

·教学·

高分子表(界)面吸附中的单分子动态学图景教学

程冬炳 沈雷*

(武汉理工大学 化学化工与生命科学学院 艾克斯马赛学院, 武汉 430070)

摘要:“高分子表(界)面吸附”是《高分子物理》中聚合物表面与界面章节的重要组成部分,其研究关乎高分子复合材料制备、胶体稳定、废水处理、生命体系等诸多涉及大分子在表(界)面上吸附的领域,具有重要理论与实际意义。为提高本科生对高分子表(界)面吸附现象的认知,本文提出从单分子层面入手,通过展示科研中观察到的高分子单链在表(界)面上的二维扩散运动图景,引入生动实例,阐述其“吸附-扩散-脱附”动态学模型,帮助学生厘清“高分子表(界)面吸附”过程的微观分子机制,突出传统教学中缺乏的动态学思维,培养学生正确的世界观和方法论,这对学生运用正确的高分子物理学科思维解决高分子相关实际问题十分必要。

关键词: 高分子表(界)面吸附; 动态学; 单分子示踪

Single Molecule Dynamics Teaching in Polymer Surface (Interface) Adsorption

CHENG Dong-bing, SHEN Lei*

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science, Institute WUT-AMU,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: “Polymer surface (interface) adsorption” is an important component of the polymer surface and interface chapter in *Polymer Physics* teaching. It is related to the preparation of polymer composite materials, colloid stability, wastewater treatment, life systems, and many other fields involving the adsorption of macromolecules on the surface (interface), with important theoretical and practical significance. In order to improve undergraduate students' understanding of the phenomenon of polymer surface (interface) adsorption, this article proposes to start from the single molecule level and display the two-dimensional diffusion motion of polymer single chains on the surface (interface) observed in scientific research. By introducing vivid examples, the “adsorption-diffusion-desorption” dynamic model is explained to help students clarify the molecular mechanism of the “polymer surface (interface) adsorption” process. It is essential for students to apply correct thinking in polymer physics to solve practical problems related to polymers by compensating for the lack of dynamic thinking in the learning process, highlighting the philosophical thinking of the movement of all things, and cultivating correct worldviews and methodologies.

Keywords: Polymer surface(interface) adsorption; Dynamics; Single molecule tracking

引用: 程冬炳, 沈雷. 高分子表(界)面吸附中的单分子动态学图景教学. 高分子通报, 2024, 37(6), 846–850

Citation: Cheng, D. B.; Shen, L. Single molecule dynamics teaching in polymer surface (interface) adsorption. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(6), 846–850

2023-10-06 收稿, 2023-12-07 录用, 2024-03-28 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 22173070)

* 通信联系人: 沈雷, E-mail: leishen@whut.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.332

1 引言

“高分子表(界)面吸附”是《高分子物理》中聚合物表面与界面章节的重要组成部分,涉及诸多领域,例如:高分子与纳米粒子复合材料的制备^[1,2]、胶体粒子的稳定分散与聚集^[3]、药物的高分子体系包埋与释放^[4]、生物医用材料的血液相容性^[5]、生命中生物大分子表(界)面^[6]现象等等,其研究具有重要理论与实际意义。

在“高分子表(界)面吸附”教学过程中,对学生的能力要求包括两个方面,一是从微观角度阐述高分子表(界)面吸附现象,二是通过简化和近似,对现象建立物理模型并进行理论处理。目前的教科书利用Langmuir等温吸附方程描述高分子稀溶液在固-液界面上的吸附热力学,其中分子量高的高分子链比分子量低的高分子链更容易吸附,一旦高分子从稀溶液中吸附到固体表面,基本上不再发生解吸附,吸附在固体表面的高分子链呈现“尾-列-圈”构象^[7]。但Langmuir模型不能揭示实际吸附过程中的中间态,与实际过程有较大差别(例如:近十年的科学研究揭示了长链分子在表面上的反常跳跃行为^[8~10]),导致学生对“高分子表(界)面吸附”的微观分子机制理解不透彻,不能建立恰当的物理模型用于分析处理实际高分子表(界)面吸附问题。

在结合多年高分子表(界)面物理化学科研经历基础上,本文提出从单分子层面入手,通过展示科研中观察到的高分子单链在表(界)面上的二维扩散运动图景,引入生动实例,阐述其“吸附-扩散-脱附”动态学模型,帮助学生厘清“高分子表(界)面吸附”的微观分子机制,突出传统教学中缺

乏的动态学思维,培养学生正确的世界观和方法论,这对学生运用正确的高分子物理学科思维解决高分子相关实际问题十分必要。

2 教学问题分析

在“高分子表(界)面吸附”教学过程中,通常教法是从吸附热力学入手,运用物理化学中的Langmuir等温吸附方程描述高分子稀溶液在固-液界面上的吸附现象。这种做法忽视了由高分子链的高熵性质引起的吸附过程中间态,对这个概念的讲授内容偏少,不利于学生理解其重要性以及“高分子表(界)面吸附”的微观分子机制。一方面,在实际教学过程中,高分子在表(界)面上的吸附态和脱附态往往是讲授的重点,而吸附过程的中间态则常常被忽略,这就导致学生对高分子表(界)面吸附机制的理解往往停留在“吸附-脱附”模型,而对高分子链吸附中间态的动态变化知之不深。另一方面,更重要的是,吸附过程物理模型的建立通常基于“吸附-脱附”的Langmuir模型,对于吸附高分子链中间态参与的“吸附-扩散-脱附”完整动态学模型的建立及其数学处理方法讲解几乎没有,学生缺乏完整的动态学物理图景,其简化、近似并建立高分子物理模型的能力较为薄弱。

3 单分子动态学图景教学

为解决传统高分子物理中的教学问题,提高本科生对高分子表(界)面吸附现象的认知,笔者提出在教学中,从单分子层面入手,通过展示科研中观察到的高分子单链在表(界)面上的二维扩散运动图景(图1),引入生动实例,阐述其“吸附-

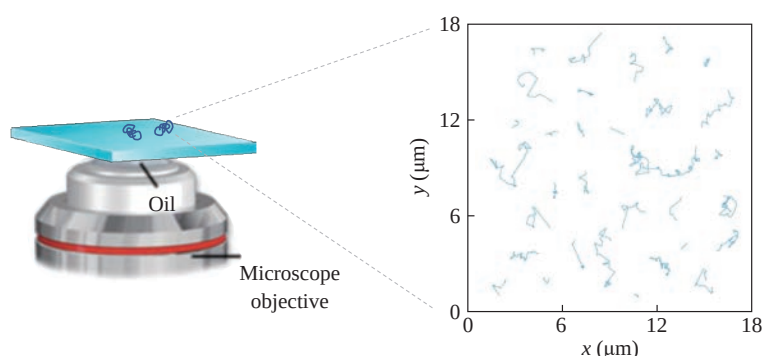


图1 单分子荧光示踪实验用于表征固体表面上高分子单链的二维扩散运动

Figure 1 Single molecule fluorescence tracking experiment for characterizing the diffusion dynamics of adsorbed molecules on solid surfaces

扩散-脱附”动态学模型。单分子动态学图景教学有如下3点优势。

第一,以表(界)面上高分子单链的扩散运动视频为例生动教学,有了生动实例,学生头脑中留下清晰完整的高分子链“吸附-扩散-脱附”动态学物理图景,使他们能够在有限课堂时间内快速厘清并弄懂“高分子表(界)面吸附”的微观分子机制。单分子实验通过全内反射荧光显微镜技术进行,该技术利用光线全反射后在表面上约200 nm以下范围内产生消逝波,该消逝波激发荧光分子以观测其动态行为。该技术大大降低了背景光的干扰,因此广泛用于表(界)面上分子的动态行为表征。此外,单分子实验需要证明观测到的分子是单分子链,而非分子团簇,我们可以结合光散射技术来判断分子是否为单分子。在实验中,使用荧光染料与高分子单链中的特定基团进行共价结合,以实现荧光标记。进一步使用荧光显微镜观察单个荧光标记的高分子单链的荧光信号。由于只有一个分子发出荧光信号,因此可以对单个分子链进行跟踪与分析。通过分析荧光信号的强度、位置和持续时间等参数,可以获得高分子单链在玻璃片表面上吸附动态学行为信息,对于了解高分子单链在固体表面上的相互作用、运动行为和构象变化等方面具有重要意义。图1展示了单分子荧光示踪实验用于表征荧光标记的聚异丙基丙烯酸酰胺(PNIPAM)高分子单链在玻璃片固体表面上吸附后的运动轨迹,定量分析给出其扩散常数约为 $1\text{ }\mu\text{m}^2/\text{s}$ ^[8],表明高分子链在固体表面上的物理吸附态仍然可以作二维扩散运动,该吸附过程符合由中间态参与的“吸附-扩散-脱附”动态学模型。

第二,有了动态运动图景,说明高分子链吸附到表(界)面上时不是静止的,而是运动的,以此突出传统教学中缺乏的动态学思维,培养学生正确的世界观和方法论,这对学生形成正确的高分子物理学科思维十分必要。细心的读者可以发现,图2展示的高分子单链在表面上的扩散运动还包括吸附后脱附再吸附的过程,这说明吸附分子还能在界面上作跳跃运动(图2)。这种跳跃运动使吸附动态学变得更复杂^[11],此时分子与表面相互作用较弱,使分子经历多次吸附脱附过程。以此为例,学生能直观感受到在高分子固体表面吸附与脱附两种相反过程,最终吸附状态是吸附与脱

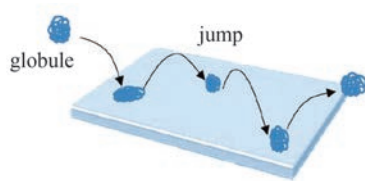
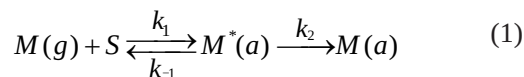


图2 高分子单链在固体表面上的跳跃运动

Figure 2 The jumping of single polymer chains on solid surfaces

附达到动态平衡的结果,让学生理解表(界)面上高分子呈现的吸附与脱附两种相反过程的动态平衡图景,使学生能够在有限时间内快速厘清并弄懂吸附过程的物理图景及其微观分子机制。对于大分子体系,还涉及长链分子的内部结构变化,当大分子的吸附焓变逐渐增加时,结构不断变化,最终达到稳定吸附状态。

第三,运用简化和近似处理“吸附-扩散-脱附”过程,使学生学会建立物理模型并进行理论处理高分子实际问题的能力。表(界)面上的“吸附-扩散-脱附”动态学模型能较完整地描述高分子在吸附到表面后,作二维扩散运动,最终形成稳定吸附态过程的完整动态学物理模型,这是Langmuir和BET模型不能处理的。进一步,对本科生进行提问,能否建立物理模型描述该过程?针对该问题,我们结合PNIPAM在平整玻璃表面上的吸附实验^[8],提出了如下吸附模型。首先,高分子链 $M(g)$ 与固体表面 S 之间碰撞而进入弱相互作用阱(图3),在表面上做二维扩散运动,呈现“运动前体”中间态 $M^*(a)$ 。 $M^*(a)$ 分子的内部结构不同于 $M(g)$,并不断发生变化,最终与 S 形成强相互作用阱(图3),得到化学吸附态 $M(a)$ 。这种“运动前体”中间态介导的“吸附-扩散-脱附”动态学揭示了完整的“高分子表(界)面吸附”(图3)分子机制,可以通过下述物理模型来处理:



利用稳态近似,该模型的吸附速率可表示成:

$$\frac{d[M(a)]}{dt} = \frac{k_1[M(g)][S]}{1 + k_{-1}/k_2} \quad (2)$$

k_1 、 k_2 、 k_{-1} 为对应过程的速率常数, t 为时间。进一步分析可以看出,当 $k_{-1} \ll k_2$ 时,即中间态 $M^*(a)$ 转变为终态 $M(a)$ 的过程远快于其脱附时,即方程(2),即“稳态近似”推导结果,此时中间态 $M^*(a)$ 较容易转变为终态 $M(a)$,势能图如图3所示。当

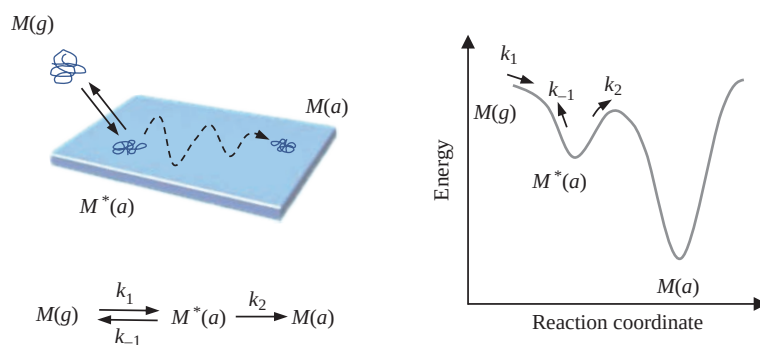


图3 “吸附-扩散-脱附”动态学及其势能面示意图

Figure 3 The dynamic picture of “adsorption-diffusion-desorption” and its potential energy surface

$k_{-1} \gg k_2$ 时,即中间态 $M^*(a)$ 的脱附远快于其转变为终态 $M(a)$ 时,方程(2)近似等于 $(k_1 k_2 / k_{-1})[M(g)][S]$,此结果也可由“平衡近似”推导而得,此时中间态 $M^*(a)$ 不易转变为终态 $M(a)$,势能图能垒高度基于图3作适当变化。由此可见,该模型吸附机制的特征由 k_{-1}/k_2 两中间态通道之间的动态学竞争决定。对于高分子,这个简单的“吸附-扩散-脱附”动力学模型可以扩展到包括涉及分子构象或取向的多个中间态,以及具有不同吸附强度的多个化学吸附态。进一步地,本科生在厘清吸附过程的微观分子机制后,通过单分子荧光示踪实验,揭示了界面上高分子链行为的分子量依赖标度关系,在国际核心学术期刊*ACS Macro Lett.*, *Chem. Commun.*, *Soft Matter*以第一作者发表多篇论文^[12~15],审稿人对这些工作给予了高度评价,称其填补了高分子动态学研究领域空白,这说明本科生在基础研究领域解决高分子实际问题的原创能力得到显著提升。

由此可见,单分子动态学图景教学大大提高了学生的学习效果。首先,从教学理念方面,该方法强调学生为主体,注重培养学生的独立思考、创新和实践能力,与传统视频案例教学相比,可以使学生更加主动积极地参与学习,提高学习效果;其次,从教学方法方面,该方法强调探究式、讨论式教学,这些多元教学方法可以激发学生学习兴趣,提高对高分子物理问题的理解深度和广度;最后,从教学内容上,该方法强调科研与教学相结合,强调高分子物理理论与实际问题相结合,可以更好地帮助学生理解问题,掌握解决实际问题的技巧和方法。从应届本科生的反馈中可以看出,参与的学生中有92%认为通过该方法提升了独立学习和思考能力,约80%认为提升了创新能

力,明显好于传统讲授式教学,这说明基于该方法的科教融合式教学提升了学生的学习、思考、创新能力。

4 结语

针对《高分子物理》课程中“高分子表(界)面吸附”知识点教学的问题,我们通过展示科研实例,生动教学,阐述其“吸附-扩散-脱附”动态学模型,帮助学生厘清吸附过程的微观分子机制,突出了传统教学中缺乏的动态学思维,提高了本科生对“高分子表(界)面吸附”的认知,培养了学生正确的世界观和方法论,使其学会了如何从微观角度解释宏观过程及其相关现象和性质,并建立物理模型并进行理论处理高分子实际问题的能力。这对实现基础理论课程的“两性一度”和“培养学生主动学习兴趣、创新能力和社会责任感”的教学目标尤为重要。笔者正在将该方法应用到物理化学教学方面,可为同类专业课程的教学实施提供借鉴经验。

参考文献

- Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet. *Science*, **2006**, 314(5802), 1107–1110.
- Schmidt, G.; Malwitz, M. M. Properties of polymer-nanoparticle composites. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 8(1), 103–108.
- Deshmukh, O. S.; van den Ende, D.; Stuart, M. C.; Mugele, F.; Duits, M. H. G. Hard and soft colloids at fluid interfaces: adsorption, interactions, assembly & rheology. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2015**, 222, 215–227.
- Liechty, W. B.; Kryscio, D. R.; Slaughter, B. V.; Peppas, N. A. Polymers for drug delivery systems. *Annu. Rev.*

- Chem. Biomol. Eng.*, **2010**, 1, 149–173.
- 5 Chen, H.; Yuan, L.; Song, W.; Wu, Z. K.; Li, D. Biocompatible polymer materials: role of protein-surface interactions. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33(11), 1059–1087.
- 6 Nel, A. E.; Mädler, L.; Velegol, D.; Xia, T.; Hoek, E. M. V.; Somasundaran, P.; Klaessig, F.; Castranova, V.; Thompson, M. Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface. *Nat. Mater.*, **2009**, 8(7), 543–557.
- 7 de Gennes, P. G. Polymers at an interface; a simplified view. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1987**, 27(3–4), 189–209.
- 8 Cai, S.; Liu J., Tian, M., Wang, K., Shen, L. Diffusion dynamics of a single collapsed homopolymer globule at the solid-liquid interface. *Soft Matter*, **2020**, 16, 2431–2436.
- 9 Wang, D. P., Wu, H. C., Schwartz, D. K. Three-dimensional tracking of interfacial hopping diffusion. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, 119, 268001.
- 10 Yu, C., Guan, J., Chen, K., Bae, S., Granick S. Single-molecule observation of long jumps in polymer adsorption. *ACS Nano*, **2013**, 7, 9735–9742.
- 11 Bychuk, O. V.; O'Shaughnessy, B. Anomalous diffusion at liquid surfaces. *PLoS One*, **1995**, 74(10), 1795–1798.
- 12 Zhou, X., Zhao, M., Liu, Y., Chen, Q., Shen, L. Statistical binding matching between influenza A virus and dynamic glycan clusters determines its adhesion onto lipid membranes. *Langmuir*, **2020**, 36, 15212–15219.
- 13 Song Y., Geng Y., Shen L. Visualizing super-diffusion, oligomerization and fibrillation of amyloid- β peptide chains along tubular membranes. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10, 1295–1299.
- 14 Wen, L.; Shen, L. Effect of surface-chelated Cu^{2+} on amyloid- β peptide fibrillation. *Langmuir*, **2022**, 38(1), 174–181.
- 15 Lin, J., Wang, K., Xia, X., Shen, L. Quantification of multivalency in protein oligomer coated nanoparticles targeting dynamic membrane glycan receptors. *Langmuir*, **2018**, 34, 8415–84