聚合物防污材料表面水化层的分子动力学模拟

张恒^{a,b} 王华^a 蔺存国^b 王利^b 苑世领^{*,a}

(^a 山东大学化学与化工学院 济南 250100)

(^b 海洋腐蚀与防护国家级重点实验室 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 青岛 266101)

摘要 采用分子动力学方法研究了吸附在聚二甲基硅氧烷(PDMS)和接枝聚磺酸基甜菜碱甲基丙烯酸甲酯(pSBMA)改性后的防污材料膜水化层内的水分子的结构及其动力学性质,从微观角度解释了聚合物膜具有防污性能的原因.模拟发现:(1)紧靠聚合物膜形成的水化层是聚合物具有防污性能的关键因素,该水化层是溶液中的粒子(包括蛋白质分子)与聚合物膜相接触时所克服的最主要的物理能障;(2)相对 PDMS 聚合物膜而言,双离子特性自组装膜(pSBMA)在氢键、静电力的共同作用下,可以形成空间笼状水分子网结构对水分子具有更强的束缚作用并有效降低水分子的可运动性,形成的稳定水化层使得 pSBMA 具有更强的阻碍蛋白质吸附的能力.

关键词 聚二甲基硅氧烷; 聚磺酸基甜菜碱甲基丙烯酸甲酯; 生物污损; 防污材料; 分子动力学

Molecular Dynamics Simulations of Surface Hydration Layers Near Non-fouling Polymer Membranes

Zhang, Heng^{a,b} Wang, Hua^a Lin, Cunguo^b Wang, Li^b Yuan, Shiling^{*,a}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

(^b Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI), Qingdao 266101)

Abstract The prevention of nonspecific protein adsorption was a big challenge in biomedical and marine fields. Recent studies of the mechanisms of non-fouling materials have identified a strong correlation between material surface hydration and resistance to nonspecific protein adsorption. To investigate the molecular mechanism of two typical non-fouling materials PDMS and pSBMA on molecular level, a series of molecular dynamics simulations were conducted. This work concentrated on the structure properties and dynamic behaviors of water molecules that belong to the non-fouling membranes' surface hydration layers. Water's behavior near the membrane were analyzed in energetic, dynamics and structure aspects: PMFs (potential of mean force) between hydration layer water and polymer surfaces indicated pSBMA has more advantages on binding water molecules energetically; the analyzing of diffusion coefficients, residence time, and dipole residence time of hydration layer water showed pSBMA has slower dynamics properties which demonstrate water molecules were tightly bonded by pSBMA; the illustration of atoms density profile, hydrogen bond and their number distribution showed a rich hydrogen bond network structure around pSBMA. Based on above, following conclusions were then speculated: 1) the hydration layer near non-fouling membrane has a strong relationship with the nonspecific protein adsorption which forms a physical and energy barrier during particles in solution (including proteins) come into contact with non-fouling membranes. 2) Comparing with PDMS, pSBMA as a zwitterionic polymer can bind water molecules more strongly via both electrostatic and hydrogen bonding. And the caging effects of water network formed around pSBMA can also reduce water molecules' mobility. All these lead to a stable hydration layer that prevents non-specific protein adsorption. Simply, pSBMA generated a more energetic advantaged, tightly bounded and structured water layer by electrostatic, hydrogen bonding and caging effect. This hydration layer prevents protein from approaching the surface, resulting in a better non-fouling surface than PDMS.

Keywords poly-dimethylsiloxane; poly-sulfobetaine methacrylate; bio-fouling; non-fouling material; molecular dynamics

1 引言

船舶在航行过程中,船体表面除受海水腐蚀以外,还会黏附大量的海洋生物如细菌、贝类、藻类等,对船体造成生物污损.其结果就是引起船体摩擦阻力增加,降低航速;加速船体的腐蚀,缩短船舶使用寿命.因此

采取有效措施防止海洋生物污损,对提高船舶的安全性、节能降耗具有重要意义.研究表明污损生物首先分泌一种以蛋白质和多糖为主要成分的粘液,随后该粘液主要通过蛋白质与材料表面之间的静电、氢键等相互作用,以及形成化学键等方式浸润和吸附,因此降低蛋白

* E-mail: shilingyuan@sdu.edu.cn, Tel: 0086-0531-88365896.

Received January 14, 2013; published March 15, 2013.

Project supported by the Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory Open Research Fund (No. KF120404) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21173128).

项目受海洋腐蚀与防护重点实验室开放基金(No. KF120404)和国家自然科学基金(No. 21173128)资助.

吸附的措施之一就是材料表面进行修饰改性,从而防止或减少生物蛋白的吸附^[1,2].

在众多环保型海洋防污新材料中,以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为代表的有机硅聚合物涂层由于具有较低的表面能、不粘性和在水中的稳定性,在海洋船舶中已有广泛的应用.但是研究也表明,这种主要依靠较低表面能涂层对生物污损进行抑制的方式仍有一定的局限性,如海洋中的硅藻等会易于在有机硅涂层表面附着生长,即使在高达 30 节的航速下依然很难脱离,因此进一步对有机硅涂层进行接枝改性也是目前研究的热点^[3,4].

在生物医学领域,聚乙二醇(PEG)、磷酸胆碱(PC)和磺基甜菜碱两性离子类是常用的阻抗蛋白质吸附材料^[5,6],而把生物医学领域的阻抗蛋白质吸附材料用到海洋船舶工业也一直是科研工作者努力尝试的研究方向.Chen 等^[7]在 PDMS 表面先接枝 PEG 改性,再以 PEG 作为连接基接上功能性的赖氨酸,修饰成了同时具有防蛋白吸附和纤溶性的材料.但由于 PEG 易分解,在含有氧气和过渡金属的环境下,极易氧化而失去活性,进而限制了其应用范围^[8,9].而具有正负电荷中心的磺基甜菜碱型双离子特性材料,由于其在高盐浓度下仍具有表面活性,而逐渐成为人们研究的热点,其中硫代甜菜碱甲基丙烯酸甲酯(poly-sulfobetaine methacrylate, pSBMA)作为一种新型的防污材料与传统的 PEG 相比显示出众多优点^[10-14].Jiang 等^[11,15-18]通过自由基聚合在 Au 表面上接枝 SBMA 和聚羧酸甜菜碱甲基丙烯酸甲酯(carboxybetaine methacrylate, CBMA)形成的防污涂层能够大幅降低纤维蛋白原的吸附.青岛海洋腐蚀与防护实验室也通过在 PDMS 上接枝 pSBMA 研究了不同覆盖度下这种双离子特性防污材料对硅藻等污损生物的吸附.研究发现通过 pSBMA 接枝改性 PDMS 能够对硅藻有很好的抑制作用,大幅度提高了 PDMS 有机硅涂层的防污性能.其防污机理推测是通过控制生物吸附的关键环节——粘附蛋白质与材料表面之间的相互作用来实现的,但是目前对这种表面修饰改性膜在水环境下的相互作用方式仍然不是很清楚.

目前,文献^[19-24]普遍认为(亲水性及双离子性)聚合物膜的防污能力与材料表面的水化层紧密相关.双离子性聚合物的带电端基官能团的溶剂化作用和氢键作用能使聚合物表面形成一层紧密结合的水化层^[25],被表面紧密束缚的水化层产生了物理及能量上的障碍,使得蛋白质及防污材料表面的脱溶剂化成为蛋白吸附过程的必要步骤,进而减少了表面的蛋白吸附量^[26].上述实验现象和推测为我们理解防污材料的本质有一定的帮助,但是微观甚至是分子水平上的实验解释仍有待加强,特别是针对防污材料表面水化层的理解,事实上也是对宏观实验的一种补充.

分子动力学模拟由于能够提供实验上观测不到的微观结构,以及分子层面上结构信息和动力学性质,近

年来在聚合物自组装膜等领域得到普遍重视.本文我们的工作主要集中在:(1)构建两种防污膜(PDMS 及 PDMS 表面接枝 SBMA 改性),通过分子动力学模拟对比两种表面膜的微观结构;(2)通过扩散系数、弛豫时间、偶极弛豫时间、氢键、水与聚合物膜之间的均力势等来表征聚合物膜附近水化层的结构和动力学性质,在分子水平上解释双离子性聚合物膜防污性能优异的原因,并有针对性地指导新型防污材料的筛选和设计.

2 模型与方法

模拟中我们选取 GROMACS 45a3 联合原子力场^[27],采用 GROMACS 4.0.5 软件包进行分子动力学计算^[28,29].模拟的势能函数包括键长、键角、二面角等成键作用势和非键相互作用势,其中非键相互作用包括 Lennard-Jones 势和库仑作用势:

$$U_{ij}(r)=4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6\right]+\frac{q_iq_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

式中 r_{ij} 是原子 i 和 j 间的距离, q_i 为分配给第 i 个原子的电荷, σ_{ij} 与 i, j 的平衡间距有关, ϵ_{ij} 为作用强度.模拟中原子的电荷采用 Materials Studio 4.4 软件包^[30]中的 Dmol3 程序,选择 GGA 和 PBE 泛函,基组为 DND 进行计算,电荷为 ESP 电荷.其主要力场参数及电荷参见表 1.

表 1 模拟中使用的 PDMS 和 SBMA 的力场参数^a

Table 1 Force field parameters for PDMS and SBMA used in this work

	σ/nm	$\epsilon/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$q(e)$
PDMS			
Si	0.339	2.450	1.376
O	0.296	0.848	-0.865
CH ₃	0.375	0.866	-0.310
SBMA			
O (in SO ₃ ⁻)	0.263	1.720	-0.508
S	0.331	1.900	0.768
N	0.298	0.879	0.048
CH ₃ (in N-CH ₃)	0.375	0.866	0.173

^a σ, ϵ were derived from GROMACS 45a3 united-atom force field. Other atoms' force field parameters were not shown in Table 1 for clarity.

首先我们通过 Materials Studio 4.4 软件包中的 Amorphous tools 模块构建了密度为 0.965 g/cm³,厚度为 2 nm 的 PDMS 基底,定为体系 I;在体系 I 的基础上接枝 6 根 SBMA 聚合物链,视为体系 II.之后对两个体系分别进行 5 ns 的动力学预平衡,得到的结构作为体系的初始构型,图 1a 和 1c 分别为 PDMS 基底(体系 I)和接枝 SBMA 后的界面膜聚集结构.另外为计算体系 II 中 SBMA 对 PDMS 基底的覆盖度,在模拟平衡后我们将体系 II 中的表面沿 xy 平面划分成若干个立方小格子,如果

图1 PDMS 和 SBMA 结构式及体系 I (a), 体系 II (b) 初始构型俯视图和体系 II (c) 初始构型图

Figure 1 Chemical structures of PDMS and SBMA on left top panel. Initial configurations of (a) system I, (b) top view of system II and (c) system II. The DP (degree of polymerization) of PDMS and SBMA was 10 and 20 separately. The grafted pSBMA chains were distinguished with different colors in panel (b). For clarity, water molecules were neglected

每个小格子中既包含 PDMS 中的原子, 也包含 SBMA 中的原子, 我们即认为此小格子内的 PDMS 被 SBMA 覆盖, 否则就认为是裸露在水表面的 PDMS, 利用公式 $n_{\text{covered}}/N_{\text{total}}$ 最终求得体系 II 的表面覆盖率为 66.7%.

为充分研究不同界面膜对水分子结构的影响, 分别在两种界面膜上方添加了厚度为 4 nm 的水层. 模拟中选择周期性边界条件, 同时为消除 z 方向上镜像对周期性结构的影响, 体系的模拟格子大小选为 5 nm × 10 nm × 20 nm. 模拟中溶剂水的模型为单点电荷 (SPC) 模型^[31], 采用 particle-mesh Ewald (PME) 方法处理长程静电相互作用, 非键相互作用的截断半径选择 1.2 nm. 初始构型建立以后, 对所有体系首先利用最速下降法进行能量优化以消除可能的构象重叠, 随后采用分子动力学方法模拟界面膜对水分子结构的影响. 计算中选择 Berendsen 热浴法控制温度, 采用 LINCS 方法约束键长. 模拟计算选择 NVT 系综, 298 K 温度下进行至少 10 ns 的分子动力学模拟, 通过能量波动、水分子的均方位移等判断体系是否达到平衡. 继而再进行 5 ns 的分子动力学模拟, 其中模拟步长为 2 fs, 间隔 0.2 ps 记录一次轨迹信息以供后续分析.

3 结果与讨论

3.1 聚合物膜与水化层的均力势

对于材料的防污能力, 文献[19, 20]普遍认为与其界面附近的水化层相关, 因为这层紧密的结合水 (bound

water) 可以形成一个物理能障阻止蛋白质的吸附. 依据附着 (或者结合) 在防污材料表面的水分子与防污材料相互作用的不同可以把水分子分成两种类型: 一种通过氢键吸附在材料表面的水分子, 一种通过强烈的离子化的溶剂效应 (包括氢键) 吸附在双离子特性表面的水分子. 但是不管是何种类型材料表面的水分子, 在蛋白质吸附过程中的第一步都是要克服由该水化层所引起的能障, 其能障大小与材料表面物理化学性质 (如分子量、表面化学等) 和表面结构 (如聚合物链的柔韧性、界面厚度等) 有关.

为对比两种聚合物膜对水分子的吸附能力, 我们采用均力势 (potential of mean force, PMF) 来表示聚合物膜表面的水化层的能障作用. 模拟中我们选取界面膜表层原子与水分子之间的径向分布函数 $g(r)$, 通过方程 $E(r) = -k_B T \ln g(r)$ 求得 PMF, 其中 k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度, 其变化曲线如图 2 所示, 表示外部水分子靠近聚合物膜的过程中所要克服的溶剂层能障. 以体系 II 为例说明如下几点: (1) 势能曲线极小值点 (CM, contact minimum) 大约在 0.18 nm 处, 表示聚合物膜和一个水分子直接接触的距离; (2) 势能曲线上的第二个极小值点大约在 0.40 nm 处, 是溶剂分离极小点 (SSM, solvent-separated minimum), 为第二个溶剂层与水分子接触的位置, CM 和 SSM 对应的能量数值决定了第一水化层和第二水化层中水分子与聚合物膜结合的稳定性; (3) CM 和 SSM 中间是一个比较高的能垒, 也就是溶剂层能障 (barrier of solvent layer, BS), 表示水分子从聚合物膜的

第二水化层进入第一水化层,与聚合物膜结合时所需要克服的溶剂层能障.随着水分子与聚合物膜间距离的增大,在无穷远处 PMF 趋向于 0.

聚合物膜和水分子之间的结合能取决于 SSM 和 BS,即 $\Delta E^+ = E_{BS} - E_{SSM}$; 而其解离能取决于 CM 和 BS,即 $\Delta E^- = E_{BS} - E_{CM}$; 表 2 为两个体系分别计算的结合能和解离能.结合图 2 和表 2 中的数值,可以得出如下的结论: (1)体系 II 中 SBMA 聚合物膜与水分子之间形成了能量上更加稳定的水化层,对应第一水化层中能量数值为 1.08 kJ/mol,远小于体系 I 中 PDMS 单层膜与水分子之间的能量数值(6.42 kJ/mol); (2)体系 II 中 SBMA 聚合物膜与水分子之间的结合能 ΔE^+ (6.41 kJ/mol)要小于体系 I 中 PDMS 聚合物膜与水分子之间的结合能 ΔE^+ (10.06 kJ/mol),表示水分子与双离子特性膜(SBMA)之间的结合需要克服的能垒要低,也就意味着水分子与 SBMA 之间的结合相对而言要容易一些;但是其解离能 ΔE^- (3.16 kJ/mol)要大于体系 I 中 PDMS 聚合物膜与水分子之间的解离能 ΔE^- (2.21 kJ/mol),亦即相对体系 I 而言,水分子易于与 SBMA 结合,但是当形成稳定的结合对以后,水分子亦不易解离.从另外一个侧面可以认为,作为防污材料而言,除水分子以外的粒子如果与聚合物膜相结合则需要花费更多的能量才能使第一水化层中水分子脱离.上述分析表明,相对 PDMS 膜而言,水分子易于跨过溶剂层能障与 SBMA 聚合物膜相结合,但是二者结合后也不易解离,说明 SBMA 聚合物膜与水分子的结合更牢固.

表 2 聚合物膜与水分子之间的结合能和解离能

Table 2 Binding and dissociation energies between non-fouling membranes and hydration layer water molecules

System	$\Delta E^+ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta E^- / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
I	10.06	2.21
II	6.41	3.16

图 2 聚合物膜与水分子间的均力势

Figure 2 PMFs between non-fouling membranes and water. Inset on right top contains only maximum and minimum points of energy for clarity

3.2 水分子动力学

文献[19, 20]认为防污材料表面与聚合物膜紧密结合的水分子层对防止蛋白质吸附具有非常关键的作用.通过第 3.1 节部分均力势函数的分析表明,相对 PDMS 聚合物膜,改性后的 SBMA 聚合物膜更易与水分子结合在表面形成稳定的水化层.图 2 中的均力势随聚合物膜和水分子之间的距离表明,第二溶剂分离极小点 SSM 在 0.4 nm 附近,与通常我们定义的氢键距离(< 0.35 nm)相近,在此我们把距离聚合物膜 0.4 nm 之内的水分子作为与聚合物的紧密结合水进行讨论,以期从水分子的动力学行为方面研究两种防污材料表面对结合水行为的影响.

3.2.1 扩散性质

距离聚合物膜 0.4 nm 的水化层内水分子的均方位移(MSD)显示随着模拟步数的增加均呈线性关系,同时发现 SBMA 体系中水分子的斜率稍低.对图中的曲线斜率进行线性拟合,得到的斜率可以求算体系中水分子的扩散系数 D :

$$D = \frac{1}{2dN} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle [\overline{r_i(t)} - \overline{r_i(0)}]^2 \rangle \quad (2)$$

其中 N 为体系中的目标分子数, $\overline{r_i(t)}$ 和 $\overline{r_i(0)}$ 分别为第 i

个粒子在时刻 t 和 0 时的坐标,而: $\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle [\overline{r_i(t)} - \overline{r_i(0)}]^2 \rangle$

即为图 3 中直线的斜率.同样的方法可以计算模拟格子中不同方向(即平行和垂直聚合物膜)上水分子的扩散系数,相应的数值见表 3.

图 3 两种聚合物膜表面水的均方位移-时间曲线

Figure 3 MSD-time curves of water near PDMS and SBMA membranes

和体相水相比,由于聚合物膜对水的束缚作用,两种膜表面水的迁移能力均受到了限制并都有所降低,并以 SBMA 聚合物膜表现尤甚.说明 SBMA 对水分子的束缚作用更强,与均力势变化趋势相一致.在对比水平

表3 两种聚合物膜表面水化层内水分子的扩散系数、弛豫时间及偶极弛豫时间

Table 3 Diffusion coefficients D , residence times τ_r and dipole reorientation residence times τ_μ of water near PDMS and SBMA surface

System	Diffusion coefficients $\times 10^{-5}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$			Residence time τ_r/ps	Dipole reorientation residence time τ_μ/ps
	D	$D_{\parallel}$	$D_{\perp}^a$		
PDMS	2.72 ± 0.11	4.07 ± 0.16	0.03 ± 0.004	32.2	5.59
SBMA	2.03 ± 0.04	2.99 ± 0.02	0.12 ± 0.17	44.5	9.35
Bulk water	3.66 ± 0.039	3.69 ± 0.036	3.58 ± 0.19	4.4	2.10

^a $D_{\perp}$ 相对误差较大, 不作横向比较.

方向 $D_{\parallel}$ 和垂直方向 $D_{\perp}$ 的扩散系数发现, 垂直方向的扩散系数相比水平方向更低, 说明水分子要脱离膜表面比在膜表面水平运动更困难, 这也说明水分子被牢牢限制在膜的表面.

3.2.2 弛豫时间

界面附近水分子的弛豫时间能很好地反映界面与水化层的关系, 弛豫时间越长说明界面对水层的束缚能力越强. 弛豫时间通常由在一个时间步长内残留在初始厚度范围内水的比例来决定, 弛豫时间可通过寿命自相关函数 $C_r(t)$ 计算得到^[32~35]:

$$C_r(t) = \frac{1}{N_w} \sum_{j=1}^{N_w} \frac{\langle P_{Rj}(0)P_{Rj}(t) \rangle}{\langle P_{Rj}(0)^2 \rangle} \quad (3)$$

其中 P_{Rj} 是一个二值算符, 如果第 j 个水分子在 t 时刻时仍停留在在初始选定的区域内则 $P_{Rj}(t) = 1$, 否则 $P_{Rj}(t) = 0$ (示意过程见图 4a). N_w 是所有在初始选定范围内的水分子数, $\langle \rangle$ 代表对整个系综的平均.

模拟中选取距离聚合物膜 0.4 nm 水化层内的水分子进行分析, 其 $C_r(t) \sim t$ 如图 4b 所示. 为了定量地表示弛豫时间, 我们对寿命自相关函数进行指数拟合,

$$C_r(t) = A_r \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right), \quad \text{其中 } A_r \text{ 表示强度系数, } \tau_r \text{ 为弛}$$

豫时间. 拟合得到的两种聚合物膜附近水的弛豫时间见表 3. 同样体相水的弛豫时间一并列出. 从中可以发现, PDMS 和 SBMA 表面水的弛豫时间都比体相水长, 并且 PDMS 接枝 SBMA 改性后, 界面附近水的弛豫时间明显增大. 说明无论是 PDMS 还是双离子性的 SBMA 膜均对水分子有束缚作用, 特别是 SBMA 对其束缚作用更强, 限制了水分子逸出水化层的运动. 这也不难理解, SBMA 聚合物膜除了本身与水分子形成氢键以外, 聚合物支链上的正负电荷中心对水分子的束缚作用同样重要.

3.2.3 偶极弛豫时间

水分子的弛豫时间能够反映在水分子迁移运动中聚合物膜对水分子总体的束缚情况, 而偶极弛豫时间更多的反映带有方向性的偶极限制作用, 特别是适用于带有氢键这种方向性相关的体系, 而双离子性聚合物膜对水的偶极方向限制可能更为明显, 因此我们又做了如下的偶极弛豫时间分析, 其数值计算可以通过用偶极自相

关函数 $C_\mu(t)$ 求得:

$$C_\mu(t) = \langle \overline{\mu(0)\mu(t)} \rangle = \langle \cos \xi(t) \rangle \quad (4)$$

其中, $\overline{\mu(t)}$ 为水的偶极向量, $\cos \xi(t)$ 为 t 时刻偶极向量 $\overline{\mu(t)}$ 与初始时刻偶极向量 $\overline{\mu(0)}$ 夹角的余弦值, $\langle \rangle$ 代表对整个系综的平均.

图4 防污膜表面水分子的弛豫时间. (a)弛豫时间计算示意, 若水分子在 t_0 和 t_1 时刻均停留在初始水化层内, 则 $P_{Rj}(t) = 1$, 与 $t_0 \sim t_1$ 时间段内水分子停留位置无关. (b)水分子的寿命自相关函数

Figure 4 Residence time of water near non-fouling membranes. (a) Illustration of definition of P_{Rj} , $P_{Rj}(t) = 1$ when water molecule in the first shell at t_0 and t_1 . The location of water molecule during $t_0 \sim t_1$ does not count. (b) Survival time correlation functions of water near non-fouling membranes

同样, 我们可以对 $C_\mu(t) \sim t$ 曲线进行指数拟合(图 5),

$$C_\mu(t) = A_\mu \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right), \quad \text{其中 } A_\mu \text{ 为强度系数, } \tau_\mu \text{ 为偶极弛}$$

豫时间, 可以定量求出偶极弛豫时间 τ_μ . 从表 3 中的数

据可以看出防污膜表面的水分子要比体相中的水分子有着更长的偶极弛豫时间,尤其是 SBMA 表面的水分子.这说明 SBMA 与表面水分子之间形成的氢键网络很好地固定了水分子的摆动,使水分子的偶极方向仅能在平衡位置附近做较小地摆动,因而形成的氢键网络也更为稳定,亦即 SBMA 表面形成了结构上更加稳定的水化层,与以上讨论一致.

图5 防污膜附近水分子的偶极弛豫时间示意(a)及偶极寿命自相关函数(b)

Figure 5 Illustration of angle between water dipole vectors (a) and reorientation autocorrelation functions of water near non-fouling membrane (b)

3.3 水化层中的氢键作用

水化层内水分子与聚合物膜之间的均力势、弛豫时间、扩散系数等均表明双离子特性聚合物膜 SBMA 对水分子具有更强烈的束缚作用.这种束缚作用表现在当聚合物膜与体相水分子相接触时,水分子会进入聚合物膜附近或者部分进入膜中形成稳定的氢键网状结构,形成的这种高度水化聚合物膜(hydrated polymer film)展示了对蛋白质的防污能力,降低了蛋白质在水化膜表面的吸附.但是事实上由于氢键作用也属于弱键作用,氢键的形成和断裂相对要容易一些,因此仅有氢键作用的 PDMS 聚合物膜对水分子的束缚要弱一些;而包含正负电荷中心的双离子特性聚合物膜 SBMA 在静电和氢键共同作用下,可以形成更稳定的氢键网状结构,如图 6a 所示.这种空间网状结构的形成能够束缚或者结合更多的水分子,在空间上形成溶剂层障碍阻碍蛋白质分子的吸附,起到防污效果.图 6b 表明部分水分子能够浸入 SBMA 的侧链内部,这些扩散到聚合物膜内的水分子能够和 SBMA 形成更加紧密的氢键网络,进而阻止蛋白

质的吸附.这样,SBMA 与水分子的氢键作用、正负电荷中心与水分子之间的静电诱导作用,以及聚合物对扩散到其内部的水分子空间上的笼效应共同降低了表面水分子的迁移,引起聚合物膜附近水分子扩散系数的降低和弛豫时间的增长.在图 6a 中也注意到聚合物的侧链在溶液中并非自然伸展,而是带有一定的弯曲性.事实上这种侧链的弯曲更有利于正负电荷中心在聚合物膜表面的均匀分布,利于聚合物膜的稳定.

图6 SBMA 聚合物主链周围主要原子的密度分布. (a)主链周围原子结构分布及氢键示意图, (b) 主链周围主要原子(S, N 以及水中的 O 原子)的密度分布图

Figure 6 The distributions of S in SO_3^- , N and OW in water around the polymer main chain. (a) Illustration of the atoms distribution around main chain carbon atoms and hydrogen bonds between water and SBMA. (b) Density profiles of S, N and OW

图 7 为在不同聚合物膜水化层中水分子形成的氢键个数分布图,从中可以看出两种防污膜表面水化层中单个水分子形成的平均氢键数目相差不大,都在 3 个左右.但由于 SBMA 单位溶剂可接触面积上的氢键受体数(表面氢键受体数/SAS)约为 $0.04 \text{ 个}/\text{\AA}^2$,而 PDMS 表面单位溶剂可接触面积上的氢键受体数约为 $0.01 \text{ 个}/\text{\AA}^2$,因此,在高氢键数(3~7)部分 SBMA 所占比例比 PDMS 相应要稍高一些.也说明 SBMA 聚合物对水分子的束缚或者说与水分子的结合更强,这与前面均力势、弛豫时间等的分析结论相一致.

图7 聚合物膜表面水化层内水分子氢键数分布

Figure 7 Distribution of H-bond numbers per water molecular near membrane surface

基于上述分析,我们认为PDMS和SBMA聚合物膜附近均形成了稳定的水化层,但是由于二者结构性质的不同,其束缚水分子的能力有区别。前者更多依赖聚合物与水分子之间的氢键作用在聚合物膜表面形成水化层(图 8a),而进入膜内部受束缚的水分子相对少;而后者除了氢键作用以外,正负电荷中心在聚合物表面的均匀分布也是形成稳定网状结构的重要原因,特别是接枝SBMA链的柔韧性是束缚水分子的空间优势,使得更多的水分子能够在聚合物表面及内部存在,形成的水化层更稳定(图 8b)。

4 结论

本文主要进行了两种聚合物防污材料表面水分子的动力学模拟,从三个方面研究了膜表面水化层的能量、结构及动力学性质。通过均力势的分析,发现SBMA表面形成了能量上结合更加稳定的水化层,外层

水分子进入该水化层所需克服的能量 ΔE^+ 低于 PDMS,而该水化层内部水分子脱离时所需克服的能量 ΔE^- 亦高于 PDMS 表面。对水分子动力学的分析采用了扩散系数、弛豫时间和偶极弛豫时间。两种膜表面的水分子在垂直方向上的扩散系数均小于水平方向上的扩散系数,说明膜与水分子之间存在较强的作用力,限制了其垂直方向上的运动。弛豫时间能够表征膜把表面水分子束缚在一定范围内的能力,表3的数据表明SBMA对表面水分子有更强的束缚力。偶极弛豫时间能够反映聚合物对表面水分子偶极方向的固定作用,SBMA表面水分子较长的偶极弛豫时间说明在其表面形成了结构上更加稳定的氢键网络,而该氢键网络使得水化层的结构更加稳固。更进一步地,我们分析了SBMA链内部的结构和氢键情况。由于SBMA表面氢键受体密度>PDMS表面氢键受体密度,因此水化层内单个水分子形成多个氢键(>3)的能力要强于PDMS表面水分子,因而在高氢键数(3~7)部分SBMA所占比例较PDMS高。对SBMA链内部结构信息的分析发现由于SBMA链较柔软易折叠,因此少部分水分子侵入链段内部,聚合物内部的笼效应亦降低了水分子的扩散。这样SBMA与水分子间的氢键作用、正负电荷中心与水分子之间的静电诱导作用,以及聚合物对扩散到其内部的水分子的笼效应共同降低了SBMA表面水分子的可运动性,将表面水分子牢牢固定住,因而拥有更好的防蛋白吸附能力。

综上所述我们通过比较了PDMS和SBMA表面水化层内水分子的扩散系数、弛豫时间、偶极弛豫时间、膜与水作用的均力势及聚合物侧链的微观结构和氢键,发现SBMA表面形成了固定更加牢固,结构更稳定的水化层,并且该水层提供了蛋白吸附过程中要克服的物理障碍和能量势垒。本文从微观层面上解释了SBMA比PDMS有更好的防污能力的原因。

图8 两种聚合物膜的结构及表面水分子分布示意图。(a) PDMS, (b) SBMA, 其中结合水以圆点代表, 体相自由水用虚线表示

Figure 8 Illustration of chain hydration and chain flexibility of PDMS (a) and SBMA (b). Bounded water represented with dots, and free water represented with dashed line

References

- [1] Shi, H.; Chen, X. L.; Shi, J. G.; Liu, Y. L.; Wang, L. M. *Paint & Coatings Industry* **2009**, 39(3), 10. (史航, 陈晓雷, 石建高, 刘永利, 王鲁民, 涂料工业, **2009**, 39(3), 10.)
- [2] He, T. Y.; Luo, Z. H.; Lin, C. G.; Dai, L. Z. *Paint & Coatings Industry* **2007**, 37(5), 59. (何腾云, 罗正鸿, 蔺存国, 戴李宗, 涂料工业, **2007**, 37(5), 59.)
- [3] Ahmed, E. I.; Gary, S. G.; David, R. H.; Mark, J. S. *Macromolecules* **2009**, 42, 3186.
- [4] Andrea, M.; Sonia, T.; James, B.; Jerzy, L. *J. Mol. Model.* **2012**, 18, 239.
- [5] Laredo, J.; Xue, L.; Husak, V. A. *J. Vascular Surgery* **2004**, 39, 1059.
- [6] Teare, D. O. H.; Schofield, W. C. E.; Garrod, R. P.; Badyal, J. P. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20923.
- [7] Chen, H.; Wang, L.; Zhang, Y. X. *Macromol. Biosci.* **2008**, 8, 863.

- [8] Ostuni, E.; Chapman, R. G.; Holmlin, R. E.; Takayama, S.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **2001**, *17*, 5605.
- [9] Gaberc, P. V.; Zore, I.; Podobnik, B.; Menart, V. *Curr. Opin. Drug Discov. Dev.* **2008**, *11*, 242.
- [10] Zhang, Z.; Chao, T.; Chen, S. F.; Jiang, S. Y. *Langmuir* **2006**, *22*, 10072.
- [11] Zhang, Z.; Chen, S. F.; Chang, Y.; Jiang, S. Y. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10799.
- [12] Vaisocherova, H.; Yang, W.; Zhang, Z.; Cao, Z. Q.; Cheng, G.; Pilarik, M.; Homola, J.; Jiang, S. Y. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 7894.
- [13] Yang, W.; Chen, S. F.; Cheng, G.; Vaisocherova, H.; Xue, H.; Li, W.; Zhang, J. L.; Jiang, S. Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 9211.
- [14] Yang, W.; Zhang, L.; Wang, S. L.; White, A. D.; Jiang, S. Y. *Biomaterials* **2009**, *30*, 5617.
- [15] Ladd, J.; Zhang, Z.; Chen, S. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1357.
- [16] Zhang, Z.; Chao, T.; Chen, S. F. *Langmuir* **2006**, *22*, 10072.
- [17] Zheng, Z.; Min, Z.; Chen, S. F. *Biomaterials* **2008**, *29*, 4285.
- [18] Cheng, G.; Zhang, Z.; Chen, S. F. *Biomaterials* **2007**, *28*, 4192.
- [19] Zheng, J.; Li, L. Y.; Chen, S. F.; Jiang, S. Y. *Langmuir* **2004**, *20*, 8931.
- [20] Zheng, J.; Li, L. Y.; Tsao, H. K.; Sheng, Y. J.; Chen, S. F.; Jiang, S. Y. *Biophys. J.* **2005**, *89*, 158.
- [21] Besseling, N. A. M. *Langmuir* **1997**, *13*, 2113.
- [22] Hower, J. C.; He, Y.; Bernards, M. T.; Jiang, S. Y. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 21704.
- [23] Vanderah, D. J.; La, H. L.; Naff, J.; Silin, V.; Robinson, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13639.
- [24] Morra, M. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2000**, *11*, 547.
- [25] Chen, S. F.; Zheng, J.; Li, L. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14473.
- [26] Chen, S. F.; Yu, F. C.; Yu, Q. M. *Langmuir* **2006**, *22*, 8186.
- [27] Schuler, L. D.; Daura, X.; van Gunsteren, W. F. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1205.
- [28] Van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1701.
- [29] Hess, B.; Kutzner, C.; Van der Spoel, D.; Lindahl, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 425.
- [30] Accelrys Software Inc., *Materials Studio*, Release 4.4, Accelrys Software Inc., San Diego, **2008**.
- [31] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; Hermans, J. *Intermolecular Forces*, Ed.: Pullman, B., Reidel, Dordrecht, The Netherlands, **1981**, p. 331.
- [32] Shao, Q.; He, Y.; Andrew, D. W.; Jiang, S. Y. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 16625.
- [33] He, Y.; Hower, J. C.; Chen, S. F.; Bernards, M. T.; Chang, Y.; Jiang, S. Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 10358.
- [34] He, Y.; Chang, Y.; Hower, J. C.; Zheng, J.; Chen, S. F.; Jiang, S. Y. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5539.
- [35] Hower, J. C.; He, Y.; Bernards, M. T.; Jiang, S. Y. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 214704.

(Qin, X.)