

特约专栏

黑色素的结构、性质及其在纳米复合材料领域的应用

汪 洋, 东为富

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 黑色素是结构单元中含有酚羟基、氨基和亚氨基的一类大分子, 其主要成分为聚多巴胺, 具有光保护、捕获自由基以及光热转换等功能, 且拥有极强的粘附性, 可以粘附在几乎一切材料表面。同时, 黑色素中活性基团可作为活性位点与目标分子反应, 因此较易实现对基材的表面修饰。黑色素可分为天然黑色素和人工合成类黑色素, 天然黑色素可从动植物中提取, 类黑色素由生物发酵或化学合成获得。虽然它们的结构存在差异, 但它们具有类似的物理化学性质。从黑色素的结构、合成及形成机制、性质以及在纳米复合材料中的应用等方面进行了综述。

关键词: 黑色素; 聚多巴胺; 表面改性; 机理; 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)05-0470-08

Structure and Properties of Melanin and Its Application in Nanocomposites

WANG Yang, DONG Weifu

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Melanin, a well-known macromolecule that is widely distributed in many parts of nature. Polydopamine is also a major pigment of naturally occurring melanin (eumelanin). As a kind of macromolecule containing a constitutional unit with catechol, amine, and imine. Melanin can scavenge radical, absorb ultraviolet rays and exhibits excellent photo-protective, adhesive properties, and photothermal conversion ability. Various substrates could be successfully functionalized with melanin. The functional groups on melanin can serve as both the starting points for covalent modification with desired molecules, so it is easy to modify the surface of diverse materials. There are two methods to prepare melanin models: natural melanin model and synthetic melanin-like model. The natural melanin model has been obtained from a biological source. The synthetic melanin-like model is obtained by chemical oxidation of dopamine or enzymatic oxidation of precursor molecules. Both natural melanin and melanin-like pigment show similar physical and chemical properties. In this paper, the structure and the mechanism of melanin formation, and the application of melanin in composites material are reviewed.

Key words: melanin; polydopamine; surface modification; mechanism; composites

1 前 言

黑色素是结构单元含有酚羟基、氨基和亚氨基的一类大分子, 广泛存在于动植物体内, 具有特殊的化学结构和许多优异的生物功能, 如光保护特性、自由基捕获、光热转换功能等^[1, 2]。天然黑色素可从动植物中提取,

人工合成类黑色素由生物发酵或化学合成获得。虽然它们结构存在差异, 但具有类似的物理化学性质。

黑色素主要通过多羟基酚氧化形成, 是已知生物色素中最的一类色素。自然界中黑色素的种类很多, 研究最广泛的为真黑色素(eumelanins)和棕黑色素(pheomelanins)。它们都是在黑色素细胞内产生, 具有共同的多巴醌前体。生物合成途径如图 1a 所示, 真黑色素为棕色或黑色, 通过 5,6-二羟基吲哚(DHI)和 5,6-二羟基吲哚-2-羧酸(DHI-CA)单体氧化聚合而成; 棕黑色素为黄色, 先由酪氨酸氧化得到多巴醌, 随后半胱氨酸参与反应, 再经环化、脱羧形成分子量较大的棕黑色素^[3-5]。天然黑色素是一种无定形色素, 难溶于水和常规有机溶剂, 很难对其进

收稿日期: 2018-10-30 修回日期: 2019-05-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51373070)

第一作者: 汪 洋, 男, 1987 年生, 博士研究生

通讯作者: 东为富, 男, 1976 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wfdong@jiangnan.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.05.08

行物理、化学分析。所以尽管知道黑色素的基本单元,但其精确的化学结构至今仍未有定论。

早在1970年代,Mcginnes^[6,7]发现天然黑色素具有类似非晶态半导体的特性,为了更好地符合半导体“band-gap”模型,提出天然黑色素是各种氧化单元随机连接而成的高分子量聚合物。20世纪90年代中期,研究者又提出了黑色素的超分子多级结构模型^[8,9],在此模型中分子单元先聚

合成片状低聚物,4~5个低聚物经一级聚集(类似石墨烯的 π - π 堆积)形成2 nm厚的基本纳米聚集体,片层间厚度约3.4 Å。随后通过“edge-to-edge”方式二级聚集形成丝状体和10~20 nm的聚集子结构。最后,经过分子间作用三级聚集形成100~200 nm的黑色素粒子(图1b)^[10-12]。由于天然黑色素的复杂结构,关于其精确的化学结构和合成途径,直至目前仍没有一个定论。

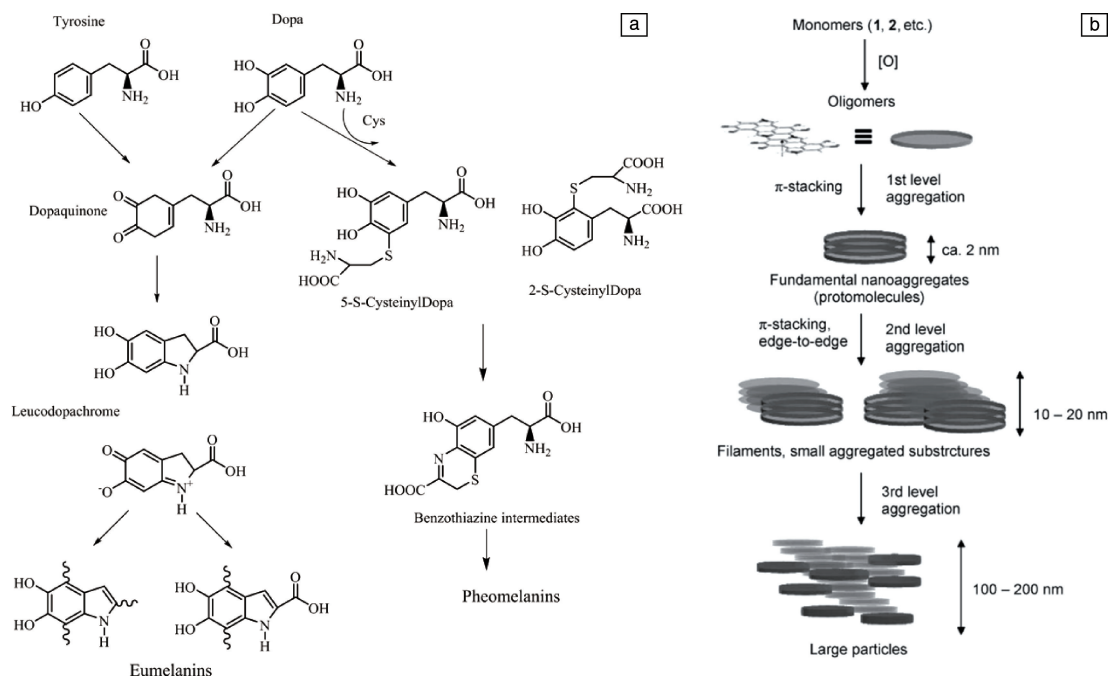


图1 真黑色素和棕黑色素的生物合成方式(a)^[3],真黑色素的多级聚集结构模型(b)^[10-12]

Fig. 1 Biosynthetic pathways to eumelanins and pheomelanins (a)^[3], the hierarchical aggregate structure proposed for sepia eumelanin (b)^[10-12]

2 合成类黑色素

近年来,科学家将重点转向人工合成类黑色素。Deziderio等^[1]由过氧化苯甲酰氧化左旋多巴合成黑色素。不过,该反应需要进行28 d,耗时较长。多巴胺(3,4-二羟基苯丙胺,dopamine)是多巴的衍生物,与多巴具有同样的性质,在碱性溶液中会氧化聚合形成类黑色素聚多巴胺纳米粒子,其形成机制与天然真黑色素十分相似,并具有相同的物理化学性质^[13]。所以也称多巴胺制备的类黑色素为多巴胺黑色素(dopamine-melanin)或直接称之为聚多巴胺(polydopamine)^[14-16]。

2007年,Messermith课题组发现类黑色素聚多巴胺具有较强的粘附性能,可以粘附在几乎一切有机、无机材料表面^[17]。层厚随着多巴胺氧化聚合的时间延长而增加,通过控制反应时间,能够实现层厚从几纳米到几百纳米范围的调控。类黑色素层与基底表面作用力介于共

价键和非共价键之间,除了在强碱环境(pH>13)下,该层具有持久的稳定性^[18]。除了本身的粘性外,类黑色素可以通过迈克尔加成或席夫碱反应与基底形成共价作用,也可通过非共价作用粘附在基底表面。由于类黑色素聚多巴胺中含有大量的酚羟基、氨基和亚氨基等反应活性官能团,可以作为结合点固定目标分子。例如通过氧化还原性或螯合作用与过渡金属离子结合^[19],这为材料表面的二次修饰及功能化提供了理想平台。经过10多年的发展,类黑色素聚多巴胺的研究逐渐成为国内外科研工作者的研究热点,相关研究报道也逐年增多(如图2)^[20]。

学者基于天然真黑色素体内形成途径提出类黑色素的“真黑色素”模型(如图3a)^[15],认为多巴胺首先形成醌,而后经环化、重排得到5,6-二羟基吡啶,5,6-二羟基吡啶极易氧化形成5,6-吡啶醌。5,6-二羟基吡啶和5,6-吡啶醌均会在2,4和7等位点产生支化,形成不同聚合度的低聚物同分异构体,最后通过反歧化反应得到类黑

色素。由于类黑色素难溶于水和常规有机溶剂, 所以该“真黑色素”模型主要依据为红外分析, 还没有更明确的实验依据。Bielawski 等^[21]并不认可“真黑色素”模型, 他们认为 5,6-二羟基吲哚和 5,6-吲哚醌已为多巴胺氧化聚合的最终生成产物, 它们之间并不会发生化学反应形成

共价键, 而是通过氢键、电荷转移、 π - π 堆积等非共价作用形成类黑色素粒子(图 3b)。而 Lee 等^[22]认为类黑色素形成过程共价和非共价作用并存, 部分 5,6-二羟基吲哚会遵循“真黑色素”模型发生化学交联, 另一部分则通过非共价作用与多巴胺单体自组装形成类黑色素。

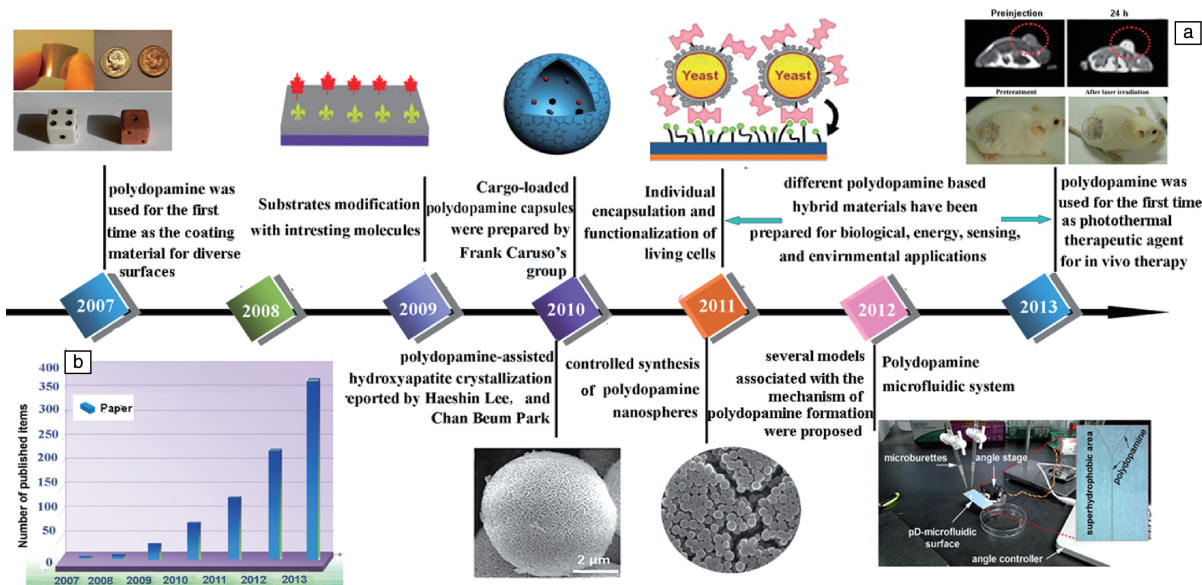


图 2 聚多巴胺(多巴胺黑色素)研究进展(a)及论文发表趋势(b)^[20]

Fig. 2 A brief timeline for the development of polydopamine (or dopamine-melanin) (a), the number of publications in terms of polydopamine sorted by year (b)^[20]

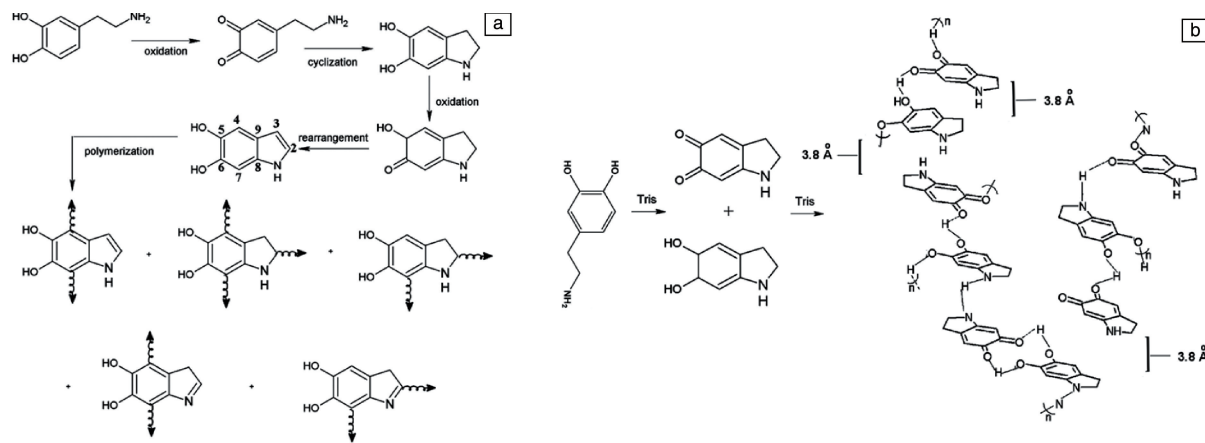


图 3 “真黑色素”模型(a)^[15], 非共价作用形成黑色素粒子(b)^[21]

Fig. 3 “Eumelanin” model of the molecular mechanism behind the formation of polydopamine (a)^[15], polydopamine is proposed to be comprised of intra- and interchain noncovalent interactions (b)^[21]

3 黑色素的微观形态

黑芝麻、黑糯米、天然茶子等植物源, 乌贼、动物毛发等动物源以及微生物源均可提取出黑色素。由于乌贼墨汁中黑色素纯度较高, 采用高速离心法即可得到球形黑色素粒子(粒径分布为 100~300 nm), 分离步骤简

单、成本低, 是目前广泛研究的一类天然黑色素。

Lee 等^[13]将多巴胺在氢氧化钠(NaOH)溶液中氧气存在条件下氧化自聚形成类黑色素纳米粒子。观察到粒子的微观形态和乌贼墨汁中提取的天然黑色素一样, 呈球形颗粒状, 但粒径分布更窄。进一步研究发现, NaOH、多巴胺浓度以及反应温度均会影响粒子的粒径。粒径会随着

NaOH 浓度增大而减小, 但当 NaOH 摩尔量大于多巴胺时, 得到的类黑色素为无定形状。同时, 升高反应温度可以减小粒径。通过改变反应条件能够实现粒径在几十纳米至几百纳米之间的调控, 且制得的小尺寸的粒子在水中具有较好的分散性及稳定性。Lee 提出的合成类黑色素方法操作简单、反应条件温和, 并解决了黑色素纳米粒子难分散的问题, 扩大了黑色素的应用领域。

最近, Buehler 等^[23]通过建立分子动力学模型研究黑色素微观结构, 认为无论在干燥还是潮湿环境, DHI 四聚体倾向通过 π - π 堆积形成二级结构, 黑色素分子间层距为 3.3 Å, 但黑色素宏观上表现为各向同性材料。借助高分辨透射电镜验证模型猜想, 并测得黑色素的密度 ($1.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和杨氏模量 (5 GPa)。基于四聚体非共价键组装模型, 该团队设计出黑色素粒子-阳离子酞菁层层自组装复合膜, 其导电性比黑色素膜高 5 个数量级。

由于空心结构的纳米颗粒在生物、化学、工程材料领域应用广泛, 因此构建多功能、牢固的空心结构类黑色素是当前科学的研究热点。早期, 硬模板法是设计空心结构最常用的方法, 基于自组装技术在模板表面沉积类黑色素层, 去除模板后即可得到牢固的类黑色素空心粒子。Caruso 等^[24]以二氧化硅 (SiO_2) 为模板制备类黑色素空心颗粒, 并可通过调控反应时间控制空心颗粒的壁厚。除球形模板外, 还可选用其它形貌的模板。Xue 等^[25]以姜黄素晶体为模板制备了类黑色素空心纳米管, 其比表面积可达 $51.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 且可以通过改变搅拌速率来调控纳米管长度。

4 黑色素的性质及在纳米复合材料中的应用

4.1 光学性质

黑色素具有许多神奇的性质, 其中最突出的是光吸收特性, 对可见光和紫外光具有单调的宽带吸收能力^[5]。研究人员对这种光吸收现象提出多种解释, 但至今还没有明确定论。最初认为黑色素的宽带吸收与其自身的电子或物理性质无关, 而归因于粒子的光散射。但是众多实验测出的散射吸收系数却各不相同。Riesz 等^[26]对天然黑色素的光吸收现象进行了详细的研究, 认为光散射作用对波长 210~325 nm 范围内总光学衰减的贡献不足 6%, 对波长 325~800 nm 范围散射强度更是低于仪器的最小灵敏度, 这些结果似乎显示黑色素能够真正“吸收”这些波段的光而不是单纯的光散射。相关研究发现, 天然黑色素可以在极短时间内 (50 ps) 将 99% 的质子吸收能以非辐射的形式转化为热能^[27]。正是这种宽带吸收特性和高效的光热转换能力保护了人类和动物免受紫外损伤。由于无明显的显色带, 科学家们倾向于认为类黑色素聚多巴胺与天然黑色素类似, 是一种无序的有机半导体。

在紫外区域的吸收归因于多巴胺色素和多巴吡咯, 而可见光至近红外区域的吸收由多巴胺自聚过程引起^[28]。

长久以来, 关于黑色素是否具有荧光效应也一直存疑。起初认为黑色素没有荧光效应, 近期研究者使用紫外光和可见光激发天然黑色素以及类黑色素, 均可观察到荧光现象^[29]。紫外光激发时类黑色素发出弱荧光, 荧光峰值位于 400~500 nm 处, 荧光强度随激发波长而变化。该现象与普通的有机荧光物质的荧光效应不同, 说明类黑色素具有化学异质性。实验中检测到天然黑色素辐射量子产率极低 (约为类黑色素的 0.2%), 正如前文所述, 黑色素能够将大部分质子吸收能以非辐射的方式耗散, 所以研究者在早期实验中没有观察到荧光效应^[30]。

黑色素具有强紫外吸收特性, 有望作为一种高效的光保护试剂。Gianneschi 等^[31]模拟生物体内黑色素光保护原理, 使类黑色素纳米粒子在生物体表皮角化细胞内形成微型“太阳伞”保护 DNA 免受紫外线的辐射。基于黑色素的紫外吸收特性, Dong 等^[32]将天然鱿鱼黑色素与聚乙烯醇 (PVA) 通过溶液共混制备了纳米复合材料, 当加入少量的黑色素时 (质量分数 2%), 材料可以屏蔽波长小于 330 nm 的紫外光, 表现出优异的紫外屏蔽性能, 而且抗紫外老化性大幅提高 (图 4), 避免了传统无机紫外光吸收剂的光催化诱导聚合物降解问题, 同时复合材料可保持良好的透明性 (透光率 > 80%)。

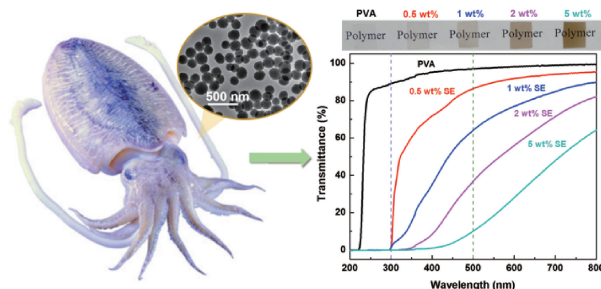


图 4 PVA/天然黑色素 (乌贼黑色素) 复合材料的紫外光屏蔽性能^[32]

Fig. 4 UV-vis light transmittance spectra (bottom) and optical images (top) of PVA and PVA/natural melanin (sepia eumelanin, SE) nanocomposites^[32]

黑色素通过吸收和部分散射紫外线的方式实现紫外线屏蔽。Dong 等^[33]通过模板法合成空心结构黑色素粒子, 并与 PVA 共混制备了高紫外线屏蔽的透明性聚合物复合材料。由于空心粒子具有更大的比表面积, 增加了吸收紫外线的有效面积, 同时空心粒子表面孔结构的存在可以允许更多的光线进入粒子空腔内, 紫外线波长较短, 一旦进入粒子内部则很难逸出, 会发生多重吸收即紫外光在粒子内壁不断反射直至被完全吸收, 而可见光的波长较长, 能够衍射穿透空心粒子 (如图 5)。

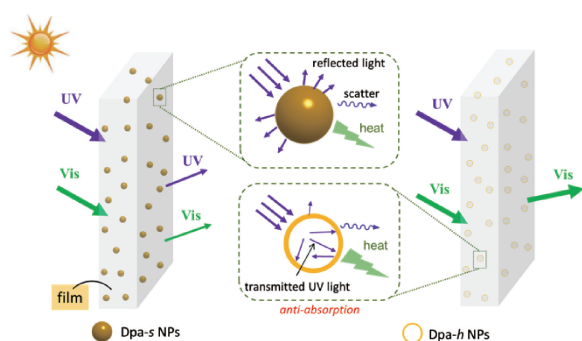


图 5 黑色素复合材料的紫外线屏蔽机理^[33]

Fig. 5 Schematic illustration of the UV-shielding mechanisms of melanin composites^[33]

高透明性的紫外屏蔽材料是目前科学和工业需要的重要材料之一,在电子、建筑、汽车制造等诸多领域具有广泛的应用。透光率是指可见光透过介质的能力,是衡量材料透明程度的参数。光线透过材料时存在光反射、光吸收和光散射等现象,任何材料的透光率很难到达 100%。介质的光线不均一性也会导致光散射,严重的光散射会影响材料的透明性。纳米紫外吸收剂和基体折射率匹配情况、纳米吸收剂尺寸及在基体中的分散情况是聚合物纳米复合材料光散射的重要诱因。纳米复合材料的透光率可由瑞利散射公式描述^[34]。选用与基体折射率相近的粒子可减少光散射,也可通过减少粒子的尺寸降低散射。为了减少光散射,一般需要粒子的尺寸小于可见光的波长。研究发现,纳米粒子的尺寸较小时,如小于可见光波长的十分之一时,对可见光的散射极少。但是粒子的尺寸越小,越容易团聚,团聚体的出现又会增大对可见光的散射,影响到材料的透明性。因此,减小粒子尺寸并确保粒子在基体中具有良好的分散性是提高材料透明性的关键。Dong 等^[35]以多巴胺为原料制备了不同粒径的类黑色素粒子,系统研究了黑色素的粒径对聚碳酸酯复合材料紫外线屏蔽行为及透明性的影响,探究了黑色素对聚碳酸酯光老化行为的影响,探讨了复合材料的紫外光稳定机理。黑色素粒子的尺寸决定聚碳酸酯纳米复合材料的紫外线屏蔽性能及透明度。降低黑色素的粒径可同时提高材料的紫外线屏蔽效率和透明性。黑色素粒径越小,比表面积越大,吸收紫外线并转换为热量的有效面积也就越大。同时,小粒径的黑色素的粒子对可见光的散射作用较少,可见光易衍射通过纳米粒子,复合材料呈现出更高的透明性(如图 6)。

4.2 自由基捕获性能

自由基是生物体活动过程中起调节作用的中间介质,生命体的活动离不开它,但过多的自由基会加速生物体衰老,甚至破坏 DNA,导致细胞功能的紊乱,诱发各类

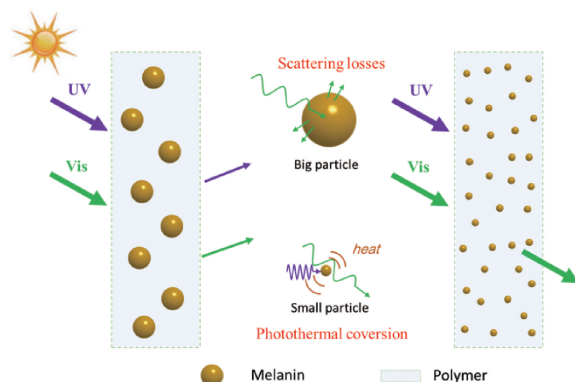


图 6 黑色素粒子的粒径对聚合物纳米复合薄膜材料的紫外线屏蔽机理及透明性的影响^[35]

Fig. 6 Schematic representation of the influence of melanin particle size on optical properties of polymer nanocomposites^[35]

疾病,而黑色素能够寻找和清除生物体内过多的自由基。Payne 等^[36]采用电化学方法检测黑色素时发现它具有氧化还原性质,并且会在氧化态与还原态之间重复转换。黑色素还具有促氧化性能,当暴露在空气中时无需催化剂就能氧化 O_2 产生活性氧 (ROS)。无论黑色素处于氧化态或还原态,均具有抗氧化和自由基清除能力,但仅在还原态时黑色素才具有促氧化活性。

此外,黑色素还能迅速捕获高分子链断裂时产生的烷基自由基、烷氧自由基以及过氧化自由基,与烷基自由基的反应速率常数高达 $10^7 \sim 10^8 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[4]。在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中添加少量 (质量分数 0.5%~5%) 的黑色素可大幅度提高其热分解温度 (50~90 °C) (图 7)^[37],但黑色素对 PMMA 的热稳定机理尚不清楚。

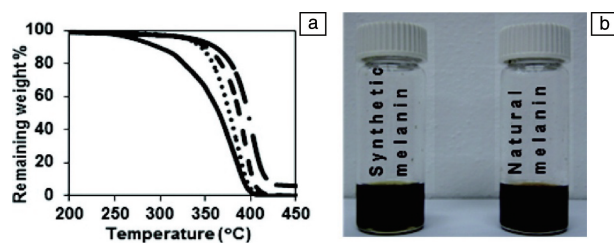


图 7 PMMA 及 PMMA/黑色素复合材料的热失重曲线 (a): 0wt% (实线), 0.5wt% (虚线), 1wt% (短划线), 5wt% (点短划线), 样品升温速率为 2 °C/min; 合成黑色素及天然黑色素分散在 Soluene 溶液中的照片 (浓度 1 mg/mL) (b)^[37]

Fig. 7 Thermogravimetric analysis of PMMA and PMMA synthetic melanin blends in a nitrogen atmosphere (a): 0wt% (solid line), 0.5wt% (dotted line), 1wt% (dashed line), and 5wt% (dash-dotted line) synthetic melanin, all samples were heated in nitrogen at 2 °C/min; Solutions of synthetic melanin and natural melanin dispersed in Soluene at a concentration of 1 mg/mL (b)^[37]

Dong 等^[38]采用天然黑色素和类黑色素实现降低 PVA 熔点的同时提高其热分解温度, 获得较宽的熔融加工窗口。黑色素能够捕获 PVA 降解过程中产生的自由基, 抑制其“解拉式”降解(图 8), 因而提高了热降解温度, 为 PVA 热塑加工提供了新方法和新原理^[38]。基于黑色素捕获自由基的能力, Lu 等^[39]在粘土 (clay) 纳米片表面包覆类黑色素层, 然后与聚丙烯 (PP) 共混制得复合材料。发

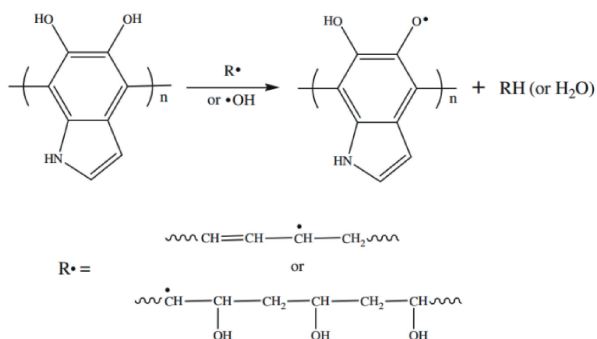


图 8 黑色素对 PVA 的热稳定机理^[38]

Fig. 8 Reactions of melanin with radicals^[38]

现包覆类黑色素层的 clay 纳米片可作为自由基清除剂抑制 PP 的热氧化, 同时纳米片增强了 PP 的力学性能。

4.3 黑色素的界面粘附机理及应用

对几乎所有基底都具有超强粘附力也是类黑色素聚多巴胺的重要特性之一。虽然普遍认为强粘附力主要源于结构中的邻苯二酚基团^[40], 但具体的粘附机制尚未得到明确的解释。类黑色素聚多巴胺中的功能基团可与多种分子发生化学反应。与羟基琥珀硫亚氨和马来酰亚胺等偶联剂相比, 类黑色素可以轻易实现基底表面功能化修饰。

采用传统的共聚物光刻技术很难在低表面能基材表面进行刻图, 而多巴胺能够在圣女果、石墨烯、金、甚至聚四氟乙烯等低表面能材料表面沉积形成类黑色素层, 该层即使被水润湿也能维持很好的稳定性(图 9a)^[41]。在类黑色素层的帮助下可以将羟基封端的聚合物牢固地附着在基材表面, 采用热引发使聚合物的羟基和类黑色素的邻苯二酚发生共价反应可进一步增强界面作用力, 这为纳米刻图技术提供了新思路。图 9c 和 9d 为基于类黑色素的纳米刻图技术印刷聚四氟乙烯纳米线以及在 Au 基底上生长多级结构的碳纳米管 (CNT) 阵列。

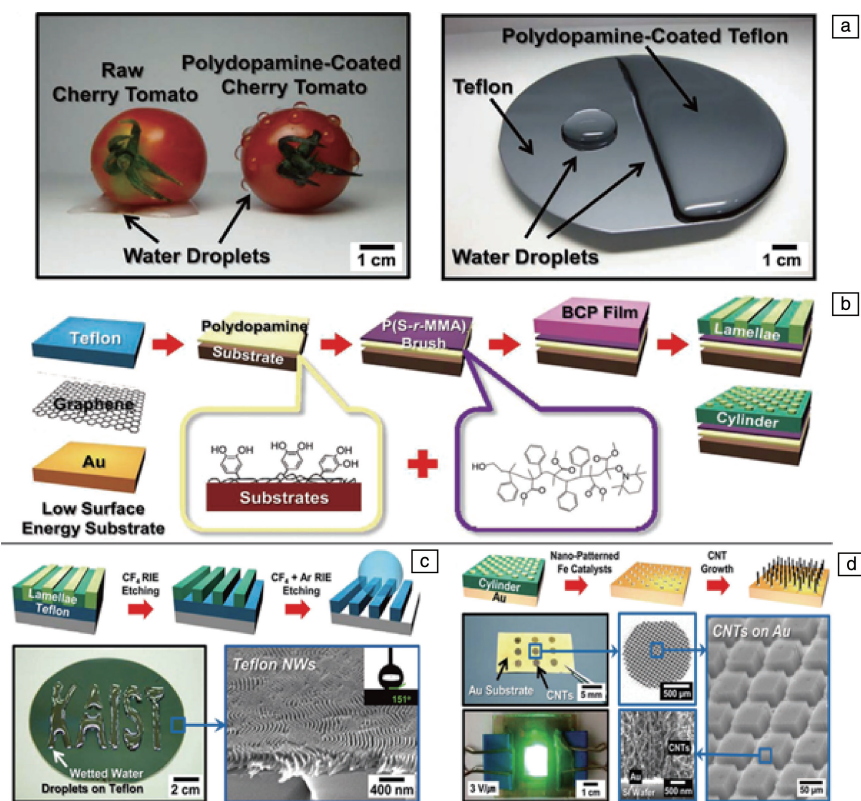


图 9 类黑色素聚多巴胺涂层对圣女果和聚四氟乙烯膜表面化学性能影响 (a); 在低表面能材料表面印刷共聚物 (b); 在基团表面印刷聚四氟乙烯纳米线 (c); 在基材表面印刷多级结构 CNT 纳米线排列 (d)^[41]

Fig. 9 Cherry tomato and Teflon film with polydopamine coating (a); Schematic illustration of polydopamine-assisted block copolymer lithography for low surface energy substrates (b); Schematic procedure for the fabrication of Teflon nanowires via polydopamine-assisted block copolymer lithography (c); The hierarchically organized vertical CNT array directly grown on an Au substrate (d)^[41]

4.4 黑色素对聚合物机械性能的影响

尽管黑色素具体的分子结构目前还没有定论,但黑色素中含有丰富的酚羟基、氨基和亚氨基等活性功能基团。通常含有 3 个或多个反应位点的物质可作为化学交联剂, Dong 等^[42]将天然黑色素粒子与异氰酸酯封端的预聚物反应以诱导微相分离制备出高性能的聚氨酯(PU)复

合材料。当加入少量的黑色素时(质量百分数 2%),材料拉伸强度和断裂伸长率分别由原先的 5.6 MPa 和 770% 提高至 51.5 MPa 和 1880%,同时材料韧性提高了 10 倍(如图 10)。聚合物的力学性能显著提高,对比目前的文献报道,其增强效果处于较高水平,优于其他纳米复合材料,如碳纳米管、石墨烯、纤维素等增强材料。

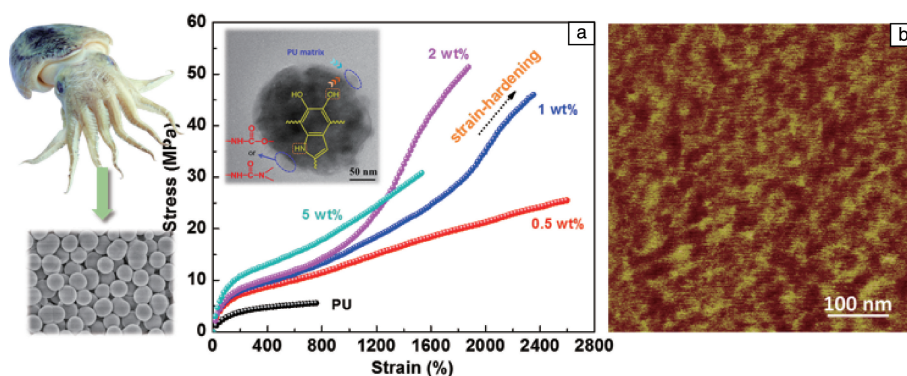


图 10 聚氨酯及其复合材料的拉伸应力-应变曲线(a); 轻敲模式下不同黑色素含量聚氨酯复合材料的原子力显微镜照片(b)^[42]

Fig. 10 Tensile testing curves of PU and PU/melanin composites (a); AFM phase image of the PU/melanin composite (b)^[42]

Dong 等^[43]利用多巴胺制备了不同尺寸的合成黑色素纳米颗粒,通过黑色素与 PVA 分子间氢键作用,拉伸强度提高至 172 MPa,弹性模量达 3.15 GPa,聚合物的力学性能显著提高,对比目前的文献报道,其增强效果处于较高水平(图 11)。

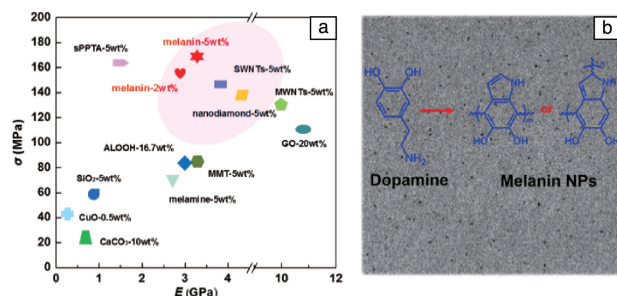


图 11 目前文献中报道的 PVA 复合材料的力学性能(a); PVA/黑色素-2wt%复合材料 TEM 照片(b)^[43]

Fig. 11 Comparison of mechanical properties of PVA/melanin and other PVA composites (a); TEM image for PVA/melanin-2wt% nanocomposite (b)^[43]

5 结 语

本论文总结了黑色素性质和人工合成类黑色素的方法及黑色素在纳米复合材料领域的进展。尽管黑色素具有许多优异的功能和特性,但相对于纤维素、甲壳素和胶原蛋白等生物高分子材料而言,目前还处于研究初级阶段,黑色素合成机理还没有明确定论,尚不能在分子

尺度上明确聚合过程中黑色素的精确结构。但它具有许多优异的性质,在纳米复合材料领域具有非常广阔的应用前景。此外,黑色素通常与蛋白质和多糖牢固地结合在一起,不易分离,较难提纯,而通过多巴胺合成类黑色素成本又较高,这些都可能是黑色素面临的挑战和问题。

参考文献 References

- [1] Deziderio S N, Brunello C A, da Silva M, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2004, 338(12): 634-638.
- [2] Brenner M, Hearing V J. *Photochemistry and Photobiology*[J], 2008, 84(3): 539-549.
- [3] Ito S, Wakamatsu K. *Chemistry of Melanin*[M]. Malden: Blackwell Publishing Ltd., 2006: 282-310.
- [4] Rozanowska M, Sarna T, Land E J, et al. *Free Radical Biology and Medicine*[J], 1999, 26(5-6): 518-525.
- [5] Meredith P, Sarna T. *Pigment Cell & Melanoma Research*[J], 2006, 19(6): 572-594.
- [6] McGinness J E. *Science*[J], 1972, 177(4052): 896-897.
- [7] McGinness J E, Corry P, Proctor P. *Science*[J], 1974, 183(4127): 853-855.
- [8] Cheng J, Moss S C, Eisner M, et al. *Pigment Cell & Melanoma Research*[J], 1994, 7(4): 255-262.
- [9] Cheng J, Moss S C, Eisner M, et al. *Pigment Cell & Melanoma Research*[J], 1994, 7(4): 263-273.
- [10] Clancy C M, Simon J D. *Biochemistry*[J], 2001, 40(44): 13353-13360.

- [11] Liu Y, Simon J D. *Pigment Cell & Melanoma Research*[J], 2005, 18(1): 42–48.
- [12] D'Ischia M, Napolitano A, Pezzella A, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2009, 48(22): 3914–3921.
- [13] Ju K Y, Lee Y, Lee S, et al. *Biomacromolecules*[J], 2011, 12(3): 625–632.
- [14] Wu T F, Hong J D. *Biomacromolecules*[J], 2015, 16(2): 660–666.
- [15] Bernsmann F, Ball V, Addiego F, et al. *Langmuir*[J], 2011, 27(6): 2819–2825.
- [16] Liu Y, Ai K, Liu J, et al. *Advanced Materials*[J], 2013, 25(9): 1353–1359.
- [17] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. *Science*[J], 2007, 318(5849): 426–430.
- [18] Ye Q, Zhou F, Liu W. *Chemical Society Reviews*[J], 2011, 40(7): 4244–4258.
- [19] Waite J H. *Nature Material*[J], 2008, 7(1): 8–9.
- [20] Liu Y, Ai k, Lu L. *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(9): 5057–5115.
- [21] Dreyer D R, Miller D J, Freeman B D, et al. *Langmuir*[J], 2012, 28(15): 6428–6435.
- [22] Hong S, Na Y S, Choi S, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(22): 4711–4717.
- [23] Chen C T, Ball V, de Almeida Gracio J J, et al. *ACS Nano*[J], 2013, 7(2): 1524–1532.
- [24] Postma A, Yan Y, Wang Y J. *Chemistry Material*[J], 2009, 21(21): 3042–3044.
- [25] Xue J H, Zheng W C, Wang L, et al. *ACS Biomaterials Science & Engineering*[J], 2016, 2(4): 489–493.
- [26] Riesz J, Gilmore J, McKenzie R, et al. *Physical Review E*[J], 2007, 76(2): 021915.
- [27] Forest S E, Simon J D. *Photochemistry and Photobiology*[J], 1998, 68(3): 296–298.
- [28] Barreto W J, Ponzoni S, Sassi P A. *Spectrochimica Acta, Part A*[J], 1999, 55(1): 65–72.
- [29] Gallas J M, Eisner M. *Photochemistry and Photobiology*[J], 1987, 45(5): 595–600.
- [30] Nofsinger J B, Simon J D. *Photochemistry and Photobiology*[J], 2001, 74(1): 31–37.
- [31] Huang Y R, Li Y W, Hu Z Y, et al. *ACS Central Science*[J], 2017, 3(6): 564–569.
- [32] Wang Y, Li T, Ma P, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2016, 4(4): 2252–2258.
- [33] Wang Y, Su J, Li T, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(41): 36281–36289.
- [34] Novak B M. *Advanced Materials*[J], 1993, 5(6): 422–433.
- [35] Wang Y, Wang W, Li T, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(15): 13100–13106.
- [36] Kim E, Liu Y, Leverage W T, et al. *Biomacromolecules*[J], 2014, 15(5): 1653–1662.
- [37] Shanmuganathan K, Cho J, Iyer P, et al. *Macromolecules*[J], 2011, 44(24): 9499–9507.
- [38] Dong W F, Wang Y, Huang C G, et al. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*[J], 2014, 115(2): 1661–1668.
- [39] Si L P, Yang L, Toh C L, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(4): 1302–1309.
- [40] Lee B P, Dalsin J L, Messersmith P B. *Biomacromolecules*[J], 2002, 3(5): 1038–1047.
- [41] Kim B H, Lee D H, Kim J Y, et al. *Advanced Materials*[J], 2011, 23(47): 5618–5622.
- [42] Wang Y, Li T, Wang X, et al. *Biomacromolecules*[J], 2016, 17(11): 3782–3789.
- [43] Wang Y, Wang Z, Ma P, et al. *RSC Advances*[J], 2015, 5(89): 72691–72698.

(编辑 张雨明)