

УДК 541(64+18)

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ БЕЛКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОФОБНОГО ПОЛИМЕРА

Полищук А. Я., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е.

На основе диффузионно-кинетической модели адсорбции белков на гидрофобной полимерной поверхности предложен метод экспериментального определения параметров адсорбционного процесса. Метод реализован на примере системы яичный альбумин – ПЭ. Результаты эксперимента совпадают с данными численного моделирования и дают основание для прогнозирования поведения адсорбционных систем полимер – белок.

Медицинские полимеры используют как основные функциональные и конструкционные элементы искусственных органов и терапевтических систем кратковременного и длительного действия. В процессе эксплуатации полимерные материалы контактируют с биологическими жидкостями, тканями и чаще всего с кровью. В связи с этим необходимо указать на важную роль процесса адсорбции белков на нефизиологической полимерной поверхности, поскольку он предшествует адгезии форменных элементов крови и определяет интенсивность дальнейшего развития тромба [1, 2].

Другой важный практический аспект адсорбции белков связан с использованием полимерных мембран для процессов разделения и концентрирования в химической и пищевой отраслях промышленности [3]. Разделение и очистка химических и пищевых продуктов с помощью методов обратного осмоса, ультрафильтрации, диализа и электродиализа сопровождается в ряде случаев адсорбцией белков, неспособных проникать через селективную полимерную мембрану. Адсорбированные белки на поверхности полимеров изменяют рабочие параметры разделительных систем.

Для описания адсорбционного процесса необходимо знать количественные характеристики белковых поверхностных слоев, их структурные и архитектурные особенности [4] и закономерности изменения концентрации белка во времени [5]. Ранее нами была предложена кинетическая модель адсорбции, учитывающая структурные особенности и диффузию белков плазмы крови вблизи поверхности гидрофобного полимера [5]. Цель данной работы – экспериментальное подтверждение этой модели и дальнейшее развитие представлений о транспортных процессах, важных для практического использования полимеров.

В предыдущих работах [6, 7] нами было показано, что равновесный белковый слой на поверхности гидрофобного полимера включает в себя два адсорбционных слоя, отличных по структуре, архитектуре и энергии межмолекулярных связей. Первый (названный необратимым или прочносорбированным) состоит из молекул, претерпевших конформационные изменения, и является мономолекулярным; этот слой взаимодействует непосредственно с активными центрами поверхности.

Структура второго (обратимого) слоя близка к структуре нативного белка. Макромолекулы, входящие в состав этого слоя, адсорбируются на активных центрах молекул, претерпевших конформационные изменения.

Взаимодействие нативных глобул между собой представляется маловероятным вследствие отсутствия такого взаимодействия в нормальных условиях в растворе.

Процесс образования необратимого слоя можно представить в виде последовательных реакций второго и первого порядков



где A_v — молекула в растворе, вступающая в контакт с поверхностью; θ_1 — активный центр поверхности; A_{s1} — нативная молекула на поверхности, которая либо претерпевает конформационные изменения, либо десорбируется в раствор; A_{s1}^* — молекула, претерпевшая конформационные изменения. Как видно из схемы (I), процесс образования необратимого слоя характеризуется тремя константами скорости — адсорбции k_{11} , десорбции k_{12} и конформационных превращений k_1^* . Система кинетических уравнений, соответствующих схеме (I), имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dC_{s1}^*}{dt} &= k_{11} C_v(0, t) (C_{s1}^\infty - C_{s1}^*) - k_{12} (C_{s1}^* - C_{s1}) \\ \frac{dC_{s1}^*}{dt} &= k_1^* (C_{s1}^* - C_{s1}) \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь C_{s1}^* — суммарная концентрация белка непосредственно на поверхности (т. е. сумма молекул типа A_{s1} и A_{s1}^*); C_{s1}^* — концентрация только молекул A_{s1}^* ; $C_v(0, t)$ — концентрация молекул A_v (координата поверхности $x=0$); C_{s1}^∞ — предельная концентрация необратимого слоя, соответствующая адсорбции белка на всех активных центрах поверхности.

Аналогично уравнением второго порядка можно описать реакцию адсорбции обратимого слоя



где θ_2 — активный центр на поверхности необратимого слоя; A_{s2} — молекула, входящая в состав обратимого слоя. Соответствующее кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dC_{s2}}{dt} = k_{21} C_v(0, t) (N C_{s1}^* - C_{s2}) - k_{22} C_{s2}, \quad (2)$$

где C_{s2} — концентрация обратимого слоя; k_{21} — константа скорости его адсорбции; k_{22} — константа скорости десорбции обратимого слоя; N — среднее число активных центров на поверхности молекулы, претерпевшей конформационные изменения.

Таким образом, в систему уравнений (1) и (2) входит семь констант k_{11} , k_{12} , k_1^* , k_{21} , k_{22} , N , C_{s1}^∞ , определяющих скорость протекания каждой стадии процесса адсорбции и, следовательно, являющихся необходимыми и достаточными характеристиками системы полимер — белок, от которых зависят ее свойства.

Ранее нами было показано, что скорость адсорбции белков зависит не только от полимер-глобулярных взаимодействий, но и от гидродинамических условий эксперимента [8]. Это объясняется тем, что концентрация $C_v(0, t)$ определяется процессом переноса в диффузионном пограничном слое вблизи поверхности. Согласно диффузионно-кинетической модели [5, 9], концентрация белка в диффузионном слое толщиной δ подчиняется уравнению

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} \quad (3)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} -D \frac{\partial C_v}{\partial x} &= R \frac{dC_v}{dt} \quad x=\delta \\ D \frac{\partial C_v}{\partial x} &= \frac{dC_s}{dt} \quad x=0, \end{aligned}$$

где D — коэффициент диффузии белка в растворе; C_v — концентрация

белка в зоне перемешивания; $C_s = C_{s1}^* + C_{s2}$; R — характерный размер экспериментальной ячейки.

Система уравнений (1)–(3) имеет единственное решение при заданных k_{11} , k_{12} , k_1^* , k_{21} , k_{22} , N , C_{s1}^∞ , D , δ , R и начальных условиях, соответствующих эксперименту. В эксперименте, который описан ниже, начальные условия были следующими:

$$C_{s1}^* = C_{s2} = C_v = 0$$

$$\bar{C}_v = C_v^0, t = 0$$

где C_v^0 — исходная концентрация белка в растворе.

Постоянные, входящие в уравнения (1)–(3), можно условно разделить на две группы. Одна из них, как было отмечено выше, характеризует непосредственно систему полимер — белок, вторая (δ , C_v^0 , R) определяется экспериментальными условиями и задается самим исследователем. Коэффициент D является характеристикой данного белка и может быть найден из независимых экспериментов. Управляя процессом адсорбции путем изменения скорости потока (а следовательно, δ) и начальной концентрации белка в растворе, можно получить необходимые данные для расчета констант k_{11} , k_{12} , k_1^* , k_{21} , k_{22} , N , C_{s1}^∞ и прогнозирования свойств системы полимер — белок в целом.

Развитая выше модель была положена в основу постановки и обработки эксперимента. Следует отметить, что применяемые в настоящее время методы изучения кинетики адсорбции отличаются способом регистрации концентрации белка, расположенного на поверхности полимера. Первый способ основан на измерении убыли вещества из исходного раствора. Наряду с достоинствами этого метода, к которым можно отнести возможность без дополнительных условий избежать тройного контакта полимер — белок — воздух, искажающего картину адсорбции, следует отметить и ряд существенных ограничений, которые он накладывает на информацию о процессе адсорбции. Эти ограничения заключаются, во-первых, в необходимости работать с малыми концентрациями белка в растворе и невозможности изменить C_v^0 в широких пределах; во-вторых, малое отношение объема раствора к площади поверхности может искажать реальную картину адсорбционного процесса и, кроме того, создает серьезные методические трудности при проведении динамических экспериментов.

С учетом изложенного в предыдущем разделе указанные ограничения не позволяют использовать данный подход в настоящей работе.

Другая группа методов основана на измерении концентрации белка непосредственно на поверхности полимера. При этом в большинстве случаев необходимо извлечение образца из экспериментальной ячейки, перед которым обязательно является промывка системы буферным раствором.

Хотя в настоящее время известны методы регистрации адсорбата на поверхности непосредственно в ячейке (флюорометрия [10]), технические трудности существенно ограничивают их использование. При использовании методов, включающих извлечение образца с предварительной промывкой системы, часть белка (составляющего обратимый слой) будет десорбироваться с поверхности, искажая адсорбционные данные. Ранее [5] мы показали, что при использовании таких методов необходим предварительный десорбционный эксперимент, который позволяет рассчитать концентрацию макромолекул, десорбировавшихся с поверхности за время промывки. Кроме того, важность исследования кинетики десорбции обусловлена тем, что оно позволяет, используя диффузионно-кинетическую модель, найти константы скорости адсорбции и десорбции обратимого слоя.

Кинетика десорбции обратимого слоя описывается системой уравнений (2) и (3) с начальными условиями

$$C_{s1}^* = C_{s1}^\infty, \bar{C}_v = C_v = C_v^0 \quad (4)$$

$$C_{s2} = \frac{Nk_{21}C_v^0 C_{s1}^\infty}{k_{21}C_v^0 + k_{22}} \quad t=0$$

и граничными

$$\begin{aligned} -D \frac{\partial C_v}{\partial x} &= R \left(\frac{Q}{V} C_v^0 + \frac{d\bar{C}_v}{dt} \right) & x=\delta \\ D \frac{\partial C_v}{\partial x} &= \frac{dC_s}{dt} & x=0, \end{aligned} \quad (5)$$

где Q — скорость потока растворителя.

Значение C_{s2} , входящее в условие (4), является равновесным значением концентрации обратимого слоя, достигнутым по завершении процесса адсорбции.

Анализ численных результатов показал, что начиная с определенного момента времени $t > \frac{\delta^2}{D} = 2k_D^{-1}$ кинетика десорбции удовлетворительно описывается уравнением

$$\frac{C_{s2}}{C_{s1}^\infty} = \frac{Nk_{21}C_v^0}{k_{21}C_v^0 + k_{22}} \exp\left(-\frac{k_D k_{22}}{k_D + k_{22}} t\right), \quad (6)$$

а при малых δ (больших Q)

$$\frac{C_{s2}}{C_{s1}^\infty} = \frac{Nk_{21}C_v^0}{k_{21}C_v^0 + k_{22}} \exp(-k_{22}t) \quad (7)$$

Решая графически уравнение (6) или (7) в логарифмических координатах, можно найти значение константы k_{22} . Меняя C_v^0 в уравнении (4), получим систему алгебраических уравнений, необходимых для определения k_{21} и N .

Поскольку при рассматриваемом подходе без определения констант обратимого слоя невозможно точное измерение кинетики адсорбции, в настоящей работе был выбран соответствующий порядок проведения эксперимента.

1. Определение констант k_{22} , k_{21} , N , включающее исследование адсорбции при различных концентрациях белка в растворе в течение времени, необходимого для достижения равновесного состояния (2 ч) и получение кинетических кривых десорбции при различной скорости потока буферного растворителя.

Время промывки ячейки буфером выбирали достаточным для десорбции с поверхности всех обратимо сорбированных молекул

$$t_g \gg \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_{22}} \quad (8)$$

2. Определение констант k_{11} , k_1^* , k_{12} путем изучения кинетики адсорбции необратимого слоя при различных C_v^0 .

3. Проверка экспериментальных значений констант и корректности использования модели, включающая получение экспериментальных кинетических кривых суммарной адсорбции $C_s(t)$ и их сопоставление с модельными кривыми, полученными при решении системы уравнений (1)–(3), с использованием констант, найденных экспериментально.

В качестве модельной системы в настоящей работе изучали адсорбцию яичного альбумина ($M=40\,000$, $D=6 \cdot 10^{-11}$ м²/с), растворенного в буфере Тираде-3 (рН 7,4). Концентрация белкового раствора изменялась в пределах 10^{-2} – 2 кг/м³. Адсорбентом служил ПЭ высокой плотности. Выбор указанного материала обусловлен его ярко выраженным гидрофобными свойствами.

Процесс осуществлялся в плоскопараллельной адсорбционной ячейке с характерным размером $R=10^{-3}$ м перпендикулярно поверхности раздела фаз. Поток белкового раствора или буфера регулировался с помощью насосов LKB и ZALIMP-304 и изменялся в пределах $8 \cdot 10^{-8}$ – 10^{-6} м³/с. Общее количество белка на поверхности регистрировалось методом многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПО) на инфракрасном спектрометре UR-20 с помощью кристалла KRS-25 и специальной четырехзеркальной приставки «Biomed-100». Регистрацию белка проводили в области поглощения амидных связей и связей C=O 1640 см⁻¹. Температуру поддерживали постоянной и равной 20°.

На рис. 1, а приведены кинетические кривые десорбции обратимого слоя альбумина с поверхности полимера при различной скорости потока растворителя Q . Как видно из рис. 1, а, время завершения процесса десорбции связано для каждой кривой с определенным значением Q , что полностью согласуется с выводами, вытекающими из диффузионно-кинетической модели [5, 9]. При этом все кривые стремятся к одному пределу, который соответствует концентрации необратимого белкового слоя. Значение C_{s1}^∞ по порядку величины совпадает с предельной концентрацией

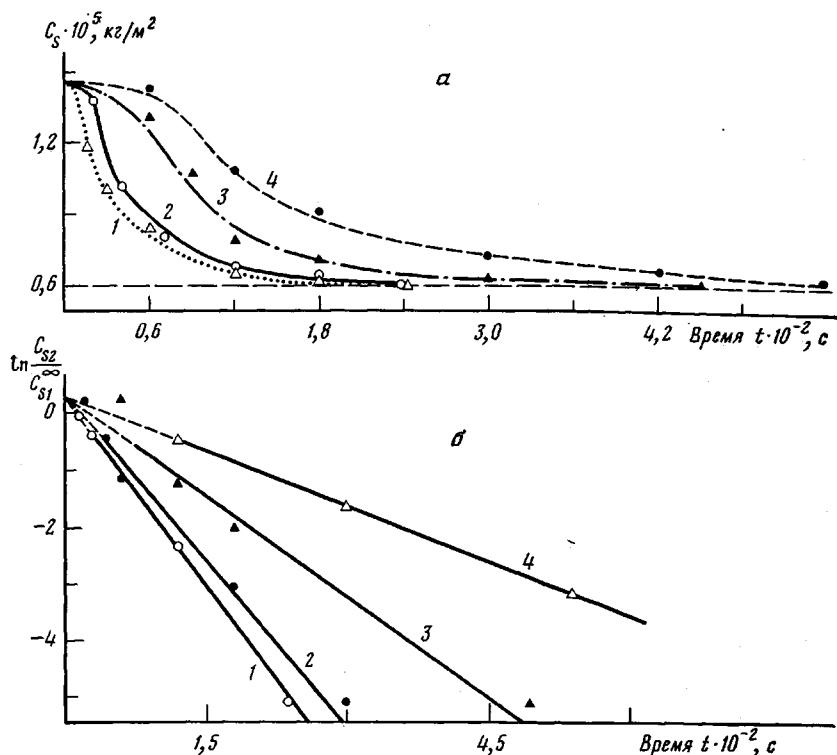


Рис. 1. Кинетические кривые десорбции и обратимого слоя при различных скоростях потока растворителя Q (а) и их аноморфозы в полулогарифмических координатах (б). а: $Q=10^{-6}$ (1), $5 \cdot 10^{-7}$ (2), $1,7 \cdot 10^{-7}$ (3) и $8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{см}$ (4); $C_v^0=1 \text{ кг}/\text{м}^3$; б: $\delta=4,3 \cdot 10^{-5}$ (1), $6 \cdot 10^{-5}$ (2), 10^{-4} (3) и $1,5 \cdot 10^{-4} \mu$ (4)

необратимого слоя, образующегося на ПЭ при адсорбции альбумина и фибриногена плазмы крови человека [11]. Для расчета константы k_{22} по уравнению (6) каждая кривая, начиная с соответствующего момента времени, была обработана в логарифмических координатах (рис. 1, б). Согласно выражению (6), котангенсы углов наклона α_i прямых рис. 1, б равны

$$\operatorname{ctg} \alpha_i = \frac{1}{k_{22}} + \frac{2\delta_i^2}{D} \quad i=1, 2, 3, 4, \quad (9)$$

где δ_i — толщина диффузионного слоя при данной скорости потока Q_i . С использованием соотношения (9) было определено значение k_{22} , которое оказалось равным $0,04 \text{ с}^{-1}$.

Отметим далее, что продолжая прямые (рис. 1, б) до пересечения с осью ординат, мы отсекаем на ней отрезок, равный $\ln \frac{Nk_{21}C_v^0}{k_{21}C_v^0 + k_{22}}$, кото-

рый, согласно уравнению (4), равен $\ln \frac{C_{s2}}{C_{s1}^\infty}$ при равновесии обратимого слоя. Таким образом, для каждого значения C_v^0 можно найти равновесное отношение C_{s2}/C_{s1}^∞ , что является определяющим при вычислении констант k_{21} и N .

На рис. 2, а показаны кинетические кривые десорбции обратимого слоя при различных концентрациях белка в исходном растворе. Видно, что каждая из них характеризуется собственным значением равновесного отношения C_{s2}/C_{s1}^∞ . При этом можно заметить, что сдвиг равновесия в сторону десорбции при уменьшении C_v^0 сопровождается более выраженным экспериментальным характером соответствующей кинетической кривой. Значения k_{21} и N рассчитывали графически с помощью экспериментальной зависимости $C_{s1}^\infty/C_{s2}(0)$, от $1/C_v^0$ (рис. 2, б).

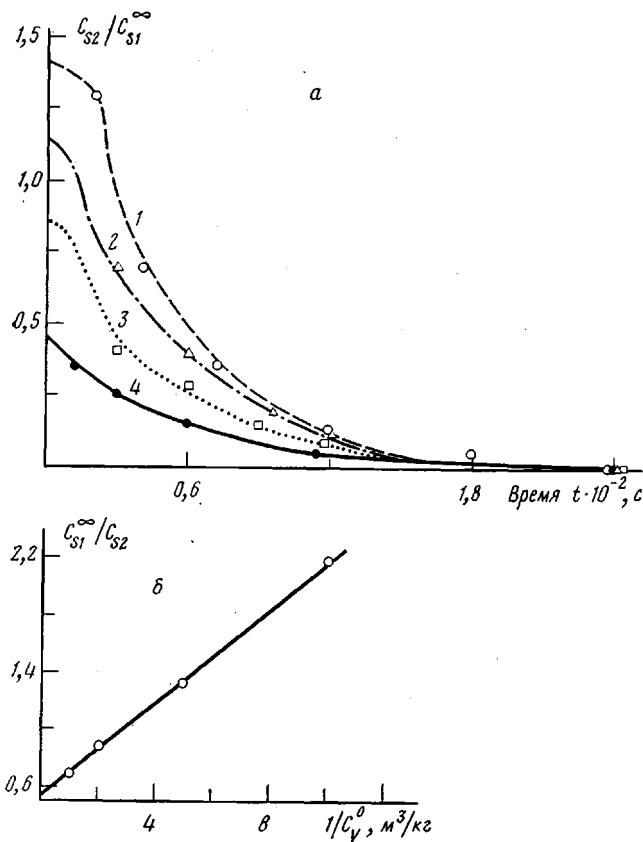


Рис. 2. Кинетика десорбции обратимого слоя при различных исходных концентрациях белка в растворе (а) и экспериментальная зависимость равновесного отношения $C_{s1}^\infty/C_{s2}(0)$ от $1/C_v^0$ (б). а: $Q=5 \cdot 10^{-7}$ м³/с; $C_v^0=1$ (1), 0,5 (2), 0,2 (3), 0,1 кг/м³ (4)

Из уравнения (4) следует, что аналитическое выражение этой зависимости имеет вид

$$\frac{C_{s1}^\infty}{C_{s2}(0)} = \frac{1}{N} + \frac{k_{22}}{Nk_{21}C_v^0},$$

откуда $1/N$ — отрезок, отсекаемый прямой (рис. 2, б) на оси ординат; (k_{22}/Nk_{21}) — угловой коэффициент этой прямой. В результате получено $N=1,9$; $k_{21}=0,13$ м³/кг·с.

Найденные значения констант k_{21} , k_{22} и N позволяют сделать некоторые предварительные выводы. Так, можно сказать, что при достаточно больших концентрациях ($C_v^0 > 4$ кг/м³) процесс образования обратимого слоя сдвинут в сторону адсорбции и равновесная концентрация $C_{s2} \rightarrow NC_{s1}^\infty$. В этом случае все активные центры молекул с измененной конформацией будут закрыты нативными глобулами. Следует отметить, что дезактивация необратимого слоя при увеличении C_v^0 является общей закономерностью адсорбции глобулярных белков, что имеет, например, немаловажное значение при взаимодействии полимеров с плазмой крови.

Напротив, при малых концентрациях белка в растворе (в нашем случае $C_v^0 < 0,02$ кг/м³) в любой момент времени $C_{s2} \ll C_{s1}^\infty$, что соответствует отсутствию обратимой составляющей в адсорбционном слое на поверхности полимера. Поэтому не исключено, что отсутствие обратимого слоя сыграло роль альбумина человека на поверхности ПЭ, отмеченное в работе [11], связано именно с малыми концентрациями C_v^0 , тем более, что по ряду кинетических свойств альбумин человека и яичный альбумин близки между собой.

Для того чтобы объяснить полученное значение числа активных центров, образованных макромолекулой, претерпевшей конформационные из-

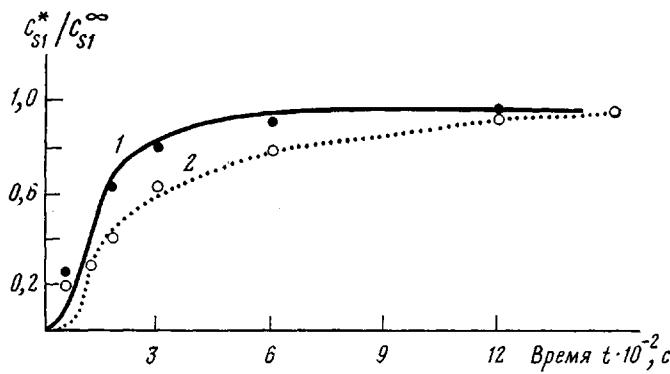


Рис. 3. Зависимость концентрации необратимого белкового слоя от времени при значениях $C_v^0=1$ (1) и $0,1$ кг/м³; $Q=5 \cdot 10^{-7}$ м³/с

менения, очевидно, необходимо исследование структуры необратимого слоя, которое выходит за рамки настоящей работы. В качестве предположения мы считаем, что число $N=1,9$ характеризует относительно небольшие конформационные превращения белка.

Прежде чем перейти к описанию кинетики адсорбции необратимого слоя, отметим, что, согласно критерию (8) и полученным значениям k_{22} , время промывки ячейки буферным растворителем было выбрано равным 10 мин. Предварительно в контрольном эксперименте время десорбции изменялось от 10 до 20 мин, чтобы исключить возможность регистрации молекул типа A_{s1} .

На рис. 3 представлены кинетические кривые адсорбции необратимого слоя при различных концентрациях белка в растворе. Кривую 2 можно легко описать экспоненциальным уравнением вида

$$C_{s1}^* = C_{s1}^\infty (1 - e^{-at}) \quad (10)$$

где a — некоторый эмпирический коэффициент.

В работе [8] нами было показано, что при выполнении критериев $k_{11}C_v^0 \ll D/\delta^2$ и $k_1^* \gg k_{12}$ лимитирующей стадией процесса образования необратимого слоя является адсорбция, а не диффузия макромолекул к поверхности, и справедлив следующий закон накопления белка на полимере:

$$C_{s1}^* = C_{s1}^\infty (1 - e^{-k_{11}C_v^0 t}) \quad (11)$$

Решение системы (1) при условии (11) будет следующим:

$$C_{s1}^* = C_{s1}^\infty \left(1 - \frac{k_1^*}{k_1^* - k_{11}C_v^0} e^{-k_{11}C_v^0 t} + \frac{k_{11}C_v^0}{k_1^* - k_{11}C_v^0} e^{-k_1^* t} \right) \quad (12)$$

Уравнение (12) может перейти в (10), когда $k_1^* \gg k_{11}C_v^0$ (тогда $a = k_{11}C_v^0$), либо когда $k_1^* \ll k_{11}C_v^0$ ($a = k_1^*$), т. е. лимитирующей либо стадия адсорбции, либо стадия конформационных превращений. С другой стороны, как показывает сравнение кривых 1 и 2 (рис. 3), процесс является концентрационно-чувствительным, т. е. скорость адсорбции изменяется при изменении C_v^0 . Из уравнения (12) следует, что это может быть только в том случае, когда $k_{11}C_v^0 \ll k_1^*$, т. е. $a = k_{11}C_v^0$.

Обработка кривой 2 в логарифмических координатах показала, что $a = 3,5 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ при $C_v^0 = 0,1$ кг/м³, откуда $k_{11} = 3,5 \cdot 10^{-2}$ м³/кг·с. Согласно критериям $k_1^* \gg k_{11}C_v^0$ и $k_1^* \gg k_{12}$ можно утверждать, что $k_1^* > 3,5 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ и $k_{12} < 3,5 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹.

Значения констант k_1^* и k_{12} затем уточнялись путем сопоставления экспериментальных кривых с кривыми, полученными из численного эксперимента на ЭВМ при изменении k_1^* и k_{12} (рис. 4). Наилучшее совпадение достигается при $k_1^* = 5 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ и $k_{12} \leq 10^{-3}$ с⁻¹.

Заключительная часть эксперимента, как указано выше, состояла в проверке найденных значений констант k_{11} , k_{12} , k_1^* , k_{21} , k_{22} , N . Для этого

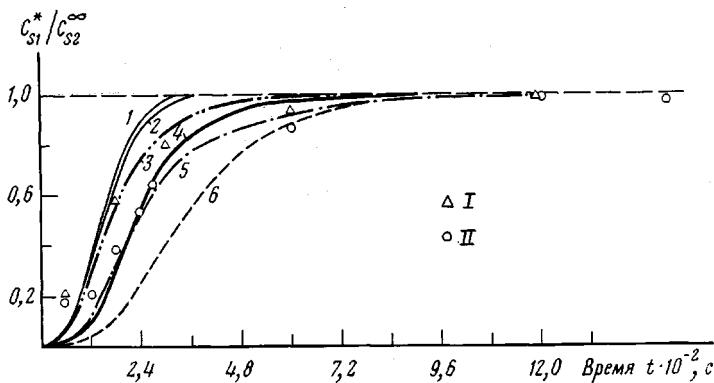


Рис. 4. Сравнение расчетных кривых (сплошные линии) с экспериментальными данными (точки) по кинетике необратимой адсорбции при $C_{V0}=1$ (I) и $0,1$ кг/м³ (II). В расчетах принято $Q=5 \cdot 10^{-7}$ м³/с, $k_{11}=3,5 \cdot 10^{-2}$ м³/кг·с, $k_{12}=10^{-2}$ с⁻¹; для I $k_1^*=1$ (1), $0,1$ (2), $0,05$ (3), $0,01$ с⁻¹ (4), для II $k_1=0,05$ (5) и $0,01$ с⁻¹ (6)

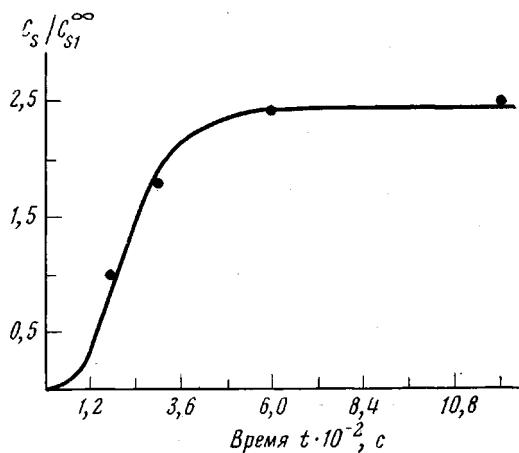


Рис. 5. Сравнение расчетной кривой (сплошная линия) с экспериментальными данными (точки) по кинетике суммарной адсорбции яичного альбумина на поверхности ПЭ при $Q=5 \cdot 10^{-7}$ м³/с, $C_{V0}=1$ кг/м³ и полученным в работе набором констант скорости

полученные постоянные были подставлены в систему уравнений (1)–(3) с краевыми условиями адсорбции, которая решалась численно. Соответствующая расчетная кривая приведена на рис. 5, точками обозначены концентрации, найденные экспериментально. Совпадение в пределах ошибки измерения этих результатов убеждает нас в достоверности полученных значений постоянных k_{11} , k_{12} , k_1^* , k_{21} , k_{22} , N и в свою очередь подтверждает, что диффузионно-кинетическая модель хорошо описывает процесс адсорбции не только на качественном, но и на количественном уровне.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о свойствах системы яичный альбумин – ПЭ. Для простоты будем предполагать, что указанная система находится в определенных гидродинамических условиях (влияние этих условий на скорость адсорбции было подробно рассмотрено нами в работах [5, 8]). Выше было отмечено, что невозможно определенно говорить о характере структурных изменений белка на поверхности. Тем не менее соотношение констант k_1^* и k_{12} показывает ярко выраженную тенденцию макромолекулы закрепиться на гидрофобном полимере по сравнению с ее способностью десорбироваться в раствор.

Из сравнения констант k_{11} , k_1^* , k_{12} , характеризующих реакцию (I), и констант k_{21} и k_{22} , характеризующих реакцию (II) видно, что процесс образования обратимого слоя является более быстрым, т. е. лимитирующей стадией в системе (I)–(II) будет стадия необратимой адсорбции.

Таким образом, при достаточно больших концентрациях ($C_v^0 \geq 1 \text{ кг}/\text{м}^3$) можно утверждать, что в любой момент времени активные центры необратимого слоя будут практически закрыты нативными глобулами. Падение концентрации белка в растворе увеличивает число открытых центров типа θ_2 только вследствие уменьшения обратимой составляющей адсорбционного слоя.

Заметим далее, что при достаточно малых концентрациях образование адсорбционного слоя, который будет преимущественно необратимым, можно описать уравнением реакции первого порядка с решением (10) или системой уравнений с решениями (11) и (12). Такие математические модели являются, очевидно, следствием общей диффузионно-кинетической модели при малых C_v^0 . Пользоваться подобными приближениями можно только в случае выполнения соответствующих критериев и при временах $t \gg \delta^2/D$. При использовании других систем кинетических уравнений первого порядка (например, в работе [12]) также необходимо проверить соответствие экспериментальных условий допущениям, сделанным при моделировании.

Таким образом, особенностью подхода, предложенного в настоящей работе, является возможность с помощью изменения внешних параметров (гидродинамических условий и исходной концентрации белка в растворе) исследовать все стадии процесса адсорбции и определить константы скорости протекания каждой из них.

Полученные результаты позволяют достаточно полно и непосредственно охарактеризовать свойства данной системы полимер — белок и прогнозировать ее поведение в различных условиях. Это дает основание надеяться на применение данного подхода при исследовании других систем полимер — белок, встречающихся на практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеры в медицине/Под ред. Платэ Н. А. М.: Мир, 1969, с. 240.
2. Vroman L. Federat. Proc., 1971, v. 30, № 5, p. 1703.
3. Технологические процессы с применением мембран/Под ред. Мазитова Ю. А. М.: Мир, 1976. 369 с.
4. Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 451.
5. Полищук А. Я., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. Хим. физика, 1982, т. 1, № 9, с. 1268.
6. Зимина Л. А., Иорданский А. Л., Полищук А. Я., Григорян Г. Л., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2143.
7. Иорданский А. Л., Уланов Б. П., Зимина Л. А., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 2, с. 480.
8. Иорданский А. Л., Полищук А. Я., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1141.
9. Полищук А. Я., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 6, с. 1431.
10. Walton A. G., Maenpa F. C. J. Colloid Interface Sci., 1979, v. 72, № 1, p. 265.
11. Цепалова Н. А. В кн.: Тез. докл. V Всес. симп. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Рига, 1981, с. 154.
12. Севастьянов В. И., Волков А. В., Родин О. Н., Валуев Л. И., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 2, с. 383.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
11.X.1982

KINETICS OF ADSORPTION OF PROTEINS ON THE SURFACE OF HYDROPHOBIC POLYMER

Polishchuk A. Ya., Jordanskii A. L., Zaikov G. Ye.

Summary

The method of experimental determination of parameters of adsorptional process is proposed based on the diffusion-kinetic model of adsorption of proteins on hydrophobic polymer surface. The method is realized for ovalbumin — PE system. The results of the experiment coincide well with the data of numerical simulation and permit to predict the behaviour of polymer — protein adsorptional systems.