



# pH 值响应性电荷可翻转聚合物多层膜的构建及其抗菌性能

张先盛<sup>1a</sup>, 赵素芳<sup>1a</sup>, 吴金丹<sup>1b</sup>, 王际平<sup>1,2</sup>

(1. 浙江理工大学, a.生态染整技术教育部工程研究中心; b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 上海工程技术大学服装学院, 上海 201620)

**摘要:** 利用体内细菌感染部位微环境偏酸的特点, 设计具有 pH 值响应性的聚电解质多层膜, 利用层层自组装技术组装得到多层膜, 并用光敏交联剂进行共价交联, 改变组装层数、聚丙烯酸(PAA)分子量、聚阳离子组装浓度和种类等组装条件, 分析多层膜表面 Zeta 电位随 pH 值变化的趋势。结果表明: PAA 分子量和聚阳离子种类对多层膜的等电点影响最为显著; 优化组装条件后所获得的 (PAA/PAH)<sub>5</sub>、(PAA/QCS)<sub>5</sub> 和 (PAA/BPEI)<sub>5</sub> 多层膜均在酸性条件下收缩, 在 pH 值 7.4 条件下膨胀; (PAA/PAH)<sub>5</sub> 和 (PAA/BPEI)<sub>5</sub> 多层膜均在 pH 值 5.0 时高效杀菌, 在 pH 值 7.4 时可有效阻粘, 保持表面不被细菌污染。研究获得了多层膜结构与 pH 响应性能的构效关系规律, 为安全、高效和智能的抗菌材料的设计提供新的思路。

**关键词:** 多层膜; 层层自组装; 等电点; pH 响应; 表面电荷; 抗菌材料; 抗菌性能

中图分类号: Q5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)07-0512-08

## Construction of pH-responsive charge-reversible polymer multilayers and its antibacterial properties

ZHANG Xiansheng<sup>1a</sup>, ZHAO Sufang<sup>1a</sup>, WU Jindan<sup>1b</sup>, WANG Jiping<sup>1,2</sup>

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education;

1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Fashion College,

Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** In this study, pH-responsive polyelectrolyte multilayers were designed based on the characteristics of acidic microenvironment in bacterial infection sites. Multilayers were assembled by layer-by-layer self-assembly technology, and covalently cross-linked by photosensitive cross-linking agent. By changing the assembly conditions such as the number of assembly layers, the molecular weight of polyacrylic acid (PAA), the concentration and type of polycation, the variation trend of the surface zeta potential of multilayers with pH was analyzed. The results show that the molecular weight of PAA and the type of polycation have the most significant effect on the isoelectric point of the multilayers. The (PAA/PAH)<sub>5</sub>, (PAA/QCS)<sub>5</sub> and (PAA/BPEI)<sub>5</sub> multilayers obtained by optimizing the assembly conditions all can contract in acid condition and expand in pH 7.4. (PAA/PAH)<sub>5</sub> and (PAA/BPEI)<sub>5</sub> multilayers exhibit effective antibacterial performance in pH 5.0 and good antifouling capability in pH 7.4. Through this study, the structure-function relationship between the multilayer structure and pH response performance was figured out, providing a new idea for designing safe, efficient and intelligent antibacterial materials.

收稿日期: 2019-10-15 网络出版日期: 2020-03-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21604072)

作者简介: 张先盛(1992-), 男, 安徽铜陵人, 硕士研究生, 主要从事智能抗菌材料方面的研究。

通信作者: 吴金丹, E-mail: wujindan@zstu.edu.cn

**Key words:** multilayer film; layer-by-layer self-assembly; isoelectric point; pH response; surface charge; antibacterial materials; antibacterial property

## 0 引言

严重的细菌感染会导致死亡,传统的治疗方法是使用大量的抗生素,但抗生素的频繁使用不可避免地导致了细菌耐药性的增加<sup>[1-3]</sup>。对于植入人体的医疗器械,为了避免造成体内感染,要求材料表面具有一定的抗菌能力<sup>[4]</sup>。传统的抗菌涂层只考虑杀菌,并不考虑细菌尸体粘附的问题,从而导致了材料表面生物膜的形成,增加了细菌对抗生素的耐受性<sup>[5]</sup>,每年因医源性感染导致数以百亿美元的损失。因此设计具有抗菌和抗粘附双重功能的涂层具有重要的意义<sup>[6]</sup>。近年来,“杀菌-释放”(“kill-release”)抗菌涂层技术被认为是最有前途的抗菌策略之一,该技术与单一功能的涂层相比,具有先杀菌再释放细菌尸体的能力,在保持材料长期的杀菌和表面自清洁功能方面具有独特的优势<sup>[7]</sup>。

抗菌涂层技术中“杀菌”和“释放”功能的切换,依赖于智能响应材料的设计和优化<sup>[8]</sup>。智能响应抗菌材料,是指可以响应温度<sup>[9]</sup>、光<sup>[10]</sup>和盐<sup>[11]</sup>等刺激因子而发生物理化学性质改变的智能材料。Fu等<sup>[12]</sup>制备一种盐响应性的聚合物刷涂层(polyDVBAPS),由于该聚合物接枝了抗菌剂三氯生(TCS),因此具有高效的杀菌能力(杀菌率大于95%),在氯化钠溶液中震荡10 min时,聚合物刷可以排斥约97%细菌尸体。需要依靠外源刺激或化学物质实现表面功能切换的方法复杂繁琐,且不适用于植入体内的医疗器械<sup>[13]</sup>。

人体组织在受到细菌感染时,组织微环境pH值会比正常生理环境pH值(7.4)略低<sup>[14]</sup>。利用细菌感染后微环境pH值的改变,可以设计出一种更加智能的“杀菌”/“释放”功能可切换表面,即在酸性条件下高效杀菌,在生理pH值7.4条件下有效抗粘附<sup>[15]</sup>。感染组织微环境的酸度变化范围有限,细微的pH值7.4降低往往不能有效地引起材料的响应,感染部位、感染程度不同也会导致微环境酸度变化范围的不同<sup>[16]</sup>。因此,如何调控材料结构使其具有高效、灵敏的pH响应性及精确可调的转变点是这类材料需要解决的关键难点<sup>[17]</sup>。

层层自组装技术是制备表面功能涂层的重要方法之一<sup>[18]</sup>,本文利用该方法在硅片基底上组装聚电解质多层膜,通过聚阳离子的氨基和聚阴离子的羧

基质子化-去质子化的可逆过程,实现多层膜在不同pH值条件下的电荷翻转;并通过改变组装条件(可能影响氨基和羧基的相对含量)和阳离子聚合物的种类调控多层膜的pH值响应行为;通过细菌实验进一步评价多层膜的抗菌和抗细菌粘附性能,期望获得能在感染组织的低pH值环境中长效抗菌及生理pH值下具有表面自清洁功能的智能抗菌涂层。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料与仪器

金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*, ATCC 6538)购于上海鲁微科技有限公司。

支化聚乙烯亚胺(BPEI)( $M_w=70000$ )、聚丙烯酸(PAA)( $M_w=450000$ )、4,4'-二叠氮-2,2'-二苯磺酸二钠盐四水合物(DAS)、氯化钾(KCl)均为分析纯试剂,购于上海阿拉丁科技有限公司;PAA( $M_w=100000$ )、聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)( $M_w=17500$ )均为分析纯试剂,购于上海Sigma Aldrich公司。磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、磷酸氢二钾( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯试剂,购于天津科密欧化学试剂有限公司;壳聚糖季铵盐(QCS)( $M_w=17000$ )购于西安百川生物科技有限公司;细菌染色试剂盒(L13152)购于上海赛默飞世尔科技公司。

AB104-N分析天平(梅特勒-托利多上海有限公司)、SurPASS表面Zeta电位分析仪(奥地利安东帕公司)、UV-2600紫外可见分光光度计(日本岛津公司)、LE438 pH计(梅特勒-托利多上海有限公司)、XE-100E型原子力显微镜(韩国PSIA公司)、JSM-5610LV型扫描电子显微镜(日本电子捷欧路公司)、Vextex 70傅里叶红外光谱仪(美国沃特斯公司)、DSA-20视频接触角测试仪(德国克吕士科学仪器有限公司)和C2激光扫描共聚焦显微镜(日本尼康仪器有限公司)。

### 1.2 硅片清洗

将硅片裁切成10 mm×10 mm,放入100℃的Piranha溶液( $V(30\% \text{H}_2\text{O}_2):V(98\% \text{H}_2\text{SO}_4)=3:7$ )处理3 h后,用大量的Milli-Q水冲洗,最后在超纯水中保存。

### 1.3 层层自组装多层膜的制备及交联

将清洗干净的硅片放入2 mg/mL的BPEI溶

液中,静置 1 h,取出后用 Milli-Q 水清洗干净,形成预组装层。硅片依次放入配置好的 2 mg/mL 的聚阴离子(pH 值 3.0)和聚阳离子(pH 值 9.0)溶液,浸泡 15 min。每次浸入溶液之前,硅片用 Milli-Q 水清洗若干次。重复上述步骤,直到达到所需的层数。将组装好的聚电解质多层膜放入 pH 值 3.8 的 DAS 溶液(5 mg/mL)中浸泡 30 min,取出后放在紫外光固化机中光交联 5 min。

#### 1.4 紫外光测试

在 5.0 mm×2.5 mm 洗过的石英片上组装需要的多层膜,进行紫外测试。

#### 1.5 原子力显微镜测试

将组装聚电解质多层膜的硅片分别放在 pH 值 5.0 和 pH 值 7.4 的 PBS 缓冲液中浸泡 15 min 后取出用氮气吹干,用 AFM 测试多层膜形貌;同时在硅片上用大头针划一道线,通过 AFM 测定多层膜与硅片基底的高度差计算薄膜厚度。

#### 1.6 固体表面电位测试

将多层膜组装在 10 mm×20 mm 的标准硅片上,将硅片粘在样品台上。用 0.10 mol/L 盐酸和 0.05 mol/L 的氢氧化钠调节测试液的所需要的 pH 值。

#### 1.7 表面亲水性测试

为了探究多层膜在不同 pH 值下亲疏水性的变化,将多层膜分别浸泡在 pH 值 5.0 和 pH 值 7.4 的溶液中 15 min,随后用氮气吹干多层膜。利用视频接触角测量仪测定水滴接触角,针头直径为 0.54 mm,水滴体积为 2  $\mu$ L,记录水滴滴下到完全润湿的过程,分析膜的亲疏水性。

#### 1.8 抗菌测试

##### 1.8.1 多层膜杀菌能力

将多层膜放置在浓度为  $10^8$  cfu/mL *S. aureus* (革兰氏阳性细菌)溶液中 37  $^{\circ}$ C 下震荡培养 24 h,取出用活死细菌染料染色后测试激光共聚焦,具体方法参考文献[15]。

##### 1.8.2 多层膜的杀菌机理

将多层膜放置在浓度为  $10^8$  cfu/mL 的细菌溶液中 37  $^{\circ}$ C 下震荡培养 24 h,取出来用戊二醛固定液固定 30 min,再层层脱水自然干燥后测试场发射扫描电镜,根据细菌在电镜形态推测多层膜的杀菌机理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多层膜化学结构分析

为了提高多层膜的稳定性,本文利用光敏交联

剂 DAS 对通过静电作用力组装获得的聚电解质多层膜进行共价交联,并用紫外光谱分析了交联前后多层膜化学结构的变化,结果如图 1 所示(以 (PAA/PAH) $_n$  多层膜为例)。图 1 表明,交联后的多层膜在 260~300 nm 和 300~400 nm 处均出现了新的吸收峰。DAS 交联多层膜的机理是:在紫外光照射下,DAS 可以分解成具有高活性的氮烯中间体,氮烯可以与 C—C、C—H 和 N—H 键发生插入反应,使多层膜层间和层内通过聚合物的大分子链之间的连接点相互共价交联起来,因此,在 260~300 nm 处的吸收峰,可能是因为 DAS 插入到 C—C、C—H 键中形成的,而在 300~400 nm 处的吸收峰是 DAS 分子插入 N—H 键变化导致的<sup>[19]</sup>。图 1 中的多层膜化学结构的变化证实利用紫外光交联法可有效交联聚合物多层膜。

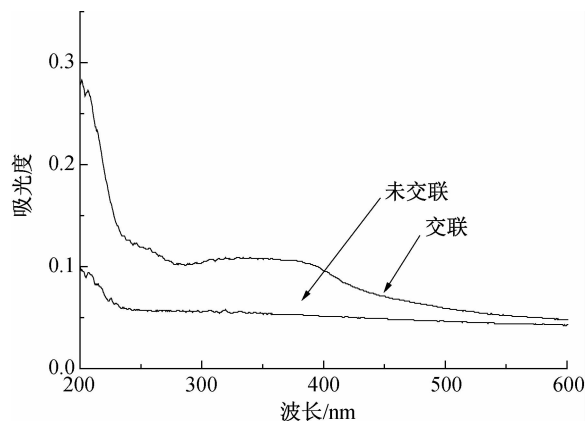


图1 交联前后(PAH/PAA) $_n$ 多层膜的紫外光谱图

### 2.2 多层膜 pH 响应性能和等电点的调控

本文选用的多层膜是由含氨基的聚阳离子(PAH、QCS、BPEI等)和 PAA 组装而来,这两类聚合物均为 pH 值响应聚合物。PAH 等聚阳离子中的氨基在酸性条件下可结合溶液中的质子  $H^+$  形成氮正离子,而在碱性条件下失去质子而不带电;PAA 中的羧基则与之相反,在酸性条件下,COO $^-$  与  $H^+$  结合形成不带电的羧酸基团,而在碱性条件下保持羧酸根离子的电负性。因此,由带氨基的聚阳离子和 PAA 组装得到的多层膜也具有 pH 值响应性能<sup>[20-21]</sup>。测定多层膜的表面 Zeta 电位,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随溶液 pH 的升高,Zeta 电位逐渐降低,膜表面从电正性转变为电负性,因此多层膜具有 pH 响应性。

多层膜的等电点是指膜呈电中性时的溶液 pH 值,受聚合物种类、组装条件等诸多因素影响<sup>[17]</sup>。由于细菌感染微环境的 pH 值变化范围有限(5.0~6.5),只有等电点在合适范围内的多层膜才能响应微

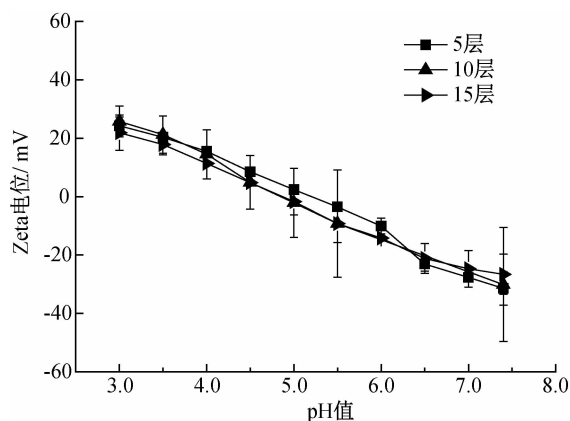


图2 不同组装层数下(PAA/PAH)<sub>n</sub> 多层膜等电点随 pH 值变化曲线

环境 pH 值的微小变化,从而显示智能杀菌功能<sup>[22]</sup>。为了获得精确调控多层膜材料 pH 响应性性能的规律和方法,本文详细探究了组装层数、组装浓度、PAA 分子量和聚阳离子种类对多层膜等电点的影响。

### 2.2.1 组装层数的影响

以(PAA/PAH)<sub>n</sub> 多层膜为例,探究了组装层数对多层膜等电点的影响,结果如图2所示。图2表明,在多层膜组装层数分别为5、10、15层时,随着 pH 值的升高,多层膜的表面 Zeta 电位分别从 24 mV 降低到 -31 mV、从 25 mV 降低到 -30 mV、从 22 mV 降低到 -27 mV。多层膜的下降趋势、等电点和电荷绝对值几乎一致,表明组装层数对多层膜的等电点几乎没有影响,本文后续的研究采用组装层数为5层。

### 2.2.2 阳离子聚合物组装浓度的影响

为研究聚阳离子浓度对多层膜 pH 响应性的影响,以(PAA/PAH)<sub>n</sub> 多层膜为例,通过改变 PAH 的组装浓度,获得一系列多层膜。用固体表面 Zeta 电位分析多层膜表面电荷随 pH 值变化的规律,结果如图3所示。由图3可知,随着 PAH 浓度增加,多层膜的等电点有右移的趋势,原因可能是组装过程中 PAH 的浓度越高,组装到多层膜中的 PAH 含量越高,即多层膜的阳离子化程度越高,因此等电点升高,后续的研究采用组装浓度为 2 mg/mL。

### 2.2.3 PAA 分子量的影响

固定其他组装条件,分别以分子量为 100000 和 450000 的 PAA 为考察对象,研究 PAA 分子量对多层膜等电点的影响,测试结果如图4所示。图4表明,随着分子量的增加,多层膜的表面 Zeta 电位下降,等电点左移。其原因可能的原因是聚阴离子分子量增加,组装到多层膜中含量增大,因而多层膜阳

离子化变得困难(需要更低的 pH 值才能使多层膜显正电)。PAA 分子量对多层膜的等电点影响显著,但 PAA 分子量为 100000 的多层膜等电点太高(pH 值接近 7.0),本文后续的研究采用分子量为 450000 的 PAA 进行组装。

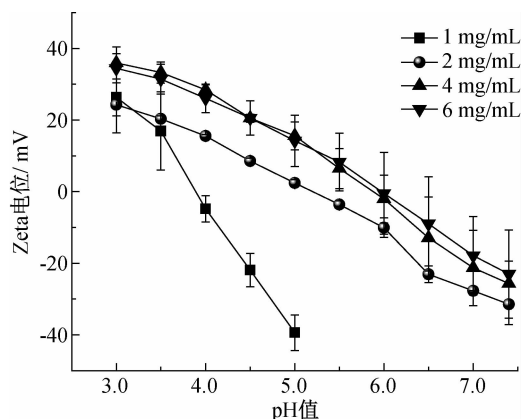


图3 不同 PAA 组装浓度下(PAA/PAH)<sub>5</sub> 多层膜等电点随 pH 值变化曲线

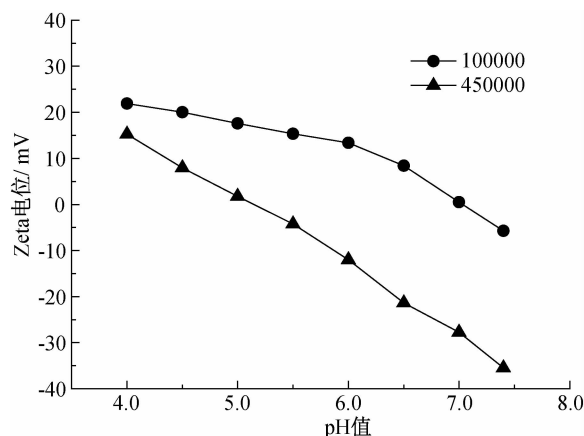


图4 不同 PAA 分子量下(PAA/PAH)<sub>5</sub> 多层膜等电点随 pH 值变化曲线

### 2.2.4 阳离子聚合物种类的影响

选用了三种阳离子聚合物分别在同样的条件下进行组装,获得(PAA/PAH)<sub>5</sub>、(PAA/QCS)<sub>5</sub>、(PAA/BPEI)<sub>5</sub> 三种多层膜,分析聚合物种类对多层膜等电点的影响,结果如图5所示。图5表明,三种多层膜的等电点及电荷绝对值差别很大,表明阳离子聚合物的种类对多层膜的 pH 值响应性能影响较为显著。由于 BPEI 分子中含大量氨基 N 原子而具有强亲质子性<sup>[23]</sup>,多层膜带的正电荷偏多,(PAA/BPEI)<sub>5</sub> 膜的等电点偏大。

### 2.3 多层膜厚度与形貌

通过 AFM 测试分析不同 pH 值下的多层膜的厚度与表面形貌,结果如图6所示。由图6可知,不同的 pH 值下多层膜的厚度明显不同,当 pH 值从

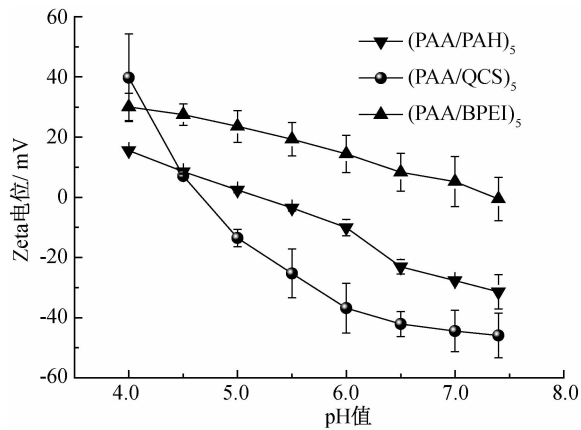


图5 不同阳离子聚合物多层膜等电点随pH值变化曲线

5.0变化到7.4时,  $(\text{PAA/PAH})_5$  多层膜厚度从64 nm增加到91 nm,  $(\text{PAA/QCS})_5$  多层膜厚度从500 nm增加到648 nm,  $(\text{PAA/BPEI})_5$  多层膜厚度从228 nm增加到352 nm, 以上结果表明, 多层膜在pH值7.4时发生体积膨胀, 而在酸性条件下发生收缩。其原因可能是多层膜中的PAA链中羧基在酸性条件下质子化, 羧根离子变成疏水的羧酸基团, 分子链失水后收缩坍塌, 多层膜厚度减小; 反之, 在碱性条件下羧基去质子化, PAA分子链结合大量的

水而舒展, 多层膜厚度增大<sup>[24]</sup>。

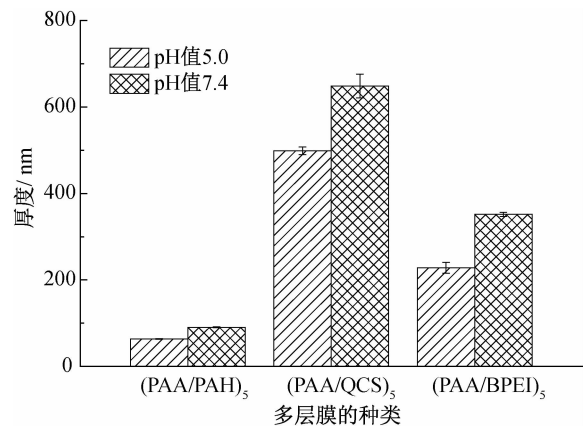


图6 多层膜在不同pH下的厚度

多层膜的表面形貌结果表明膜在不同pH条件下体积会发生变化(图7), 由于 $(\text{PAA/PAH})_5$  多层膜较薄, 因此表面较为平整紧凑(粗糙度  $R_a = 24.0 \text{ nm}$ ), 在不同pH值条件下表面形貌并未呈现太大变化, 而 $(\text{PAA/QCS})_5$ 、 $(\text{PAA/BPEI})_5$  膜厚度较大, 表面呈现典型的聚合物膜的形貌, 粗糙度较大(前者  $R_a = 127.8 \text{ nm}$ , 后者  $R_a = 133.9 \text{ nm}$ )。在pH值7.4的情况下, 多层膜发生膨胀, 表面变得更加粗糙。

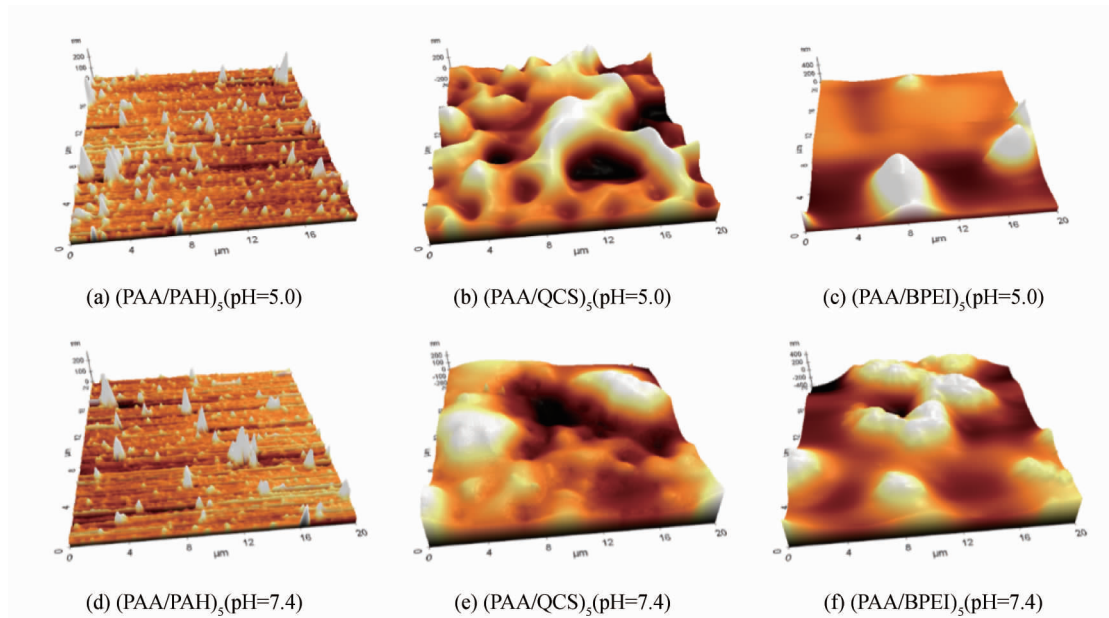


图7 多层膜的表面形貌

## 2.4 聚合物多层膜的表面亲水性

利用接触角测定多层膜在不同pH值下的表面润湿性能结果如图8所示。由图8可知, 三种聚合物多层膜在不同pH下都较为亲水, 接触角在 $70^\circ \sim 90^\circ$ 之间, 亲疏水性没有明显差距, 表明本文制备的多层膜具有较好的亲水性, 可应用于医疗器械的表面涂层。

## 2.5 聚合物多层膜的抗菌性能

### 2.5.1 多层膜杀菌效率

为了考察多层膜的智能抗菌性能, 利用金黄色葡萄球菌进行抗菌测试, 结果如图9所示。图9表明, 在pH值5.0时,  $(\text{PAA/PAH})_5$ 、 $(\text{PAA/BPEI})_5$  多层膜阳离子化, 膜表面粘附了大量的细菌(亮的部位为细菌), 说明当多层膜带正电时可



以很好地捕捉细菌; (PAA/BPEI)<sub>5</sub> 多层膜表面粘附的大部分是死细菌, 呈现红色荧光的细菌为死细菌, 呈现绿色荧光的细菌为活细菌。根据不同荧光的面积分析死细菌比例, 可得知 (PAA/BPEI)<sub>5</sub> 多层膜杀菌率为 66%, 其他两种多层膜由于表面电正性弱, 杀菌率较低。当 pH 值变化到正常生理状态 (pH 值 7.4) 时, 多层膜上粘附的细菌很少, 具有很好的抗粘附性。其主要原因可能是在 pH 值 7.4 时多层膜表面显示负电荷或电位接近零, 与带负电的细胞膜之间的相互作用力弱, 细菌不太容易吸附到多层膜表面<sup>[25]</sup>; 在 pH 为 7.4 时, 多层膜膨胀, 可通过体积排斥效应释放表面已吸附的蛋白和细菌尸体。由于 (PAA/QCS)<sub>5</sub> 多层膜在 pH=5.0, 仍然呈现负电荷 (等电点为 4.7),

因此没表现出高的细菌捕获和杀灭的能力, 但该膜在不同 pH 条件下阻粘性能均较好。

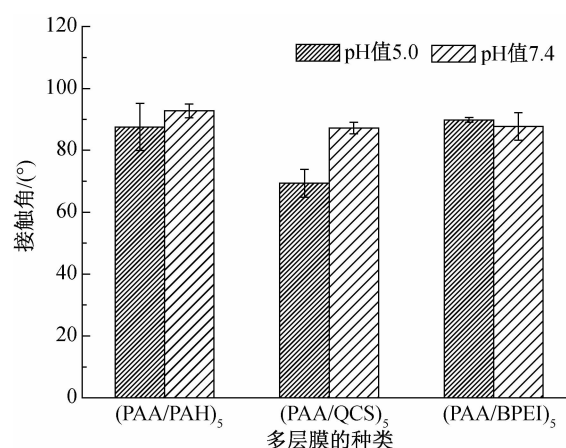


图8 多层膜表面形貌在不同 pH 值下的接触角

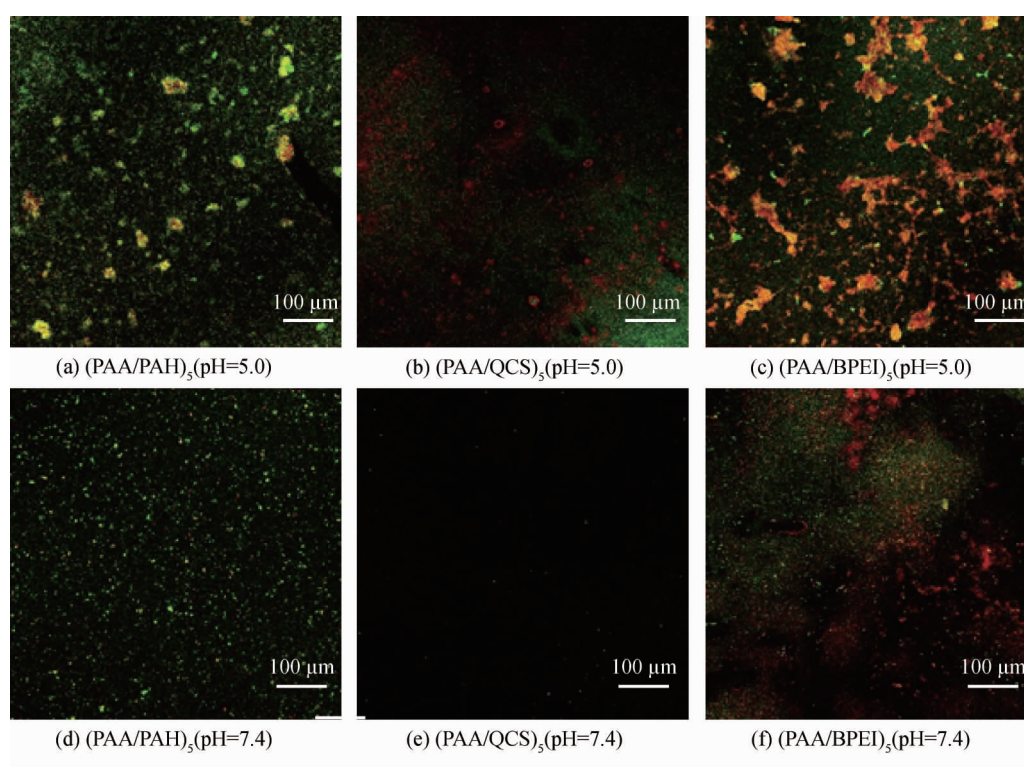


图9 不同多层膜表面金黄色葡萄球菌激光共聚焦图

## 2.5.2 多层膜杀菌机理

通过场发射扫描电镜观察粘附在多层膜上的金黄色葡萄球菌的表面形貌, 并分析电镜图确定阳离子多层膜的杀菌机理, 结果如图 10 所示。由图 10 可知, 在 pH 值 5.0 的阳离子表面, 粘附在多层膜上

面的细菌变形, 细菌膜干瘪破碎, 部分物质流出, 细菌的完整性遭到破坏; 而当 pH 值为 7.4 时, 金黄色葡萄球菌的形态完整, 细菌保持着光滑和正常的形态。以上结果表明, 阳离子化的多层膜是通过与细胞膜结合, 使膜破裂从而实现杀菌。

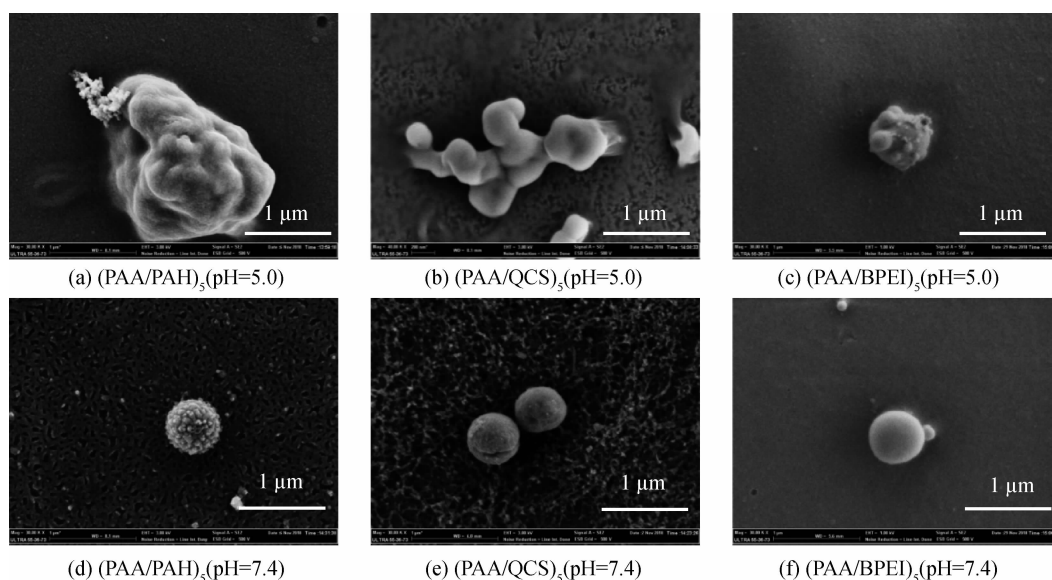


图 10 场发射扫描电镜观察不同多层膜上金黄色葡萄球菌形貌图

### 3 结 论

本文制备了共价交联的聚电解质多层膜,分析影响多层膜等电点的多种因素并观察了其对细菌行为的影响,主要结论如下:

a) 在多层膜的结构调控中发现,聚阴离子的分子量和聚阳离子的种类对多层膜等电点的影响最为显著。

b) 组装层数为 5、PAA 分子量为 450000、组装浓度为 2 mg/mL 的多层膜(PAA/PAH)<sub>5</sub>、(PAA/QCS)<sub>5</sub>、(PAA/BPEI)<sub>5</sub>,均可以在酸性条件下收缩、pH 值 7.4 条件下膨胀,显示良好的 pH 响应性能。

c) (PAA/PAH)<sub>5</sub> 和 (PAA/BPEI)<sub>5</sub> 多层膜在酸性条件带正电荷,可以实现较为高效地杀菌;当微环境恢复到 pH 值 7.4 时可有效阻粘,排斥粘附在表面的蛋白和细菌尸体,进而使功能表面再生。

#### 参考文献:

- [1] Cloutier M, Mantovani D, Rosei F. Antibacterial coatings: Challenges, perspectives, and opportunities [J]. Trends in Biotechnology, 2015, 33(11): 637-652.
- [2] Campoccia D, Montanaro L, Arciola C R. A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces[J]. Biomaterials, 2013, 34(34): 8533-8554.
- [3] Rather I A, Kim B C, Bajpai V K, et al. Self-medication and antibiotic resistance: Crisis, current challenges, and prevention[J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2017, 24(4): 808-812.
- [4] 王迎军, 黄雪连, 陈军建, 等. 细菌感染微环境响应性高分子材料用于细菌感染性疾病的治疗[J]. 材料导报, 2019, 33(1): 8-18.

- [5] Yao Q, Ye Z, Sun L, et al. Bacterial infection microenvironment-responsive enzymatically degradable multilayer films for multifunctional antibacterial properties[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(43): 8532-8541.
- [6] Xu Miao, Abidullah Khan, Wang Tengjiao, et al. Antimicrobial peptide-conjugated hierarchical antifouling polymer brushes for functionalized catheter surfaces[J]. ACS Applied Bio Materials, 2019, 2(8): 3329-3340.
- [7] Wei T, Yu Q, Chen H. Responsive and synergistic antibacterial coatings: Fighting against bacteria in a smart and effective way [J]. Advanced Healthcare Materials, 2019, 8(3): 1-24.
- [8] Cao Z, Mi L, Mendiola J, et al. Reversibly switching the function of a surface between attacking and defending against bacteria [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(11): 2602-2605.
- [9] Lu Y, Wu Y, Liang J, et al. Self-defensive antibacterial layer-by-layer hydrogel coatings with pH-triggered hydrophobicity[J]. Biomaterials, 2015, 2015(45): 64-71.
- [10] Zhan W, Wei T, Cao L, et al. Supramolecular platform with switchable multivalent affinity: Photo-Reversible capture and release of bacteria[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4): 3505-3513.
- [11] Wu B, Zhang L, Huang L, et al. Salt-induced regenerative surface for bacteria killing and release[J]. Langmuir, 2017, 33(28): 7160-7168.
- [12] Fu Y, Wang Y, Huang L, et al. Salt-responsive "Killing and Release" antibacterial surfaces of mixed

- polymer brushes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(27): 8938-8945.
- [13] Ng V W L, Chan J M W, Sardon H, et al. Antimicrobial hydrogels: A new weapon in the arsenal against multidrug-resistant infections [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2014, 78: 46-62.
- [14] Pavlukhina S, Lu Y, Patimetha A, et al. Polymer multilayers with pH-triggered release of antibacterial agents[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(12): 3448-3456.
- [15] Wu J, Zhao S, Xu S, et al. Acidity-triggered charge-reversible multilayers for construction of adaptive surfaces with switchable bactericidal and bacteria-repelling functions[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(45): 7462-7470.
- [16] Simmen H P, Blaser J. Analysis of pH and  $\text{PO}_2$  in abscesses, peritoneal fluid, and drainage fluid in the presence or absence of bacterial infection during and after abdominal surgery[J]. *The American Journal of Surgery*, 1993, 166(1): 24-27.
- [17] Zhu X, Jańczewski D, Guo S, et al. Polyion multilayers with precise surface charge control for antifouling[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 852-861.
- [18] 林全愧, 计剑, 谭庆刚, 等. 层层自组装技术在生物医用材料领域中的应用研究进展[J]. *高分子通报*, 2006(8): 60-65.
- [19] 李宏振, 方桂珍, 李俊业, 等. 聚乙烯亚胺/纤维素的合成及表征[J]. *东北林业大学学报*, 2009, 37(8): 71-73.
- [20] Lichter J A, Van Vliet K J, Rubner M F. Design of antibacterial surfaces and interfaces: polyelectrolyte multilayers as a multifunctional platform [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 8573-8586.
- [21] Klitzing R. Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(43): 5012-5033.
- [22] Albright V, Zhuk I, Wang Y, et al. Self-defensive antibiotic-loaded layer-by-layer coatings: imaging of localized bacterial acidification and pH-triggering of antibiotic release[J]. *Acta Biomaterialia*, 2017, 61: 66-74.
- [23] Zhang X, Jiang C, Cheng M, et al. Facile method for the fabrication of robust polyelectrolyte multilayers by Post-Photo-Cross-Linking of azido groups [J]. *Langmuir*, 2012, 28(18): 7096-7100.
- [24] Cortez C, Quinn J F, Hao X, et al. Multilayer buildup and biofouling characteristics of PSS-b-PEG containing films[J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 9720-9727.
- [25] Wilson W W, Wade M M, Holman S C, et al. Status of methods for assessing bacterial cell surface charge properties based on zeta potential measurements[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2001, 43(3): 153-164.

(责任编辑:廖乾生)