观察, 涂层表面呈现大量的荧光蛋白, 证明涂层对蛋白具有高效的捕获能力. 随着环境 pH 值升高至 7.4, 涂层表面发生电荷反转, 变为负电性或电中性, 藻蓝蛋白与涂层的结合力减弱, 导致蛋白从涂层表面解吸附. 这一现象通过荧光显微镜进一步验证, 显示在 pH 为 7.4 时, 涂层表面荧光信号显著减弱, 表明蛋白已被释放, 这些实验结果表明, pH 响应型聚合物涂层能够在不同 pH 条件下调控蛋白的捕获与释放, 展示了其在生物医用材料中的潜力, 尤其是在需要精确调控生物物质释放的应用中具有重要意义.

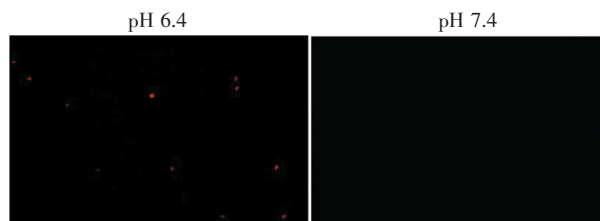


图 8 涂层表面蛋白质吸附与释放的 pH 依赖性研究 (左图为 pH 6.4 条件下涂层表面的藻蓝蛋白吸附情况, 右图为 pH 7.4 条件下的蛋白释放情况)

Fig. 8 pH-dependent study of protein adsorption and release from coated surfaces (The left panel shows phycocyanin adsorption on the coating surface at pH 6.4, and the right panel shows protein release at pH 7.4)

3 结论

本研究设计并制备了一种基于 pH 响应型两性离子聚合物的表面涂层, 成功地结合了抗菌与释菌功能. 通过引入季铵-磺胺两性离子聚合物, 并采用多巴胺辅助沉积方法将其稳定接枝于硅片表面. 涂层在酸性环境下, 表面呈现正电荷, 能够有效破坏细菌膜结构, 展现出优异的抗菌活性; 在中性至碱性环境下, 涂层则表现为负电荷, 具有良好的释菌和抗生物吸附性能. 结果表明, 所制备的涂层不仅具有良好的抗菌性能, 还能根据环境 pH 变化调控细菌的捕获与释放, 具有广泛的应用潜力, 为未来开发具有双重功能的表面涂层材料提供了新思路.

参 考 文 献

- [1] 丁梦, 宋凌杰, 栾世方. 载药 ZIF-8 对医用高分子材料表面生物膜的清除性能分析[J]. 分析化学, 2023, 51(11): 1835-1843.
- [2] 任玲, 杨春光, 杨柯. 抗菌医用金属材料的研究与发展[J]. 中国医疗设备, 2017, 32(1): 1-6.
- [3] LI J H, WU Y G, ZHAO L Q, et al. Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra high molecular weight[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 148: 200-205.
- [4] 缪鹏程, 王树霞, 司虎, 等. 高分子抗菌材料的研究进展[J]. 合成技术及应用, 2025, 40(1): 23-30.
- [5] ARISTA D, RACHMAWATI A, RAMADHANI N, et al. Antibacterial performance of Fe_3O_4 /PEG-4000 prepared by co-precipitation route[J]. Materials Science and Engineering, 2019, 515: 012085.
- [6] PENG W, FAN B, LI Y, et al. Layer-by-layer construction of zwitterionic/biguanide polymers on silicone rubber as an antifouling and bactericidal coating[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2022, 10(39): 8013-8023.
- [7] PEI Z, YING X, TANG Y, et al. Biological characteristics of a new antibacterial peptide and its antibacterial mechanisms against Gram-negative bacteria[J]. Polish Journal of Veterinary Sciences, 2018, 21(3): 533-542.
- [8] OHTA Y, KONDO Y, KAWADA K, et al. Synthesis and antibacterial activity of quaternary ammonium salt-type antibacterial agents with a phosphate group[J]. Journal of Oleo Science, 2008, 57(8): 445-452.
- [9] ZHANG Y, LANG M D. Facile preparation of effective and durable antibacterial coatings based on poly(Q4VP-co-4VP-co-BA)[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 710: 136214.
- [10] MALIYAR K, PERSAUD R, SIBBALD R. Associations among skin surface pH, temperature, and bacterial burden in wounds[J]. Advances in Skin and Wound Care, 2020, 33(4): 180-185.
- [11] WEI Y, YOU W C, LI H Q, et al. Stimuli-responsive nanozymes for wound healing: From design strategies to therapeutic advances[J]. Materials Today Bio, 2025, 33: 102046.
- [12] LIU H, WEI X M, PENG H G, et al. LysSYL-loaded pH-switchable self-assembling peptide hydrogels promote methicillin-resistant staphylococcus aureus elimination and wound healing [J]. Advanced Materials, 2024, 36(52): 2412154.
- [13] WEI M, WANG H H, WU J H, et al. Multihydrogen bond modulated polyzwitterionic removable adhesive hydrogel with antibacterial and hemostatic function for wound healing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(17): 21472-21485.
- [14] HUANG H T, YU J Y, GUO H X, et al. Improved antifouling performance of ultrafiltration membrane via preparing novel zwitterionic polyimide[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 38-47.
- [15] WANG Z M, SHI H X, WANG F, et al. Synthesis of cassava starch-g-acrylic acid/dimethylaminopropyl methacrylamide: A new hydrogel for brine solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 266: 118109.

- [16] TIAN L, WU M, LI H, et al. Transcriptome analysis of micrococcus luteus in response to treatment with protocatechuic acid[J]. Journal of Applied Microbiology, 2022, 133(5): 3139-3149.
- [17] RAVIZZ E, SPADONI S, PIAGGE R, et al. XPS composition study of stacked Si oxide/Si nitride/Si oxide nano-layers[J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(8): 1209-1213.
- [18] ZHANG L L, KURAMOTO N, AZUMA Y, et al. Thickness measurement of oxide and carbonaceous layers on a ^{28}Si sphere by XPS[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2017, 66(6): 1297-1303.
- [19] YOSHIMURA S, SUGIMOTO S, TAKEUCHI T, et al. Low energy Si^+ , SiCH_5^+ , or C^+ beam injections to silicon substrates during chemical vapor deposition with dimethylsilane[J]. Heliyon, 2023, 9(8): e19002.
- [20] LI J H, FU J Q, YANG Q, et al. Thermosensitive molecularly imprinted core-shell CdTe quantum dots as a ratiometric fluorescence nanosensor for phycoyanin recognition and detection in seawater[J]. Analyst, 2018, 143(15): 3570-3578.

(责任编辑:胡 丁)

(上接第 148 页)

- [29] FONG R J, ROBERTSON A, MALLON P E, et al. The impact of plasticizer and degree of hydrolysis on free volume of poly(vinyl alcohol)films[J]. Polymers, 2018, 10(9): 1036.
- [30] LI H Z, CHEN S C, WANG Y Z. Thermoplastic PVA/PLA blends with improved processability and hydrophobicity[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(44): 17355-17361.
- [31] EBATA K, HASHIMOTO Y, YAMAMOTO S, et al. Nanophase separation of poly (N-alkyl acrylamides): The dependence of the formation of lamellar structures on their alkyl side chains[J]. Macromolecules, 2019, 52(24): 9773-9780.
- [32] BANA R, BANTHIA A K. Mechanical and dynamic analysis of poly(vinyl alcohol)-modified wood dust nanocomposite[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, 50(7): 667-673.
- [33] LI N, XIAO C, AN S, et al. Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes[J]. Desalination, 2010, 250(2): 530-537.

(责任编辑:胡 丁)