

# 海洋生物水下粘附机理及仿生研究

彭宪宇,马传栋,纪佳馨,李静

## Underwater Adhesion Mechanisms and Biomimetic Study of Marine Life

PENG Xianyu, MA Chuandong, JI Jiaxin, LI Jing

在线阅读 View online: https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020028

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

#### 仿生微胶囊复合水润滑轴承材料的摩擦性能研究

Tribological Properties of Water-lubricated Stern Bearing Composites Modified with Biomimetic Microcapsules 摩擦学学报. 2018, 38(1): 28 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.01.004

#### 南海海洋大气环境二硫化钼纳米多层薄膜摩擦学行为研究

Tribological Performance of MoS<sub>2</sub>/Pb–Ti Nano–multilayer Coating Applied in Marine Atmospheric Environment of South China Sea

摩擦学学报. 2018, 38(4): 417 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.04.006

#### 涉海装备用机械密封技术研究现状及发展趋势研究

State of the Art and Development Trend of Mechanical Seal for Marine Equipment 摩擦学学报. 2019, 39(6): 792 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018172

#### 润滑脂性能对RV减速机疲劳寿命的影响

Influence of Grease on the Fatigue Life of RV Reducer 摩擦学学报. 2020, 40(6):1 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019250

#### 摩擦热对髋关节假体服役寿命影响机制的研究进展

The Research Progress on the Effect of Frictional Heat on the Service Life of Hip Prosthesis 摩擦学学报. 2018, 38(3): 364 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.03.015



关注微信公众号,获得更多资讯信息

DOI: 10.16078/j.tribology.2020028

# 海洋生物水下粘附机理及仿生研究

# 彭宪宇,马传栋,纪佳馨,李静\*

(中国石油大学(华东)机电工程学院,山东青岛 266580)

摘 要: 生物粘附行为往往是生物在长期进化过程中获得的一种特殊功能或者生存能力,然而仿生水下粘附材料和 结构如何充分再现生物材料的自适应能力一直是工程材料领域的研究难点.本文作者基于自然界中丰富的粘附方 式,详细介绍了几类典型海洋生物(贻贝、藤壶、沙塔蠕虫、章鱼、䲟鱼、鲍鱼、海胆)的水下粘附机理,并概述了相关的 仿生设计(如DOPA改性水凝胶、吸盘贴、海胆机器人等)及其应用前景.最后,对目前海洋生物粘附机理和相关仿生 研究进行归纳总结,阐述存在的问题,提出深入研究典型海洋粘附生物"粘附-脱附"的动态过程和调控机理的必要 性,并进一步指出仿生粘附研究在未来可逆、可控、绿色的发展方向和趋势.

关键词:水下粘附;海洋生物;仿生设计;黏液;鲍鱼 中图分类号:G353.11 文献标志码:A

文章编号:1004-0595(2020)06-0816-15

# Underwater Adhesion Mechanisms and Biomimetic Study of Marine Life

PENG Xianyu, MA Chuandong, JI Jiaxin, LI Jing

(*College of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Petroleum, Shandong Qingdao 266580, China*) **Abstract**: Bioadhesion is usually a special function or viability acquired by organisms during long-term evolution process. However, it is difficult for the biomimetic underwater adhesion materials and structures to fully reproduce the adaptive ability of biological materials in the field of engineering materials. Based on the rich ways of adhesion in nature, the adhesion mechanisms of several typical marine organisms (mussels, barnacles, sand worms, octopuses, catfish, abalone, sea urchins) are introduced in detail, and the corresponding design of the bionic devices (such as Dopa modified hydrogel, suction cup stickers, sea urchin robots, etc) and their application prospects are investigated. Finally, the current marine biological adhesion mechanism and related bionic research are summarized, and the existing problems are proposed. It is pointed out the necessity of in-depth study on the dynamic process and regulation mechanisms of "adhesion-desorption" of typical marine adherents. In addition, the future development directions of bionic researches including reversible, controllable and environmental protection are expounded. **Key words**: underwater adhesion; marine life; bionic design; mucus; abalone

众所周知,粘附是人类生产生活中常见的一种现象.但是在水环境中,水分子会进入粘附界面形成水 化膜<sup>[1-3]</sup>,降低接触面积,或者对胶粘剂分子产生水化、 溶胀,甚至降解作用<sup>[4]</sup>,导致胶粘、机械互锁和范德华 力等常用的粘附方法在水下作用非常有限,甚至会导 致两个接触面之间的粘结性能迅速丧失.面对深海极端和不可预测的复杂条件,精确调控表/界面的水下粘附性能已成为工程领域亟待解决的关键性难题之一.

道法自然,仿生是人类发展和创新的无尽源泉. 仿生研究就是带着工程中的具体技术难题去自然中

Received 17 February 2020, revised 4 April 2020, accepted 9 April 2020, available online 28 November 2020. \*Corresponding author. E-mail: lijing85@upc.edu.cn, Tel: +86-18366214728.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51975586, 11672335) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (19CX02018A).

国家自然科学基金项目(51975586, 11672335)和中央高校基本科研业务费专项资金 (19CX02018A)资助.

寻找灵感,研究自然界中丰富多彩的生物现象,引导 着人们去探索和仿生<sup>[5]</sup>. 在仿生学研究过程中, 明确生 物/天然材料的宏观以及微观结构和特性是研发仿生 材料的必经之路,其难点在于了解被模仿生物系统的 内在运行机制,自然界中的生物粘附行为往往是生物 在长期进化过程中获得的一种特殊功能或者生存能 力,通常具有动态、自适应特性,由于海水的高流动 性,为适应海洋多变的生活环境,海洋生物的水下粘 附现象比较普遍和典型.近十年来,人们对海洋生物 水下粘附现象的认识有了很大的进步,例如:贻贝按 照时间顺序分泌不同粘附蛋白分子[6-7],并可以通过海 水条件(包括pH值、盐、离子)调节各种分子的化学反 应,进而改善粘附界面的机械强度和耐久性[8-10];海胆 可以通过分泌不同成分的黏液来调控管足的粘附和 脱附行为,基于目前对已知海洋生物粘附机理的研究 进展,海洋生物的水下粘附主要包括三种方式:基于 黏液的化学作用、吸盘结构的物理吸附和黏液-吸盘 协同作用.

随着海洋生物粘附机理研究的不断发展和深入, 目前在海洋生物仿生粘附领域取得了许多重要研究 进展,主要包括各类仿生粘合剂、仿生吸盘结构以及 运用多种粘附机理综合作用进行仿生的粘附装置.但 目前各类仿生设计仍存在粘附强度较低、可逆可控性 不足等问题.鉴于目前的认识仍不足以全面揭示不同 海洋物种水下粘附的潜在机制,海洋生物粘附机理的 多样性及综合作用需要进一步探索并不断促进新材 料和新装置的开发,因此,深入探究海洋生物水下粘 附机理,不仅对完善湿粘附理论具有重要的科学意义,同时也是研发新型水下粘附材料和装置的有力源泉.

# 1 典型海洋生物的粘附机理

#### 1.1 基于黏液的化学作用

粘合剂在人们生活和生产中广泛使用,然而,在 性能上可以跟海洋生物自身合成的天然胶粘物相媲 美的人工粘合剂却为数不多,尤其是水下特种粘合剂<sup>[11]</sup>. 目前人们从化学成分、分子结构等方面对贻贝、藤壶 和沙塔蠕虫等常见海洋生物的粘附机理进行了大量 探索,并形成了一定共识:通过分泌不同的蛋白质分 子作为水下粘合剂,以在动态和动荡的环境中实现牢 固的界面粘合.

1.1.1 贻贝

贻贝是一种广泛分布于沿海和近海区域的甲壳 类海洋生物,如图1所示,其足丝腺分泌出一些液态蛋 白质,挤压到足部的沟槽后形成线状足丝,每条线状 足丝通过端部的"粘附盘"可以牢靠地粘附在固体表 面<sup>[2]</sup>.研究表明贻贝分泌物的主要成分为足丝蛋白 (MAP),也称为贻贝粘蛋白,该蛋白具有高强度、高韧 性和防水性<sup>[12]</sup>.贻贝这种优异的粘附性能与其分泌的 左旋多巴(L-DOPA, 3, 4-二羟苯丙氨酸)密切相关. DOPA的邻苯二酚官能团被认为是贻贝粘附的关键成 分,海水中的碱性pH值和阳离子会使邻苯二酚官能团 氧化并进一步转化为聚合物,通过螯合作用实现稳定 粘附;而非氧化邻苯二酚和海水中的多价阳离子之间 的金属络合作用则提高了胶粘剂结构的韧性<sup>[8]</sup>.除了



Fig. 1 Mussel adhesion mechanism: (a) Mussel foot silk; (b) Source of foot silk and plaque; (c) Protein distribution on plaque and foot silk; (d, e) Chemical characteristics of amino acids in mussel feet silk<sup>[2]</sup>

图 1 贻贝的粘附机理:(a) 贻贝足丝;(b) 足丝和斑块的组成来源;(c) 蛋白质在斑块和足丝线上的分布; (d, e)贻贝足丝中氨基酸的化学特征<sup>[2]</sup>

邻苯二酚官能团之外,阳离子-π相互作用也是粘蛋白 强内聚力的重要来源[13],许多带正电荷残基(例如赖氨 酸和精氨酸)可以去除表面上的盐层进而促进DOPA 与表面的结合<sup>[14-15]</sup>. Maier等<sup>[16]</sup>则发现相邻DOPA和阳 离子残基之间的"one-two punch"协同作用通过形成 氢键和配位键的方式促进粘附.此外,贻贝可按照时 间顺序分泌不同种类的粘附蛋白分子[6-7],并通过各种 蛋白分子之间特定的相互作用,以及海水条件(包括 pH值、盐、离子)调节各种分子的化学反应来促进水下 粘附<sup>[8-10]</sup>. 最近, Xu等<sup>[17]</sup>从1个崭新的角度进一步揭示 了贻贝的粘附机理.其研究发现,贻贝足丝的角质层 沿着厚度方向上铁离子具有多种价态,其中Fe<sup>3+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>离子随着角质层的深度存在着梯度分布,因富集 Fe<sup>3+</sup>而更加坚硬的表层可以减少离子内渗,保护内部 Fe<sup>2+</sup>的复合结构,从而增强了贻贝足丝在拉伸过程中 抵抗拉伸形变的能力,进一步揭示了贻贝足丝优异粘 附性能的来源,对设计/制造具有高强度、高韧性和自 我修复能力的生物粘合剂具有重要意义.

#### 1.1.2 藤壶

在海洋环境中,藤壶是一种具有惊人粘附能力的 生物,有极强的适应性,并通过分泌黏性极强且可在 水下交联聚合的藤壶胶,牢固地附着在水下物体表面. 藤壶新分泌且呈现液态的胶为液态胶,交联固化后的 藤壶胶分为藤壶正常生长过程中分泌的初生胶和外 力作用引导分泌的次生胶<sup>[18]</sup>.藤壶胶的分泌主要依靠 基因进行调控,其合成过程具有选择性表达的特点[19-20]. 藤壶将附着表面和其钙质底盘通过几微米的胶层连 接起来,然后液态胶通过分泌腺连接导管网络系统分 泌出来,并且为了防止藤壶蛋白分泌之前被挤压出 来,液态胶蛋白在分泌腺细胞中呈折叠的二级结构[11,21-22]; Okano等<sup>[23]</sup>研究发现藤壶胶的分泌以胞吐作用为主要 方式,并且与儿茶酚胺能神经元密切相关,其成分超 过90%是蛋白质,但是在藤壶胶蛋白中却一直没能检 测到多巴的存在<sup>[11]</sup>;其中,分离出的Mrcp-20k蛋白具 有3D结构,可稳固地粘附在藤壶钙质底盘上<sup>[24]</sup>. Kamino等<sup>[25-26]</sup>则进一步通过HCI和DTT在pH9.0和60 ℃ 环境下将大部分藤壶胶溶解,鉴定出cp100k、cp52k、 cp68k、cp20k、cp19k和cp16k六种成分,其中,藤壶利 用cp68k、cp19k和cp20k蛋白取代基底表面的水化层 并将藤壶胶在材料表面进行扩散及表面偶联,然后 胶蛋白通过自组装的方式将两种材料粘接在一起; cp52k和cp100k通过分子间疏水性相互作用或其他机 制使其他胶蛋白结合在一起, cp16k则可以防止藤壶

胶的降解,维持在基底的牢固粘附.在藤壶胶粘附过 程中,还有很多其他可能的微观作用,如图2所示,包 括醌交联、二硫键交联、凝固机制和磷酸化蛋白作用 等<sup>[20]</sup>,这些交联方式和特殊机制还有待进一步研究从 而揭示和完善藤壶的粘附机理.

#### 1.1.3 沙塔蠕虫

沙塔蠕虫可以在海水中用自产的胶水把沙粒和 贝壳碎片等粘在自己活动的通道壁上,其中,产生胶 水的分泌腺组织位于胸旁节段中,如图3(a)所示<sup>[2, 27]</sup>. 其分泌腺体组织包括两种主要的细胞类型,每个分泌 细胞都装有成百上千的粘合剂颗粒,分别产生"均质" 或"异质"分泌颗粒,这些颗粒可以按需快速递送[28-30]. 沙塔蠕虫分泌的胶水除了有适量的DOPA存在,还包 含有六种不同的蛋白质,可分为阳离子型蛋白质和阴 离子型蛋白质<sup>[31]</sup>;其中,阴离子型蛋白质有Pc3A和Pc3B 两种,阳离子型蛋白质有Pc1、Pc2、Pc4和Pc5四种,它 们都至少含有10%的芳香族氨基酸(酪氨酸和DOPA), 可催化DOPA侧链的交联<sup>[32-34]</sup>. 沙塔蠕虫胶的独特之 处在于同时存在带相反电荷的聚电解质成分,在粘附 过程中,通过聚电解质相互络合形成稳定的胶状物: 同时,凝胶中的多巴残留物及磷酸盐协同促进其水下 粘附<sup>[35]</sup>. 蠕虫胶分泌后包括两个固化过程: 在一开始 的30 s内发生初始固化,依靠海水和分泌系统的pH值 差异触发,磷酸盐促进初始固化作用<sup>[36]</sup>,其他的钙离 子等通过形成离子键和与DOPA发生配位促进固化过 程[37-39],带相反电荷的离子基团在静电相互作用下形 成聚电解质复合物,防止在海水中溶解<sup>[34]</sup>;初始固化 之后的几个小时或几天之后,粘合剂中的DOPA开始 起到主要作用;除了DOPA本身可以利用氢键、阳离 子-π相互作用、π-π相互作用等与目标表面和胶水内部 形成非共价相互作用<sup>[40-41]</sup>, DOPA被氧化成醌式结构, 也会促进大量的共价键的形成,从而增强胶水的内聚 力<sup>[34,42]</sup>

#### 1.2 基于吸盘结构的物理吸附

大自然提供了很多有趣的粘附机制,除了上文所 述的黏液类粘附机制以外,还有些海洋生物主要依靠 吸盘类结构产生的压力差来进行吸附,并且可以依 赖复杂的肌肉、纤维组织等进行快速的粘附-脱附 转换<sup>[43]</sup>.

#### 1.2.1 章鱼

章鱼是一种常见的海洋软体动物,通常在多岩石 海底洞穴或缝隙中栖息<sup>[44]</sup>.章鱼的每只腕足上都分布 满锥状吸盘,能够吸附起自重20倍的物体<sup>[45-46]</sup>.章鱼吸



Solidification mechanism

 $\beta$  sheet

- Fig. 2 Sketch of barnacle glue cross-linking hypothesis: (a) Quinone cross-linking; (b) Disulfide cross-linking; (c) Solidification mechanism; (d)  $\beta$  sheet<sup>[20]</sup>
  - 图 2 藤壶胶交联假说示意图: (a) 醌交联; (b) 二硫键交联; (c) 凝固机制; (d) β片层<sup>[20]</sup>



Fig. 3 (a) Shatta worm with protective shell; (b) Construction process of shatta worm protective shell; (c) Chemical composition of Pc2 and Pc3A<sup>[2]</sup>

图 3 (a) 带有保护壳的沙塔蠕虫; (b) 沙塔蠕虫保护壳的建造过程; (c) Pc2和Pc3A的化学组成<sup>[2]</sup>

盘主要由漏斗和髋臼两部分组成<sup>[47]</sup>.其中,漏斗为吸 盘的主要结构,直接与界面接触,其表面存在大量凹 槽沟壑形态<sup>[43, 48-49]</sup>和带有细齿的几丁质角质层<sup>[50-51]</sup>,这

种特殊的褶皱状表面有利于增强吸附力;漏斗最边缘 为一圈折叠的松散的粗糙纤维组织,主要起到密封作 用<sup>[51-52]</sup>.章鱼吸盘能够利用很小的能量损耗完成长时 间的吸附,髋臼结构在其中起到了至关重要的作用<sup>[53-55]</sup>. Young<sup>[56]</sup>和Wells<sup>[57]</sup>发现,髋臼为球形腔的交叉结缔组 织,和漏斗之间通过狭窄的孔口连接,两侧光滑,但顶 部中央有1个表面粗糙的突起结构,如图4(b)所示;并 且吸盘的交叉结缔组织纤维可以存储弹性能,从而保 持较长时间的附着<sup>[58]</sup>.章鱼可以通过神经和肌肉控制 吸盘结构,让吸盘在任意位置产生高度局部化和复杂 的弯曲和变形,完成吸附过程<sup>[52,59-61]</sup>.因此,在解剖结构 研究的基础上,意大利理工学院<sup>[48]</sup>利用核磁共振成像、 超声波检测和三维建模的方法对章鱼吸附过程进行 了模拟,将吸附过程总结为4个阶段:如图4(c)所示,吸 盘下部漏斗边缘与吸附表面接触,形成初级环状密封 区;髋臼结构收缩,将剩余液体挤压到髋臼腔内,髋臼 顶部突起收缩到孔口位置,上下腔分离,形成完全密封.



Fig. 4 (a) Octopus sucker structure; (b) Acetabular structure; (c) Octopus adsorption process<sup>[48, 55]</sup> 图 4 (a) 章鱼吸盘结构; (b) 髋臼结构; (c) 章鱼吸附过程<sup>[48, 55]</sup>

#### 1.2.2 䲟鱼

鮣鱼可以利用背部的吸盘附着在各种生物和非 生物表面,比如船体、鲨鱼和鲸鱼等,这种"搭便车"的 行为虽然承受了很大的流体剪切力,但是大大减小了 运动相关的能量损耗[62-66]. 䲟鱼一般附着在宿主腹部 等相对平坦的地方,并且吸盘所产生的吸附力非常大. 例如:当其吸附在海豚身上时,即使海豚跳出水面旋 转也不会脱附[62,67-68],这主要得益于其特殊的吸盘结 构. 如图5所示, 其吸盘结构包括外部唇圈和内部鳍片 两部分.吸盘外部周边是由柔软的结缔组织形成的唇 圈,主要起密封作用<sup>[69-70]</sup>;吸盘内侧有1个类似于泵的 小孔,当吸盘吸附在表面上时,就可以激活"泵"从而 在吸盘内部形成真空负压[71].此外,吸盘内部有许多 可以主动控制的连续栉状的鳍片,对于增强粘附力起 到了至关重要的作用. 当吸盘吸附在表面以后, 栉状 鳍片就可以在肌肉的控制下竖立起来,不仅可以增加 吸盘和宿主皮肤之间的接触面积,而且竖立起来的鳍 片和宿主皮肤之间形成了多个连续密封的腔室,促进 粘附<sup>[62]</sup>.唇圈和鳍片软质表面虽然形成吸力密封,但



Fig. 5 Remora fish and its sucker<sup>[64]</sup> 图 5 鮣鱼及其吸盘<sup>[64]</sup>

吸附力并不抗剪切,因而在鳍片顶部边缘有二到四 排向后倾斜的硬质小刺,可以有效增强摩擦,抵抗剪 切力<sup>[62,72-73]</sup>.除了吸盘的唇圈有利于密封之外,Beckert 等<sup>[73]</sup>还通过建模仿真发现,唇圈表皮黏液也能够提供 一定的粘附力.当䲟鱼需要脱附时,䲟鱼便会向前运 动,破坏唇圈的密封,同时落下连续栉状的鳍片,完成 脱附<sup>[62]</sup>.

#### 1.3 基于黏液-吸盘协同作用

#### 1.3.1 海胆

如图6(a)所示,海胆的外观像1个长满刺的球,这 些所谓的"刺"其实是海胆的管足,海胆的运动、附着 等活动都需要利用管足结构实现,并且可以通过分泌 不同成分的黏液来调控管足的粘附和脱附行为[74].海 胆的粘附机理与章鱼类似,其管足的吸盘状结构对于 粘附起到了一定的促进作用,利用负压进行吸附[74-75]. Santos等<sup>[76]</sup>发现管足端部盘状结构是一种具有黏弹性 的软质结构,可以适应不同粗糙度的接触表面.其具 体粘附过程如图6(c)所示,首先管足在接触表面进行 贴附,并且由周围浓密的微观绒毛分泌黏液形成密 封,然后由提肌拉动膈膜,形成负压,脱附过程与粘附 过程相反<sup>[75]</sup>.由此可见,虽然海胆可以利用管足吸盘 状结构进行负压吸附,但管足分泌的黏液对粘附和脱 附行为起了很重要的作用.海胆的黏液作用目前主要 包括两种假设:一种假设是粘附材料为一种蛋白质-多 糖复合物,这种材料将管足表面的绒毛层与被粘附表 面膜连接起来,由管足内的神经分泌细胞分泌蛋白酶 溶解蛋白质脱附:另外一种假设为粘附细胞分泌粘附 蛋白,这些蛋白通过赖氨酸、精氨酸残基在绒毛被膜 (足部角质层的外层)和表面膜之间形成静电键,然后 由脱附细胞释放酸性粘多糖与表层的阴离子位点竞 争粘附蛋白的基本残基,从而使管足脱附<sup>[77]</sup>.但是 Lebesgue等<sup>[74]</sup>研究发现在粘附过程中管足细胞分泌多 种不同的蛋白质,这证实了在粘附过程中确实有黏液 类物质帮助粘附,而且在脱附过程中发现有四种酶蛋 白的表达以及参与,这解释了为何在脱附以后会有足 迹状物质残留在被附着表面,同时研究结果证实了第 一种假设.

#### 1.3.2 鲍鱼

鲍鱼是海洋中常见的软体腹足动物,它利用身体 的腹足将自己固定在栖息地的岩石底部,鲍鱼腹足表 皮分泌的黏液略带黏性,结合腹足利用负压产生的吸 附力,可以保持所需要的附着状态;当需要更换固定 位置时,可通过腹足的波浪状收缩来进行移动<sup>[78]</sup>,并 利用连接外壳和腹足的柱状肌肉的收缩进行吸附力 的调控<sup>[79]</sup>;在逃生时,通过外壳升高和腹足的剧烈波 动实现快速脱附<sup>[80]</sup>.鲍鱼的粘附力非常强,Li等<sup>[81]</sup>通过 自主研发的粘附力测试装置,系统测量了鲍鱼在水 下、水上和不同接触表面上的垂直及剪切粘附力.其 中,垂直方向的平均粘附强度为95.9 kPa,是其自重的 360倍;剪切方向的粘附强度为53.4 kPa,约为其自重 的200倍.鲍鱼的强粘附力与腹足微米级刚毛结构密 不可分,如图7(c~d)所示.Lin等<sup>[82]</sup>利用原子力显微镜 对鲍鱼足部单根刚毛进行力曲线测试发现,范德华力



Fig. 6 (a) Appearance of sea urchin; (b) Micrograph of tube foot; (c) Tube foot attachment process<sup>[74-75]</sup> 图 6 (a) 海胆的外观; (b) 管足的微观图; (c) 管足的附着过程<sup>[74-75]</sup>





与毛细作用力是其微观粘附力的主要来源.本课题组 在研究过程中观测到鲍鱼足部刚毛微结构周围充斥 着大量黏液,爬行后会留下黏液形成的足迹;而人为 使得粘附在固体表面的鲍鱼脱离基底时,其黏液则呈 白色半凝固状,不溶于水,且无论在空气中还是水下 都具有优异的粘附性能.因此,除了足部微观结构,黏 液的特殊性质也起到增强粘附的作用.Kuanpradit等<sup>[83]</sup> 研究发现鲍鱼黏液中含有大量的水和一些多糖类聚 合物,从而具有典型的"剪切稀化"现象,如蜗牛和蛞 蝓的黏液一样,能从类固态转变成类流体<sup>[8487]</sup>,并且其 性质可能与所受的剪应力、压力、溶液pH值、温度和盐 度等因素有关.然而,到目前为止,关于鲍鱼黏液在其 运动过程中状态改变的定量化研究尚未见报道,鲍鱼 "粘附-脱附"的自主控制过程仍有待探索.

# 2 水下粘附材料与结构的仿生研究

#### 2.1 仿生粘合剂

获得功能性水下粘合剂最直接的方法是利用海 洋动物自身的粘附蛋白,然而,由于从贻贝和沙塔蠕 虫中提取出来的数量有限,这使它成为一项相当艰巨 的任务.因此,通过人工合成方法,开发仿生粘合剂引 起了人们的广泛关注.目前在该领域的研究设计可以 归纳为两种类型:一种是基于DOPA的粘合剂设计, 另一种则是基于多种海洋生物分泌粘合剂的凝聚层 结构<sup>[88]</sup>.

DOPA在天然水下界面粘附现象中的多功能性使 得它成为仿生粘合剂研究工作的主要方向,设计水下 仿生粘合剂常用的方法是将多巴或儿茶酚功能团修 饰到水凝胶等本体材料中.例如,Lee等<sup>[89-90]</sup>利用标准 肽化学方法将聚乙二醇(PEG)通过DOPA进行修饰,在 氧化剂(NaIO4)的作用下得到一种DOPA改性聚合物 水凝胶,该水凝胶可以利用脂质体在环境温度下将氧 化剂和DOPA改性的PEG隔离,而在体温下释放氧化 剂快速生成水凝胶,在作为外科手术组织粘合剂应用 方面表现出优秀的组织粘附性和生物相容性,且无毒 无副作用. Wilker等<sup>[91-93]</sup>利用3, 4-二羟基苯乙烯提供 DOPA的交联和粘合性,以苯乙烯替代蛋白质骨架,通 过共聚得到一种聚合物水凝胶,并在此基础上引入正 电荷共聚,得到一种仿贻贝胶粘剂,该胶粘剂在原有 的基础上能够拥有更好的水下粘附性能.在开发基于 多巴的仿生粘合剂的同时,最近的研究方向也受到了 凝聚层结构的启发. Shao等<sup>[94]</sup>设计了聚丙烯酸酯胶,

(c)

823

其中包含磷酸盐、伯胺和邻苯二酚侧链,其摩尔比与 天然粘附剂类似,聚电解质的流体混合物可以在中性 pH值下浓缩成液体复合凝聚层,粘附力比同类普通粘 合剂提升40%; Lim等<sup>[95]</sup>通过将重组贻贝粘附蛋白fp-151或fp-131与透明质酸(HA)结合,组成复杂的凝聚 层,这种复合凝聚层结构的整体粘合强度比单独的 Mfps强得多,尽管目前基于以上两种类型的仿生粘合 剂已经有了广泛的研究,但大多是永久性粘合且不可 逆,因此科研人员在通过宏观超分子组装<sup>961</sup>、仿生多 巴胺[97]和聚电解质络合作用[98]等手段研发出不同类型 的水下粘附材料的基础上,进一步尝试通过温度[99]、 pH值<sup>[100]</sup>和光照<sup>[8]</sup>等外部刺激,或通过水凝胶动态键<sup>[101]</sup>、 阳离子-π相互作用<sup>[41]</sup>等调节材料本体特性的方法,实 现水下可逆界面黏着,取得了令人兴奋的进展.例如, Zhao等<sup>[1]</sup>利用DOPA聚合物与金刚烷(AD)和疏水性丙 烯酸甲氧基乙酯(MEA)单体结合,形成pDOPA-AD-



MEA的客体共聚物,并进一步与热敏性主体共聚物 pNIPAM-CD进行自组装得到一种热响应粘合剂,其 通过主体与客体分子相互作用、DOPA粘合性以及主 体共聚物的热响应性,实现了温度控制粘合力,达到 可逆效果;Ma等<sup>[99]</sup>通过将热敏性共聚物修饰在PDMS 柱阵列上,得到热响应粘合剂TGRA,并进一步与具有 辐射光热响应的纳米颗粒NP整合,利用红外照射实现 粘合剂的远程可逆控制.

### 2.2 仿生吸盘结构

Soltannia等<sup>[102]</sup>的研究表明:如果仿生壁虎刚毛微 结构的材料是疏水的,则它们不需要特殊表面处理或 者吸盘效应,也可以在水下实现可逆、强黏着性能.这 表明可通过调节表面润湿性或流体表面张力来改变 材料黏着强度,为调控表/界面的水下粘附性能提供了 一种思路.此外,仿生章鱼、䲟鱼和鲍鱼等海洋粘附生 物,亦可实现水下可逆粘附.这类粘附材料/表面制备





Fig. 8 (a) Chemical structures of DOPA-modified PEGs; (b) Design of cationic adhesive polymers; (c) The specific procedure for the preparation of the wet adhesive<sup>[1, 89, 93]</sup>

图 8 (a) DOPA修饰的PEG的化学结构; (b) 阳离子胶粘剂聚合物的设计; (c) 制备湿粘附胶的具体程序<sup>[1, 89, 93]</sup>

时主要仿生生物的微纳米级结构,无需任何复杂的化 学合成或表面改性,以吸盘结构仿生为主要研究方向. 例如:韩国成均馆大学Baik等<sup>[55,103]</sup>,国内吉林大学丛 茜教授课题组<sup>[104]</sup>"偷师"章鱼,通过仿生章鱼的吸盘 结构,制备了具有超强粘附特性的"吸盘贴"(adhesive patch),如图9(a~c)所示和仿生吸盘.Hu等<sup>[105]</sup>研制出以 形状记忆合金(SMA)为驱动的仿生章鱼吸盘,形状记 忆合金以弹簧的形式嵌入到机构中,通电使弹簧收缩 从而在吸盘部分产生负压,进而产生吸附力.北京航 空航天大学文力课题组<sup>[65]</sup>利用复合材料3D打印鲫鱼 头部微结构,制备仿生软体吸盘机器人,如图9(d~e)所 示,通过纤维增强软体直线驱动器控制,实现类似鲫 鱼的游动-吸附-脱离运动.

#### 2.3 其他仿生结构

目前,很多仿生吸附机器人的研发利用两种或多种方式来完成粘附和脱附.Paschal等<sup>[106]</sup>的研究团队利用3D打印技术和模具制造技术制备出硅胶波纹软管来模仿海胆的软足结构,如图10(a~b)所示,增加仿生管足结构的自由度及灵活性,并通过磁铁吸附在金属表面上,利用液压驱动实现脱附.Lee等<sup>[107]</sup>的研究团队将壁虎的干粘附能力(利用微观结构范德华力粘附)和

贻贝的湿粘附能力(利用粘附蛋白与表面形成化学键 粘附)结合在一起,研发出一种混合粘合剂,如图10(c) 所示.该粘合剂通过将模仿贻贝足丝粘合蛋白成分制 造的薄聚合物,即p(DMA-co-MEA)涂层,覆盖在模仿 壁虎脚掌进行纳米加工制造的PDMS柱阵列上,大大 增加了纳米结构聚合物柱阵列的湿粘附力.

# 3 总结与展望

海洋中丰富的生物资源为我们研究水下仿生粘 附提供了无限的可能,不同生物的水下粘附机理拓展 了材料间有效粘接的方法和途径,目前对海洋生物水 下粘附机理和仿生设计的研究已经取得了显著成果, 并在生物、医学和化工等领域得到了广泛应用,但仍 存在以下不足:

(1)海洋生物水下跨尺度"粘附-脱附"的动态过 程和调控机理尚待探索

目前,有许多水下粘附生物的跨尺度"粘附-脱 附"的动态过程和调控机理还有待进一步的探索.以 鲍鱼为例,鲍鱼作为一种典型的海洋粘附生物,对其 粘附机理的研究还处于初步探索阶段.鲍鱼粘附界面 是由宏观黏弹性腹足表面、微观刚毛结构和黏液分子



Fig. 9 (a) The bionic structure can be reversibly adhered to a wet, rough surface; (b) A photo of the physical structure of the suction cup (approximately 3 cm×3 cm); (c) Microstructure of sucker stick; (d) CAD model of bionic sucker;
 (e) Physical photo of bionic sucker<sup>[55, 65]</sup>

图 9 (a) 仿生结构能可逆粘附在湿的、粗糙表面; (b) 吸盘贴实物照片(约 3 cm×3 cm); (c) 吸盘贴微结构; (d) 仿生 吸盘的CAD 模型; (e) 仿生吸盘的实物照片<sup>[55,65]</sup>



Fig. 10 (a) Microstructure of sea urchin tube foot; (b) Sea urchin robot model; (c) Design and fabrication of wet/dry hybrid nanoadhesive<sup>[106-107]</sup>

图 10 (a) 海胆管足的微观结构图; (b) 海胆机器人模型图; (c) 干/湿混合纳米胶粘剂的设计与制造[106-107]

组成的一个跨尺度系统,目前尚不完全清楚粘附界面 排除水的关键因素、黏液的作用机理、粘附-脱附的自 主控制机理.

(2) 研发智能响应性水下可逆粘附表面仍面临极 大的挑战性

在干燥条件下,受壁虎可逆粘脱附的启发,人们 通过pH、光、温度、湿度和磁力等外部刺激或通过调节 材料本体特性,实现界面可逆黏着和调控.然而,由于 水中复杂的界面相互作用,如何在使用过程中通过外 界刺激来调控表面粘附强度,开发具备调控能力的响应性水下可逆粘附仿生表面仍有待探索.

(3) 有待研发同时实现强粘附且绿色环保的仿生 粘合剂

目前应用率较高的粘合剂多为石化类胶粘剂,虽 然性能达标,但反应条件苛刻、处理过程复杂且污染 环境,所以生物质粘合剂因其生物相容性以及绿色无 毒的特点有着很好的应用前景,但其粘附强度较石化 类粘合剂却显得不足,目前如何改善其粘附力较低的 缺陷,仍需继续探索研究.

基于上述问题,未来海洋生物仿生粘附研究与设 计的优势发展方向主要有以下三点:

(1)海洋生物多级微结构与黏液分子耦合作用的 进一步探索及仿生复合可逆粘附材料的研发

随着生物、化学、物理和机械等多学科的发展以 及计算机仿真等新技术的应用,仿生吸附机理的研究 与应用由宏观向微纳米尺度过渡.虽然由壁虎多级微 结构仿生制造的聚PDMS柱阵列结构利用范德华力拥 有优异的干粘附性能,但在水下却无法发挥作用.而 鲍鱼等海洋软体腹足动物利用多级跨尺度粘附系统 实现水下自主粘附和脱附,其微观刚毛结构产生的范 德华力和毛细力与具有优异水下粘附性能的黏液分 子之间的相互耦合作用,为设计仿生复合可逆粘附表 面提供了新的思路.因此,将更多不同种类的仿生粘 合剂与仿生多级微结构相互耦合,可以帮助研发出更 多集多材料、多结构于一体的新型水下仿生复合可逆 粘附材料,并将其应用在水下移动装备上,为医疗、工 业和军事等相关领域的智能水下机器人设备设计提 供了必要的技术支撑.

(2)具有智能控制和动态调控能力的新型响应性 水下可逆粘附表面的研发及其在降低水下机器人功 耗领域的应用

为了改善大多数仿生粘合剂涉及到复杂的化学 合成和表面改性且在使用过程中很难对材料的粘附 强度进行按需调控的现状,科研人员已经通过温度、 pH值和光照等外部刺激,或通过调节材料本体特性的 方法,实现了水下可逆界面黏着,并且新兴的磁控智 能响应性水下可逆粘附表面因其瞬时响应性、鲁棒性 以及远程可控性在可逆粘附表面领域有着很好的应 用前景.随着快速、可逆的新型水下响应性粘附装置 的研发和不断改善,并将其应用在水下机器人领域, 可以协助水下机器人在航行过程中暂时锚定在海底 任意崎岖地形,同时可减少悬停定位时的能量消耗, 延长其续航时间.

(3) 海洋生物仿生生物质粘合剂粘附性能的增强 及其更多绿色人工合成制备工艺的研发

近年来,诸如仿贻贝水凝胶此类具有水下优异粘 附性能和生物相容性以及绿色无毒的仿生生物质粘 合剂的出现为设计新型绿色环保粘合剂提供了新思 路,此类粘合剂的仿生研究以仿生含邻苯二酚官能团 的DOPA为主.考察仿生粘合剂本体材料以及交联剂 的生物相容性和无毒性,以开发更多绿色环保人工合 成制备工艺,并且改善生物质粘合剂粘附强度较石化 类粘合剂不足的缺陷,进一步提高其水下粘合强度, 来满足实际使用要求,是后续拓宽这类粘合剂应用领 域的重要条件.相信随着研究的深入,这类仿生生物 质粘合剂能够综合利用纳米材料、聚合物材料以及生 物材料,研发出一系列高水下粘附性能且绿色环保的 新型生物质仿生粘合剂.

未来的仿生设计研究不仅依赖于对海洋生物水 下粘附更深入的了解,而且未来的仿生研究也越来越 重视多学科的交叉和融合,需要横跨多领域以及多学 科合作研究.深入研究典型海洋粘附生物"粘附-脱 附"的动态过程和调控机理,基于仿生学原理,探索响 应性水下可逆粘附表面的制备工艺、调控方法和工业 应用,将为其在低功耗水下机器人,以及能源、生物和 医药等领域的应用提供理论基础和技术支撑.

#### 参考文献

- Zhao Y, Wu Y, Wang L, et al. Bio-inspired reversible underwater adhesive[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1–8. doi: 10.1038/s41467-016-0009-6.
- [2] Hofman A H, Van Hees I A, Yang J, et al. Bioinspired underwater adhesives by using the supramolecular toolbox[J]. Advanced Materials, 2018, 30(19): 1704640. doi: 10.1002/adma.201704640.
- [3] Qing Tao, Shao Tianmin, Wen Shizhu. Study on the effect of relative humidity on the surface adhesion of materials[J]. Tribology, 2006, 26(4): 295–299 (in Chinese) [卿涛, 邵天敏, 温诗 铸. 相对湿度对材料表面粘附力影响的研究[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(4): 295–299]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2006.04.002.
- [4] Ditsche P, Summers A P. Aquatic versus terrestrial attachment: Water makes a difference[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2014, 5(1): 2424–2439. doi: 10.3762/bjnano.5.252.
- [5] Ren Luquan, Liang Yunhong. Introduction to bionics[M]. Beijing: Science Press, 2016(in Chinese) [任露泉,梁云虹. 仿生学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2016].
- [6] Waite J H. Mussel adhesion-essential footwork[J]. Journal of Experimental Biology, 2017, 220(4): 517–530. doi: 10.1242/jeb. 134056.
- Petrone L, Kumar A, Sutanto C N, et al. Mussel adhesion is dictated by time-regulated secretion and molecular conformation of mussel adhesive proteins[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8737. doi: 10.1038/ncomms9737.
- [8] Shafiq Z, Cui J, Pastor-Pérez L, et al. Bioinspired underwater bonding and debonding on demand[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(18): 4332–4335. doi: 10.1002/anie. 201108629.
- [9] Cui M, Ren S, Wei S, et al. Natural and bio-inspired underwater adhesives: Current progress and new perspectives[J]. APL

Materials, 2017, 5(11): 116102. doi: 10.1063/1.4985756.

- [10] Yu J. Adhesive interactions of mussel foot proteins[M]. Berlin: Springer, 2014.
- [11] Zhang Hui, Cao Wenhao, Huang Li, et al. Characteristics of barnacle glue and its mechanism of action[J]. Materials Review, 2014, 28(5): 108–111 (in Chinese) [张慧, 曹文浩, 黄立, 等. 藤壺 胶的特性及其作用机理[J]. 材料导报, 2014, 28(5): 108–111].
- [12] Waite J H, Tanzer M L. Polyphenolic substance of mytilus edulis: Novel adhesive containing L-dopa and hydroxyproline[J]. Science, 1981, 212(4498): 1038–1040. doi: 10.1126/science.212.4498.1038.
- [13] Kim S, Faghihnejad A, Lee Y, et al. Cation-π interaction in DOPAdeficient mussel adhesive protein mfp-1[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2015, 3(5): 738–743. doi: 10.1039/C4TB01646G.
- [14] Wilker J J. Positive charges and underwater adhesion[J]. Science, 2015, 349(6248): 582–583. doi: 10.1126/science.aac8174.
- [15] Rapp M V, Maier G P, Dobbs H A, et al. Defining the catecholcation synergy for enhanced wet adhesion to mineral surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(29): 9013–9016. doi: 10.1021/jacs.6b03453.
- [16] Maier G P, Rapp M V, Waite J H, et al. Adaptive synergy between catechol and lysine promotes wet adhesion by surface salt displacement[J]. Science, 2015, 349(6248): 628–632. doi: 10.1126/ science.aab0556.
- Xu Q, Xu M, Lin C Y, et al. Metal coordination mediated functional grading and self - healing in mussel byssus cuticle[J]. Advanced Science, 2019, 6(23): 1902043. doi: 10.1002/advs. 201902043.
- [18] Yan Wenxia, Dong Yu, Yin Fen. Comparison of primary and secondary glue of reticulated barnacle[J]. Journal of Tropical Ocean, 1983(3): 61-67 (in Chinese) [严文侠, 董钰, 尹芬. 网纹藤 壶初生胶和次生胶比较[J]. 热带海洋学报, 1983(3): 61-67].
- [19] Chen Z F, Matsumura K, Wang H, et al. Toward an understanding of the molecular mechanisms of barnacle larval settlement: A comparative transcriptomic approach[J]. PLoS One, 2011, 6(7): e22913. doi: 10.1371/journal.pone.0022913.
- [20] Zhang Xinkang, Liu Xingping, Zeng Ling, et al. Barnacle adhesion: From substrate detection to cement curing[J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 2017, 44(3): 204–214 (in Chinese) [张欣康, 刘兴平, 曾玲, 等. 藤壶附着: 从基底探测到胶的固化 [J]. 生物化学与生物物理进展, 2017, 44(3): 204–214].
- Sangeetha R, Kumar R, Venkatesan R, et al. Understanding the structure of the adhesive plaque of amphibalanus reticulatus[J]. Materials Science and Engineering: C, 2010, 30(1): 112–119. doi: 10.1016/j.msec.2009.09.007.
- [22] Kamino K. Molecular design of barnacle cement in comparison with those of mussel and tubeworm[J]. The Journal of Adhesion, 2010, 86(1): 96–110. doi: 10.1080/00218460903418139.
- [23] Okano K, Shimizu K, Satuito C, et al. Visualization of cement exocytosis in the cypris cement gland of the barnacle megabalanus

rosa[J]. Journal of Experimental Biology, 1996, 199(10): 2131–2137. doi: 10.1097/PAT.0b013e328353be71.

- [24] Suzuki R, Mori Y, Kamino K, et al. NMR assignment of the barnacle cement protein Mrcp-20k[J]. Journal of Biomolecular Nmr, 2005, 32(3): 257–257. doi: 10.1007/s10858-005-7029-6.
- [25] Kamino K, Odo S, Maruyama T. Cement proteins of the acombarnacle, Megabalanus rosa[J]. The Biological Bulletin, 1996, 190(3): 403–409. doi: 10.2307/1543033.
- [26] Kamino K. Mini-review: Barnacle adhesives and adhesion[J]. Biofouling, 2013, 29(6): 735–749. doi: 10.1080/08927014.2013. 800863.
- [27] Stevens M J, Steren R E, Hlady V, et al. Multiscale structure of the underwater adhesive of phragmatopoma californica: A nanostructured latex with a steep microporosity gradient[J]. Langmuir, 2007, 23(9): 5045–5049. doi: 10.1021/la063765e.
- [28] Wang C S, Svendsen K K, Stewart R J. Morphology of the adhesive system in the sandcastle worm, Phragmatopoma californica[M]. Vienna: Springer, 2011.
- [29] Wang C S, Stewart R J. Localization of the bioadhesive precursors of the sandcastle worm, Phragmatopoma californica (Fewkes)[J]. Journal of Experimental Biology, 2012, 215(2): 351–361. doi: 10.1242/jeb.065011.
- [30] Becker P T, Lambert A, Lejeune A, et al. Identification, characterization, and expression levels of putative adhesive proteins from the tube-dwelling polychaete sabellaria alveolata[J]. The Biological Bulletin, 2012, 223(2): 217–225. doi: 10.1086/BBLv223n2p217.
- [31] Peng Hongwei. High-performance hydrogel constructed by mimicking marine bioadhesin[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2019(in Chinese) [彭宏伟. 仿海洋生 物粘附蛋白构筑的高性能水凝胶[D]. 上海: 华东理工大学, 2019].
- [32] Zhao H, Sun C, Stewart R J, et al. Cement proteins of the tubebuilding polychaete phragmatopoma californica[J]. Journal of Biological Chemistry, 2005, 280(52): 42938–42944. doi: 10.1074/ jbc.M508457200.
- [33] Endrizzi B J, Stewart R J. Glueomics: An expression survey of the adhesive gland of the sandcastle worm[J]. The Journal of Adhesion, 2009, 85(8): 546–559. doi: 10.1080/002184609029964 57.
- [34] Wang C S, Stewart R J. Multipart copolyelectrolyte adhesive of the sandcastle worm, Phragmatopoma californica (Fewkes): Catechol oxidase catalyzed curing through peptidyl-DOPA[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(5): 1607–1617. doi: 10.1021/bm400251k.
- [35] Stewart R J, Weaver J C, Morse D E, et al. The tube cement of phragmatopoma californica: A solid foam[J]. Journal of Experimental Biology, 2004, 207(26): 4727–4734. doi: 10.1242/ jeb.01330.

第40卷

- [36] Stewart R J, Wang C S, Shao H. Complex coacervates as a foundation for synthetic underwater adhesives[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 167(1-2): 85–93. doi: 10.1016/j.cis.2010.10.009.
- [37] Stewart R J, Ransom T C, Hlady V. Natural underwater adhesives[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49(11): 757–771. doi: 10.1002/polb.22256.
- [38] Zeng H, Hwang D S, Israelachvili J N, et al. Strong reversible Fe3+-mediated bridging between dopa-containing protein films in water[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107(29): 12850–12853. doi: 10.1073/pnas.1007416107.
- [39] Sun C J, Fantner G E, Adams J, et al. The role of calcium and magnesium in the concrete tubes of the sandcastle worm[J]. Journal of Experimental Biology, 2007, 210(8): 1481–1488. doi: 10.1242/jeb.02759.
- [40] Kord Forooshani P, Lee B P. Recent approaches in designing bioadhesive materials inspired by mussel adhesive protein[J].
   Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(1): 9–33. doi: 10.1002/pola.28368.
- [41] Gebbie M A, Wei W, Schrader A M, et al. Tuning underwater adhesion with cation-π interactions[J]. Nature Chemistry, 2017, 9(5): 473–479. doi: 10.1038/nchem.2720.
- [42] Yang J, Stuart M A C, Kamperman M. Jack of all trades: Versatile catechol crosslinking mechanisms[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(24): 8271–8298. doi: 10.1039/C4CS00185K.
- [43] Tramacere F, Beccai L, Sinibaldi E, et al. Adhesion mechanisms inspired by octopus suckers[J]. Procedia Computer Science, 2011, 7: 192–193. doi: 10.1016/j.procs.2011.09.053.
- [44] Liu Zhaolong. Discussion on the habit of octopus in artificial culture environment[J]. Journal of Ningde Teachers College (Natural Science Edition), 2004, 16(4): 356–357 (in Chinese) [刘 招龙. 章鱼在人工养殖环境中生活习性的探讨[J]. 宁德师专学报 (自然科学版), 2004, 16(4): 356–357].
- [45] Zhao Weifu. Study on the bionics characteristics of the dragon lice sucker and the simulation of the vacuum sucker group[D]. Changchun: Jilin University, 2006(in Chinese) [赵维福. 龙虱吸盘 的仿生学特性及其真空吸盘组的仿真模拟研究[D]. 长春: 吉林 大学, 2006].
- [46] Ren Shuxian. Invertebrate science[M]. Beijing: Peking University Press, 1990(in Chinese) [任淑仙. 无脊椎动物学[M]. 北京: 北京 大学出版社, 1990].
- [47] Girod P. Recherches sur la peau des céphalopodes. La ventouse[J].
  Archives De Zoologie Expérimentale Et Générale, 1884, 2: 379–401.
- [48] Tramacere F, Beccai L, Kuba M, et al. The morphology and adhesion mechanism of octopus vulgaris suckers[J]. PLoS One, 2013, 8(6): e65074. doi: 10.1371/journal.pone.0065074.
- [49] Follador M, Tramacere F, Viry L, et al. Octopus-inspired innovative suction cups[C]. In: Conference on Biomimetic and

Biohybrid Systems. Springer, Berlin, Germany, 2013, 368.

- [50] Nixon M, Dilly P N. Sucker surfaces and prey capture[C]. In: Symposium of the Zoological Society of London. Zoological Society of London, London, England, 1977, 447.
- [51] Kier W M, Smith A M. The morphology and mechanics of octopus suckers[J]. The Biological Bulletin, 1990, 178(2): 126–136. doi: 10.2307/1541971.
- [52] Kier W M, Smith A M. The structure and adhesive mechanism of octopus suckers[J]. Integrative and Comparative Biology, 2002, 42(6): 1146–1153. doi: 10.1093/icb/42.6.1146.
- [53] Tramacere F, Kovalev A, Kleinteich T, et al. Structure and mechanical properties of octopus vulgaris suckers[J]. Journal of the Royal Society Interface, 2014, 11(91): 20130816. doi: 10.1098/ rsif.2013.0816.
- [54] Tramacere F, Pugno N M, Kuba M J, et al. Unveiling the morphology of the acetabulum in octopus suckers and its role in attachment[J]. Interface Focus, 2015, 5(1): 20140050. doi: 10.1098/rsfs.2014.0050.
- [55] Baik S, Park Y, Lee T J, et al. A wet-tolerant adhesive patch inspired by protuberances in suction cups of octopi[J]. Nature, 2017, 546(7658): 396–400. doi: 10.1038/nature22382.
- [56] Young J Z. Anatomy of the nervous system of octopus vulgaris[J]. Science, 1972, 177(4055): 1183–1183.
- [57] Wells M J. Tactile discrimination of surface curvature and shape by the octopus[J]. Journal of Experimental Biology, 1964, 41(2): 433–445.
- [58] Kier W M, Smith K K. Tongues, tentacles and trunks: The biomechanics of movement in muscular-hydrostats[J]. Zoological Journal of the Linnean Society, 1985, 83(4): 307–324. doi: 10.1111/ j.1096-3642.1985.tb01178.x.
- [59] Graziadei P. Receptors in the suckers of octopus[J]. Nature, 1962, 195(4836): 57–59. doi: 10.1038/195057a0.
- [60] Graziadei P P C, Gagne H T. Sensory innervation in the rim of the octopus sucker[J]. Journal of Morphology, 1976, 150(3): 639–679. doi: 10.1002/jmor.1051500304.
- [61] Graziadei P P C, Gagne H T. An unusual receptor in the octopus[J]. Tissue and Cell, 1976, 8(2): 229–240. doi: 10.1016/0040-8166(76)90049-5.
- [62] Fulcher B A, Motta P J. Suction disk performance of echeneid fishes[J]. Canadian Journal of Zoology, 2006, 84(1): 42–50. doi: 10.1139/z05-167.
- [63] O 'Toole B. Phylogeny of the species of the superfamily Echeneoidea (Perciformes: Carangoidei: Echeneidae, Rachycentridae, and Coryphaenidae), with an interpretation of echeneid hitchhiking behaviour[J]. Canadian Journal of Zoology, 2002, 80(4): 596–623. doi: 10.1139/z02-031.
- [64] Britz R, Johnson G D. Ontogeny and homology of the skeletal elements that form the sucking disc of remoras (Teleostei, Echeneoidei, Echeneidae)[J]. Journal of Morphology, 2012,

273(12): 1353-1366. doi: 10.1002/jmor.20063.

- [65] Wang Y, Yang X, Chen Y, et al. A biorobotic adhesive disc for underwater hitchhiking inspired by the remora suckerfish[J]. Science Robotics, 2017, 2(10): e8072. doi: 10.1126/scirobotics. aan8072.
- [66] Cressey R F, Lachner E A. The parasitic copepod diet and life history of diskfishes (Echeneidae)[J]. Copeia, 1970(2): 310–318.
- [67] Brunnschweiler J M, Sazima I. A new and unexpected host for the sharksucker (Echeneis naucrates) with a brief review of the echeneid-host interactions[J]. Marine Biodiversity Records, 2008, 1: e41. doi: 10.1017/S1755267206004349.
- [68] Weihs D, Fish F E, Nicastro A J. Mechanics of remora removal by dolphin spinning[J]. Marine Mammal Science, 2007, 23(3): 707–714. doi: 10.1111/j.1748-7692.2007.00131.x.
- [69] Xiang Hong. Catfish and sharks[J]. Encyclopedia, 2012, 5: 48 (in Chinese) [湘泓. 䲟鱼与鲨鱼[J]. 百科知识, 2012, 5: 48].
- [70] Nadler J H, Mercer A J, Culler M, et al. Structures and function of remora adhesion[J]. MRS Online Proceedings Library Archive, 2013, 1498: 159–168. doi: 10.1557/opl.2013.105.
- [71] Priol E P. Note sur echeneis naucrates linne[J]. Revue Des Travaux De Linstitut Des Pêches Maritimes, 1937, 10: 371–378.
- [72] Hora S L. The adhesive apparatus of the "sucking-fish" [J]. Nature, 1923, 111(2794): 668–668. doi: 10.1038/115048a0.
- Beckert M, Flammang B E, Nadler J H. Remora fish suction pad attachment is enhanced by spinule friction[J]. Journal of Experimental Biology, 2015, 218(22): 3551–3558. doi: 10.1242/jeb. 123893.
- [74] Lebesgue N, Da Costa G, Ribeiro R M, et al. Deciphering the molecular mechanisms underlying sea urchin reversible adhesion: A quantitative proteomics approach[J]. Journal of Proteomics, 2016, 138: 61–71. doi: 10.1016/j.jprot.2016.02.026.
- [75] Sadeghi A, Beccai L, Mazzolai B. Design and development of innovative adhesive suckers inspired by the tube feet of sea urchins[C]. In: 2012 4th IEEE RAS & EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics (BioRob). IEEE, Rome, Italy, 2012, 617.
- [76] Santos R, Gorb S, Jamar V, et al. Adhesion of echinoderm tube feet to rough surfaces[J]. Journal of Experimental Biology, 2005, 208(13): 2555–2567. doi: 10.1242/jeb.01683.
- [77] Flammang P. Adhesion in echinoderms[J]. Echinoderm Studies, 1996, 5: 1–60.
- [78] Wolff T I. The design and fabrication of a biomimetic lifting aid[D]. Enschede: University of Twente, 2017.
- [79] Donovan D A, Taylor H H. Metabolic consequences of living in a wave-swept environment: Effects of simulated wave forces on oxygen consumption, heart rate, and activity of the shell adductor muscle of the abalone haliotis iris[J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 2008, 354(2): 231–240. doi: 10.1016/j.jembe.2007.11.011.

- [80] Donovan D, Carefoot T. Locomotion in the abalone haliotis kamtschatkana: Pedal morphology and cost of transport[J]. Journal of Experimental Biology, 1997, 200(7): 1145–1153. doi: 10.1016/j.bmcl.2006.08.037.
- [81] Li J, Zhang Y, Liu S, et al. Insights into adhesion of abalone: A mechanical approach[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018, 77: 331–336. doi: 10.1016/j.jmbbm. 2017.09.030.
- [82] Lin A Y M, Brunner R, Chen P Y, et al. Underwater adhesion of abalone: The role of van der waals and capillary forces[J]. Acta Materialia, 2009, 57(14): 4178–4185. doi: 10.1016/j.actamat.2009. 05.015.
- [83] Kuanpradit C, Stewart M J, York P S, et al. Characterization of mucus-associated proteins from abalone (Haliotis)-candidates for chemical signaling[J]. The FEBS Journal, 2012, 279(3): 437–450. doi: 10.1111/j.1742-4658.2011.08436.x.
- [84] Newar J, Ghatak A. Studies on the adhesive property of snail adhesive mucus[J]. Langmuir, 2015, 31(44): 12155–12160. doi: 10.1021/acs.langmuir.5b03498.
- [85] Zhong T, Min L, Wang Z, et al. Controlled self-assembly of glycoprotein complex in snail mucus from lubricating liquid to elastic fiber[J]. RSC Advances, 2018, 8(25): 13806–13812. doi: 10.1039/C8RA01439F.
- [86] Iwamoto M, Ueyama D, Kobayashi R. The advantage of mucus for adhesive locomotion in gastropods[J]. Journal of Theoretical Biology, 2014, 353: 133–141. doi: 10.1016/j.jtbi.2014.02.024.
- [87] Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I. Wet adhesion and adhesive locomotion of snails on anti-adhesive non-wetting surfaces[J]. PLoS One, 2012, 7(5): e36983. doi: 10.1371/journal. pone.0036983.
- [88] Ma S, Wu Y, Zhou F. Bio-inspired synthetic wet adhesives: from permanent bonding to reversible regulation[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2019, 47: 84–98. doi: 10.1016/j.cocis.2019.11.010.
- [89] Lee B P, Dalsin J L, Messersmith P B. Synthesis and gelation of DOPA-modified poly (ethylene glycol) hydrogels[J]. Biomacromolecules, 2002, 3(5): 1038–1047. doi: 10.1021/bm 025546n.
- [90] Burke S A, Ritter Jones M, Lee B P, et al. Thermal gelation and tissue adhesion of biomimetic hydrogels[J]. Biomedical Materials, 2007, 2(4): 203–203. doi: 10.1088/1748-6041/2/4/001.
- [91] Matos-Pérez C R, White J D, Wilker J J. Polymer composition and substrate influences on the adhesive bonding of a biomimetic, cross-linking polymer[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(22): 9498–9505. doi: 10.1021/ja303369p.
- [92] Meredith H J, Jenkins C L, Wilker J J. Enhancing the adhesion of a biomimetic polymer yields performance rivaling commercial glues[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(21): 3259–3267. doi: 10.1002/adfm.201303536.

- [93] White J D, Wilker J J. Underwater bonding with charged polymer mimics of marine mussel adhesive proteins[J]. Macromolecules, 2011, 44(13): 5085–5088. doi: 10.1021/ma201044x.
- [94] Shao H, Bachus K N, Stewart R J. A water-borne adhesive modeled after the sandcastle glue of P. californica[J]. Macromolecular Bioscience, 2009, 9(5): 464–471. doi: 10.1002/ mabi.200800252.
- [95] Lim S, Choi Y S, Kang D G, et al. The adhesive properties of coacervated recombinant hybrid mussel adhesive proteins[J]. Biomaterials, 2010, 31(13): 3715–3722. doi: 10.1016/j.biomaterials. 2010.01.063.
- [96] Ju G, Cheng M, Guo F, et al. Elasticity-dependent fast underwater adhesion demonstrated by macroscopic supramolecular assembly[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(29): 8963–8967. doi: 10.1002/anie.201803632.
- [97] North M A, Del Grosso C A, Wilker J J. High strength underwater bonding with polymer mimics of mussel adhesive proteins[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(8): 7866–7872. doi: 10.1021/acsami.7b00270.
- [98] Zhao Q, Lee D W, Ahn B K, et al. Underwater contact adhesion and microarchitecture in polyelectrolyte complexes actuated by solvent exchange[J]. Nature Materials, 2016, 15(4): 407–412. doi: 10.1038/nmat4539.
- [99] Ma Y, Ma S, Wu Y, et al. Remote control over underwater dynamic attachment/detachment and locomotion[J]. Advanced Materials, 2018, 30(30): 1801595. doi: 10.1002/adma.201801595.
- [100] Cheng Q, Li M, Yang F, et al. An underwater pH-responsive superoleophobic surface with reversibly switchable oil-adhesion[J].

Soft Matter, 2012, 8(25): 6740-6743. doi: 10.1039/c2sm25421b.

- [101] Rao P, Sun T L, Chen L, et al. Tough hydrogels with fast, strong, and reversible underwater adhesion based on a multiscale design[J]. Advanced Materials, 2018, 30(32): 1801884. doi: 10.1002/adma.201801884.
- [102] Soltannia B, Sameoto D. Strong, reversible underwater adhesion via gecko-inspired hydrophobic fibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(24): 21995–22003. doi: 10.1021/am5075375.
- Baik S, Kim J, Lee H J, et al. Highly adaptable and biocompatible octopus-like adhesive patches with meniscus-controlled unfoldable 3D microtips for underwater surface and hairy skin[J]. Advanced Science, 2018, 5(8): 1800100. doi: 10.1002/advs.201800100.
- [104] Qiu Kun. Study on the high adsorption performance of octopus suckers and the design of bionic suckers[D]. Changchun: Jilin University, 2016(in Chinese) [邱昆. 章鱼吸盘高吸附性能研究及 仿生吸盘设计[D]. 长春: 吉林大学, 2016].
- [105] Bing Shan H, Li Wen W, Zhuang F, et al. Bio-inspired miniature suction cups actuated by shape memory alloy[J]. International Journal of Advanced Robotic Systems, 2009, 6(3): 151–160. doi: 10.5772/7228.
- [106] Paschal T, Bell M A, Sperry J, et al. Design, fabrication, and characterization of an untethered amphibious sea urchin-inspired robot[J]. IEEE Robotics and Automation Letters, 2019, 4(4): 3348–3354. doi: 10.1109/LRA.2019.2926683.
- [107] Lee H, Lee B P, Messersmith P B. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos[J]. Nature, 2007, 448(7151): 338–341. doi: 10.1038/nature05968.