

胶原在聚乳酸旋涂膜表面的吸附研究*

胡安珍¹ 史济斌^{1**} 戎宗明¹ 薛 平¹ 龚飞荣² 程树军²

(华东理工大学¹ 化学与分子工程学院化学系² 材料科学与工程学院 上海 200237)

摘 要 采用石英晶体微天平(QCM)、原子力显微镜(AFM)研究了胶原在聚乳酸旋涂膜表面的吸附,考察了溶液浓度(0~9.25 $\mu\text{g/mL}$)和温度(10~50 $^{\circ}\text{C}$)对胶原吸附的影响.实验结果表明,随着胶原浓度的增加,胶原在聚乳酸表面的吸附量和吸附初速率都相应增加.采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合实验数据得到吸附等温线方程,分别为 $q = 1169 \frac{0.99c}{1 + 0.99c}$ 和 $q = 610c^{3.79}$.实验结果显示,Langmuir 模型拟合效果要好于 Freundlich 模型.采用 Lagergren 拟一阶吸附速率方程和 Lagergren 拟二阶速率方程拟合不同浓度下的吸附动力学数据.在低浓度下 Lagergren 拟一阶速率方程拟合效果比较好,在高浓度下 Lagergren 拟二阶速率方程拟合效果比较好,说明在低浓度时扩散过程是胶原吸附的控速步骤,高浓度时胶原和聚乳酸表面的相互作用是吸附的控速步骤.原子力显微镜显示,吸附在聚乳酸表面的胶原形成网状结构.胶原的吸附受温度影响显著,说明胶原是一种对温度非常敏感的物质.实验结果表明随着温度的升高,在 10~40 $^{\circ}\text{C}$ 范围内胶原的吸附量逐渐降低,在 40~45 $^{\circ}\text{C}$ 范围内锐减,40 $^{\circ}\text{C}$ 是本实验条件下胶原的变性温度.

关键词 吸附, 石英晶体微天平, 胶原, 聚乳酸

蛋白质和材料的相互作用是生物技术、纳米技术和生物材料的基本问题,它的研究直接关系到生物医学工程、生物传感器、生物芯片等领域的发展^[1].

聚乳酸(PLA)及其改性聚合物^[2~4]是一种应用前景非常广泛的高分子材料,它具有生物相容性、可完全生物降解、对环境友好等特点^[5].因此,聚乳酸被用作人工血管、人工食管和人工心脏瓣膜的支架材料.支架材料是细胞附着、生长和分化的场所,其组织相容性和细胞亲和性是影响支架功能的重要因素.胶原是生物体内重要的蛋白质,它广泛存在于生物体中,是生物体内含量最多、分布最广的蛋白质^[6].以胶原修饰支架材料,可促进细胞的黏附和生长.研究胶原在聚乳酸膜表面的吸附,可对选择或者设计新型聚乳酸支架材料提供参考.

目前,大部分研究主要考察蛋白质的吸附量、吸附的动力学、蛋白质吸附层形态、吸附基底的表面结构和化学组成对吸附的影响等^[7~9].近几年,有较多的文章报道了胶原在云母、聚乙烯、聚苯乙烯以及各种嫁接改性、等离子化改性材料表面的

吸附^[10~12],但是关于胶原在聚乳酸旋涂膜表面吸附研究的报道比较少见.

石英晶体微天平作为一种质量传感器具有灵敏度高、实时监测和良好的表面选择性等优点而广泛的应用于生物化学、医药化工领域^[13,14].Liang 等^[15]采用石英晶体微天平测量了胶原在聚乳酸上的吸附量,定性地说明了胶原的吸附.本文建立了一种实验方法,采用石英晶体微天平定量地测量了不同浓度下胶原在聚乳酸旋涂膜表面的吸附量,并用 Langmuir 模型(L-M)和 Freundlich 模型(F-M)拟合得出吸附等温线方程^[16];用 Lagergren 拟一级吸附速率方程和 Lagergren 拟二级速率方程拟合了不同浓度下的吸附动力学数据,对胶原在聚乳酸旋涂膜上的吸附机理进行了初步探讨.此外,本文也考察了温度对胶原吸附的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

I 型胶原(浓度 0.3%, pH = 3.0 的酸性溶液,来源于牛皮,日本 Koken 公司);左旋聚乳酸

* 2009-11-20 收稿,2010-01-20 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2007AA02Z450)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: shijb@ecust.edu.cn

(黏均分子量 30000 g/mol,实验室自制).

石英晶体微天平(CHI440A,上海辰华仪器有限公司);蠕动泵(BT100-IJ,保定兰格恒流泵有限公司);台式匀胶机(KW-4A 型,中国科学院微电子研究中心);pH 计(PHS-3D 型,上海精密科学仪器有限公司);原子力显微镜(AFM,AJ-III 型,上海爱建纳米科技发展有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 石英晶片聚乳酸膜的制备 配制聚乳酸质量浓度为 0.5% 的二氯甲烷溶液,将洁净的石英晶片固定在匀胶机上,滴上适量聚乳酸溶液旋涂.台式匀胶机转速为 1600 r/min,旋涂时间 30 s.将旋涂有聚乳酸的石英晶片在空气中挥发溶剂 10 min,待用.

1.2.2 测量不同浓度下胶原的吸附量 将旋涂有聚乳酸膜的石英晶片安装到图 1 所示实验装置的 QCM 流动池中,移取 25 mL 磷酸盐缓冲液(pH = 4.8,浓度为 2 mg/mL)至进样池,开启仪器,蠕动泵转速调节至 20 r/min,恒温槽温度控制在 25℃.循环缓冲液,至石英晶体 1000 s 内振动频率变化不超过 5 Hz (约 2 h),再加入适量的胶原溶液,仪器记录下胶原吸附引起的频率变化,大约 12000 s 后吸附平衡,实验结束.重复实验分别测量蛋白质浓度为 0.62 μg/mL、1.57 μg/mL、3.11 μg/mL、4.65 μg/mL、6.19 μg/mL、7.72 μg/mL、9.25 μg/mL 条件下的吸附量.

1.2.3 测量不同温度下胶原的吸附量 将旋涂有聚乳酸膜的石英晶片安装到 QCM 流动池中,移取 25 mL 缓冲液到进样池,开启仪器,蠕动泵转速调节至 20 r/min,加入适量的胶原溶液使体系胶原浓度为 1.57 μg/mL,测量 10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃ 条件下的胶原吸附量.

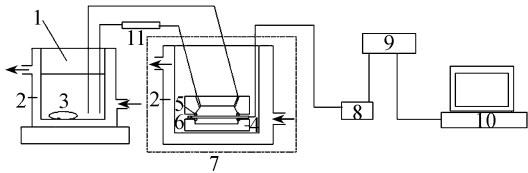


Fig. 1 Experimental setup
1) Sample pool; 2) Constant-temperature jacket; 3) Magnetic stirrer; 4) QCM flow cell; 5) Seal ring; 6) Quartz crystal; 7) Shield box; 8) Oscillator; 9) Frequency counter; 10) Computer; 11) Peristaltic pump

2 结果与讨论

2.1 胶原在聚乳酸表面的吸附

图 2(a)是石英晶体表面金电极的表面形态.由图可以观察到石英晶片表面的金颗粒均匀地覆盖在上面,这些金颗粒是通过真空沉积或者蒸镀的方法镀上去的,金电极的表面粗糙度在 3 nm 左右.由图 2(b)可见,旋涂有聚乳酸的金电极表面粗糙度明显减小到只有 1 nm 左右,表面平整,而且没有出现明显的颗粒状物质,这说明原有的金电极表面已经完全被聚乳酸覆盖.图 2(c)是胶原浓度为 3.11 μg/mL 吸附 300 s 时的表面.由图可以很清楚地观察到胶原在聚乳酸表面吸附形成的网状结构,这种结构和文献[15,17,18]报道的相似.聚乳酸表面的粗糙度也由原来的 1 nm 增加到 16 nm 左右.

2.2 胶原在聚乳酸表面的吸附等温式

图 3 是不同浓度下胶原在聚乳酸表面的吸附曲线,由图可知随着胶原浓度的增大,吸附量也相应增加.图 4 是不同浓度下胶原在 550 ~ 900 s 范围内的吸附数据,图中的直线是吸附数据的线性拟合线,直线斜率是不同浓度下胶原的吸附初速率.不同浓度胶原在聚乳酸表面的吸附数据列在表 1 中.

用浓度对吸附量作图就可以得到胶原在聚乳酸表面的吸附等温线.利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合的结果如图 5 所示.Langmuir 模型^[18]拟合的吸附等温方程为 $q = q_e \frac{bc}{1 + bc}$,式

中 c 是溶液浓度, $b = \frac{k_a}{k_d}$, k_a 、 k_d 分别是吸附速率常数和脱附速率常数, q_e 是饱和吸附量, q 是浓度为 c 时的吸附量.由实验数据拟合可得, $q_e = 1169$ Hz, $b = 0.99$ mL/μg,拟合相关系数 $R^2 = 0.97$.因此,胶原在聚乳酸表面吸附的 Langmuir 吸附等温式方程是 $q = 1169 \frac{0.99c}{1 + 0.99c}$.

Langmuir 吸附模型认为吸附初始阶段表面覆盖率 $\theta = 0$,于是吸附初始阶段的吸附速率可以表示为: $r_a = k_a c$.因此, k_a 可以通过作 $r_a \sim c$ 图求取.

根据图 6 可以得到 $k_a = 0.385$,单位为 (Hz/ s)/(μg/mL),相关系数 $R^2 = 0.99$.由于 $\frac{k_a}{k_d} =$

0.99 ,因此 $k_d = 0.389$,单位为 Hz/s. 根据 $\frac{k_a}{k_d}$ 的比值可以知道牛皮胶原的吸附常数和脱附常数相

近, b 值越大胶原吸附也就越容易达到饱和,因此胶原在 $3.11\text{ }\mu\text{g/mL}$ 时已经基本达到吸附饱和.

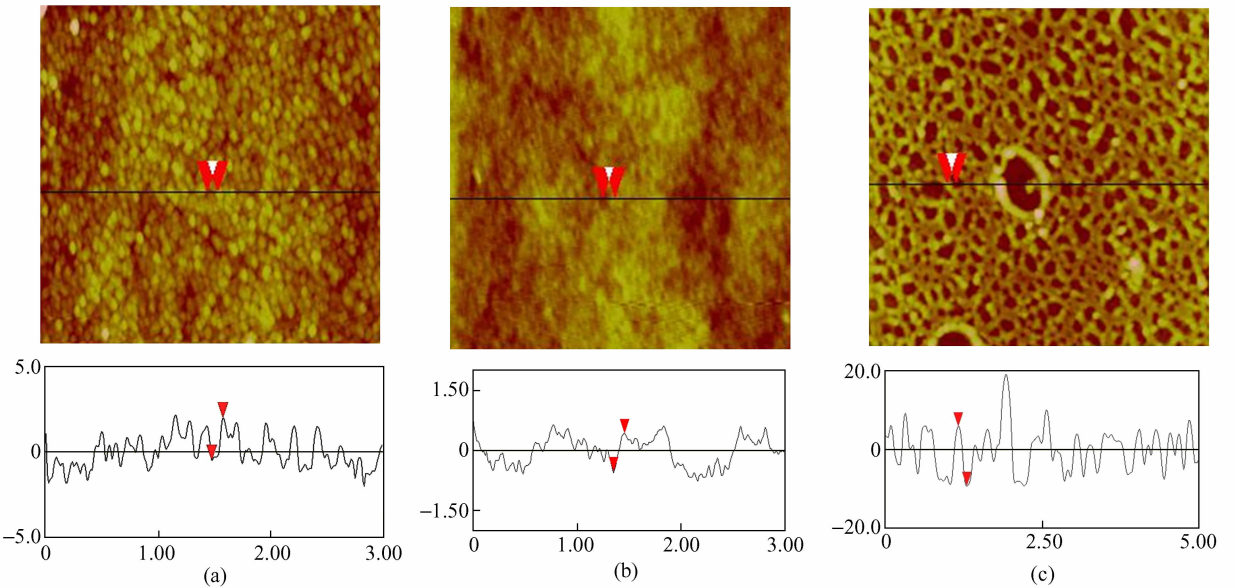


Fig. 2 AFM images
a) Surface of quartz crystal; b) Surface of quartz crystal pin-coated with PLA; c) Surface of PLA adsorbed with collagen

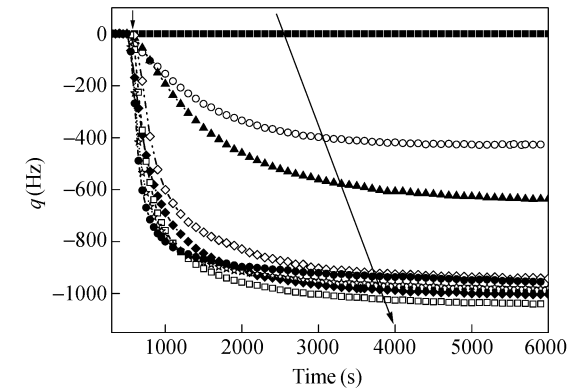


Fig. 3 Frequency shift of adsorbed collagen on PLA surface for various concentrations
 $0\text{ }\mu\text{g/mL}$ (■); $0.62\text{ }\mu\text{g/mL}$ (○); $1.57\text{ }\mu\text{g/mL}$ (▲); $3.11\text{ }\mu\text{g/mL}$ (◆); $4.65\text{ }\mu\text{g/mL}$ (◇); $6.19\text{ }\mu\text{g/mL}$ (□); $7.72\text{ }\mu\text{g/mL}$ (☆); $9.25\text{ }\mu\text{g/mL}$ (●)

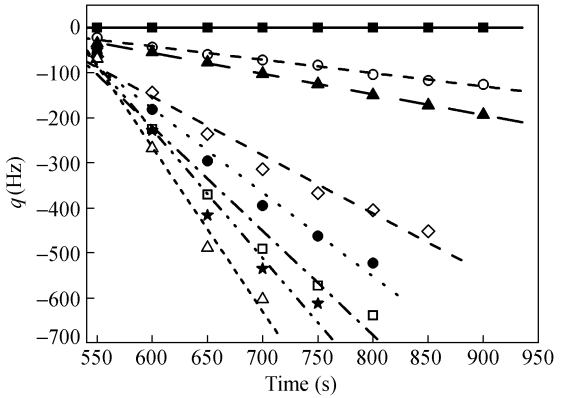


Fig. 4 Frequency shift of collagen for various concentrations at the initial stage of adsorption
 $0\text{ }\mu\text{g/mL}$ (■); $62\text{ }\mu\text{g/mL}$ (○); $1.57\text{ }\mu\text{g/mL}$ (▲); $3.11\text{ }\mu\text{g/mL}$ (◇); $4.65\text{ }\mu\text{g/mL}$ (●); $6.19\text{ }\mu\text{g/mL}$ (□); $7.72\text{ }\mu\text{g/mL}$ (★); $9.25\text{ }\mu\text{g/mL}$ (△)

Table 1 The adsorption data of collagen on PLA surface for various concentrations

$c\text{ (}\mu\text{g/mL)}$	$q_e\text{ (Hz)}$	$v\text{ (Hz/s)}$	Lagergren pseudo-first		Lagergren pseudo-second	
			order kinetic model		order kinetic model	
			R^2	$k_1 \times 10^3\text{ (s}^{-1}\text{)}$	R^2	$k_2 \times 10^3\text{ (Hz}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
0.62	433	0.285	0.99	0.892	0.86	0.033
1.57	638	0.454	0.99	0.866	0.75	0.023
3.11	1010	1.350	0.96	0.843	0.87	0.022
4.65	957	1.863	0.94	0.725	0.96	0.017
6.19	1058	2.314	0.88	0.698	0.97	0.010
7.72	995	2.860	0.89	0.587	0.97	0.011
9.25	990	3.645	0.76	0.470	0.99	0.005

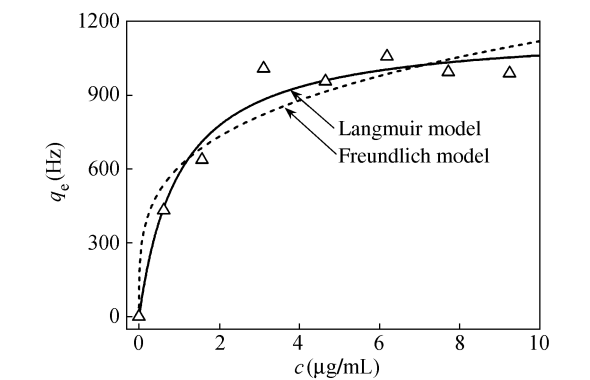


Fig. 5 Adsorption isotherm of collagen onto PLA surface

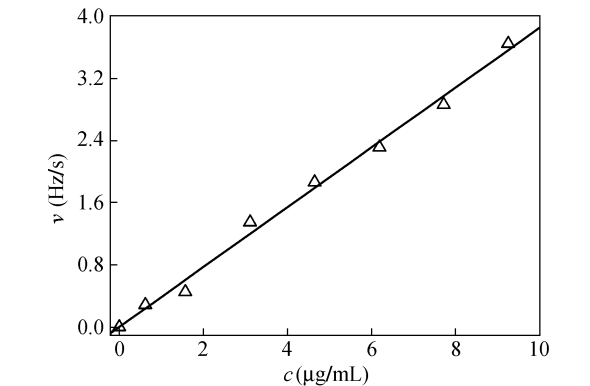


Fig. 6 The relationship of concentration and initial adsorption rate

本文还用 Freundlich 模型对实验数据进行拟合,该模型是一个经验模型,其表达式是^[19] $q = kc^{\frac{1}{n}}$. 由数据拟合可以得到 $n = 3.79$, $k = 610$, 单位为 $(\text{Hz} \cdot \text{mL} (1/3.79) / \mu\text{g} (1/3.79))$. 拟合相关系数 $R^2 = 0.93$. 因此, Freundlich 模型拟合的吸附等温式是 $q = 610c^{\frac{1}{3.79}}$.

Table 2 Comparison of fitting parameters for L-M and F-M			
Langmuir model		Freundlich mode	
q_e (Hz)	1169	k (Hz·mL(1/3.79)/μg(1/3.79))	610
b (mL/μg)	0.99	n	3.79
R^2	0.97	R^2	0.93

通过两个模型的拟合相关系数比较,发现 Langmuir 模型的拟合效果要优于 Freundlich 模型,在本实验条件下胶原在聚乳酸表面的吸附更倾向于 Langmuir 单分子层吸附模型.

2.3 胶原在聚乳酸表面的吸附动力学研究

本文采用 Lagergren 拟一阶吸附速率方程和 Lagergren 拟二阶速率方程对不同浓度下胶原在聚乳酸表面吸附动力学数据进行了拟合.

Lagergren 1898 年在其论文当中首先提出拟一阶吸附速率方程,并在固液吸附平衡当中应用^[15,19],其最常见的表达式为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303}t$$

式中 q_t 为 t 时的吸附量, q_e 为平衡吸附量, k_1 为一阶吸附速率常数,单位为 s^{-1} .

根据上面 Lagergren 一阶吸附速率方程的表达式,把 $\lg(q_e - q_t)$ 对时间 t 作图,如图 7 所示. 再将不同浓度的数据线性拟合就可以得到吸附常数 k_1 . 实验结果列在表 1 中.

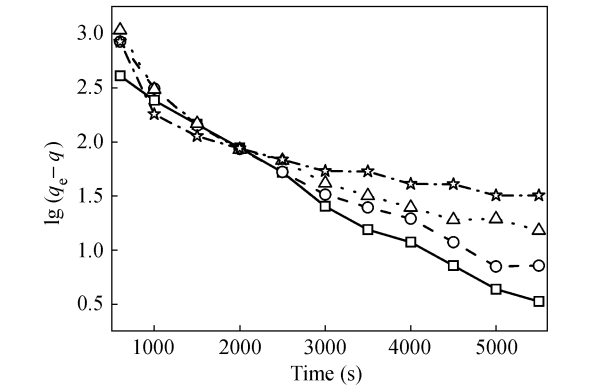


Fig. 7 Lagergren pseudo-first order kinetic model processing results of collagen adsorption
0.62 μg/mL (□); 3.11 μg/mL (○); 6.19 μg/mL (△); 9.25 μg/mL (☆)

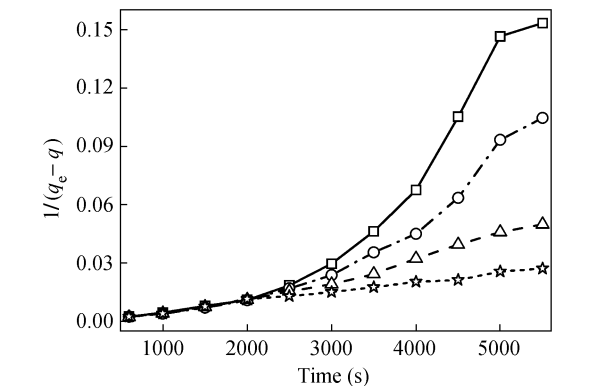


Fig. 8 Lagergren pseudo-second order kinetic model processing results of collagen adsorption
0.62 μg/mL (□); 3.11 μg/mL (○); 6.19 μg/mL (△); 9.25 μg/mL (☆)

Lagergren 拟二阶吸附速率方程表达式为^[16,21]:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2t$$

式中 q_e 是吸附平衡时的吸附量, q_t 是 t 时刻的吸

附量, k_2 是吸附速率常数, 单位是 $\text{Hz}^{-1} \text{s}^{-1}$, t 是吸附时间. 把 $\frac{1}{(q_e - q_t)}$ 对 t 作图, 如图 8 所示, 再线性拟合求出斜率, 通过斜率可以得到 k_2 .

根据表 1 可见 Lagergren 拟一阶吸附速率方程的拟合相关系数 R^2 随着浓度的增加逐渐减小, 说明在低浓度下拟一阶速率方程拟合效果比较好, 而在高浓度条件下的拟合效果则不理想. Lagergren 拟一阶速率方程设扩散作用是影响吸附速率的主要因素^[22], 因此推断低浓度下胶原的扩散过程是吸附的控速步骤. Lagergren 拟二阶吸附速率方程的拟合结果刚好相反, 低浓度条件下的拟合结果效果并不理想, 而高浓度条件下的拟合结果比较理想. 拟二阶速率方程设化学键的形成是影响吸附速率的主要因素, 因此推断不同浓度范围内胶原在聚乳酸表面的吸附机理有差异, 高浓度下化学吸附为控速步骤.

2.3 温度对胶原在聚乳酸表面吸附的影响

图 9 是胶原在聚乳酸表面吸附量随温度的变化曲线. 由图可知, 在 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围内胶原的吸附量缓慢降低, 在 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 范围则胶原的吸附量锐减. Xu^[23] 等也采用石英晶体微天平研究了胶原在石英晶片金电极上的吸附, 结果同样在 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 温度范围内胶原的吸附量急剧降低. 胶原溶液中的胶原分子仍然保留其三股螺旋结构^[17], 所以在适当的条件下, 溶液中的胶原分子靠氢键或分子间作用力连接, 再度以四分之一交错排列的方式形成纤维束. 在温度升高的过程中, 胶原三股肽链之间的氢键逐渐减弱, 逐渐解螺旋, 无序结构增加, 直到最后完全变性. 变性后胶原之间的作用力就变得非常弱, 不能聚集形成胶原纤维, 因此吸附量急剧降低. 肖和兰^[24] 等采用红外光谱研究了

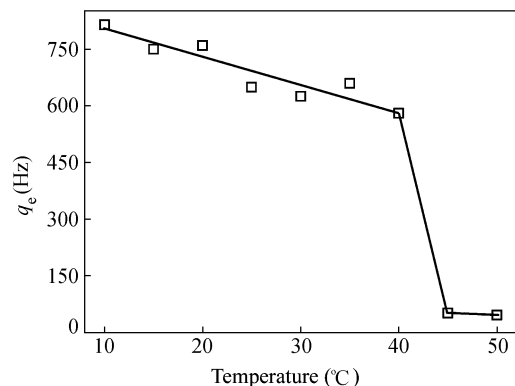


Fig. 9 The relationship of adsorption amount and temperature

不同温度下胶原的结构变化, 证实了胶原高温变性的现象. 图 10 是 25°C 、 40°C 和 50°C 胶原在聚乳酸表面的吸附曲线. 25°C 时胶原结构完整稳定, 因此吸附曲线十分平整光滑. 50°C 时胶原结构已经完全破坏, 胶原已经彻底变性, 所以吸附量非常小, 只有 50 Hz 左右, 不到 25°C 时吸附量的 1/10. 40°C 时胶原在聚乳酸表面的吸附量先增加后减小, 与其它温度下的吸附曲线明显不同. 这可以解释为在 40°C 时, 胶原在吸附的开始阶段在聚乳酸表面大量吸附, 并且由图可知 40°C 时开始阶段的吸附量与 25°C 时的吸附量相当, 吸附速率要比 25°C 时快. 但随着吸附时间的延长 40°C 时吸附在聚乳酸表面的胶原开始逐渐变性, 最后又重新从聚乳酸表面脱附, 对应着频率回升, 在 15000 s 的时间里频率大约回升了 100 Hz. 这也可以很好的说明胶原是一种对温度非常敏感的物质, 40°C 可以认为是本实验条件下胶原的变性温度.

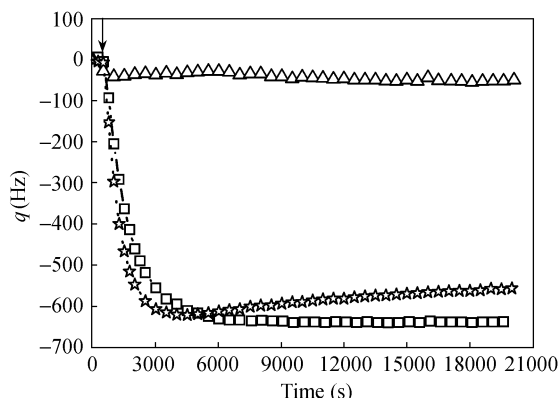


Fig. 10 Frequency shift of adsorbed collagen on PLA surface for various temperatures; 25°C ($\square$); 40°C ($\star$); 50°C ($\triangle$)

3 结论

采用石英晶体微天平研究了胶原在聚乳酸表面的吸附, 测量了不同温度和不同浓度下的胶原的吸附量. 通过测量不同浓度下胶原的吸附量得到吸附等温线, 并用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对其进行了拟合, 分别得到吸附等温线方程为 $q = 1169 \frac{0.99c}{1 + 0.99c}$ 和 $q = 610c^{\frac{1}{3.79}}$. 在本文的实验条件下 Langmuir 模型拟合效果要好于 Freundlich 模型. 采用 Lagergren 拟一阶吸附速率方程和 Lagergren 拟二阶速率方程拟合. 拟二阶速率方程在高浓度下的拟合效果要远远好于低浓度下的, 这表明高浓度条件下蛋白质和聚乳酸表面

的相互作用是胶原的吸附的控速步骤. 在低浓度下拟一阶吸附速率方程的拟合效果更好,说明低浓度下胶原的扩散过程是吸附的控速步骤. 本文也测量了不同温度下胶原的吸附量,结果显示在

10 ~ 40℃ 的范围内胶原的吸附量缓慢降低,在 40 ~ 45℃ 范围则吸附量锐减. 这表明随着温度升高胶原的结构会发生变化,直到完全变性.

REFERENCES

1 Norde W. Colloids and Interfaces in Life Sciences. New York: Marcel Dekker Inc.,2003. 21 ~ 43

2 Zhao Yanchao(赵燕超),Liu Xuebo(刘学波),Ge Junbo(葛均波),Gong Feirong(龚飞荣),Chen Gongyu(陈功雨),Hu Yuanjun(胡源浚),Cheng Shujun(程树军),Chen Jianding(陈建定). Chinese Journal of Biomedical Engineering(中国生物医学工程学报),2008,27(3):438 ~ 442

3 Wang Chunling(王春宁),Gao Runlin(高润霖),Cheng Shujun(程树军),Song Laifeng(宋来凤),Zheng Jingang(郑金刚),Zi Zhenjun(訾振军),Ruan Yingmao(阮英茆),Meng Liang(孟亮). Chinese Journal of Cardiology(中华心血管病杂志),2003,31(7):528 ~ 531

4 Wang Wei(王蔚),Jia Xiaohua(贾小华),Liu Yuan(刘媛),Wang Liang(王亮),Yuan Zhi(袁直). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(2):97 ~ 101

5 Li Xiaohong(李孝红),Yuan Minglong(袁明龙),Xiong Chengdong(熊成东),Deng Xianmo(邓先模). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报),1999,1:24 ~ 32

6 Jiang Tingda(蒋挺大). Collagen and Collagen peptide(胶原与胶原蛋白). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2006. 1 ~ 10

7 Rechendorff K,Hovgaard M B,Foss M,Zhdanov V,Besenbacher F. Langmuir,2006,22(26):10885 ~ 10888

8 Salchert K,Streller U,Pompe T,Herold N,Grimmer M,Werner C. Biomacromolecules,2004,5(4):1340 ~ 1350

9 George P A,Donose B C,Cooper-White J J. Biomaterials,2009,30(13):2449 ~ 2456

10 Liu C Z,Meenan B J. Journal of Bionic Engineering,2008,5(3):204 ~ 214

11 Dupont-Gillain C C,Pamula E,Denis F A,De Cupere V M,Dufrene Y F,Rouxhet P G. Journal of Materials Science,2004,15(4):347 ~ 353

12 Dupont-Gillain C C,Rouxhet P G. Nano Letters,2001,1(5):245 ~ 251

13 Zhu Zeshan(朱则善). Chemistry(化学通报),1991,(9):27 ~ 31

14 Ma Shaoling(马少玲),Lu Zhaowen(陆兆文),Wu Youting(吴有庭),Zhang Zhibing(张志炳). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展),2007,26(8):1080 ~ 1087

15 Liang Z H,Zhou C R,Zeng R. Materials Letters,2009,63:927 ~ 929

16 Kopac T,Bozgeyik K,Yener J. Colloids and Surfaces A:Physicochem,2008,322:19 ~ 28

17 Gurdak E,Rouxhet P G,Dupont-Gillain C C. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces,2006,52(1):76 ~ 88

18 Kadler K E,Holmes D F. Biochemical Journal,1996,316:1 ~ 11

19 Fu Xiancai(傅献彩),Shen Wenxia(沈文霞),Yao Tianyang(姚天扬). Physical Chemistry(物理化学),4thed(第4版). Beijing(北京):Higher Education Press(高等教育出版社),2004. 935 ~ 945

20 Ho Y S. Scientometrics,2004,59(1):171 ~ 177

21 Liu Y. Colloids and Surfaces A:Physicochem,2008,320:275 ~ 278

22 Sun Xiaoli(孙小莉),Zeng Qingxuan(曾庆轩),Feng Changgen(冯长根). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报),2009,25(10):1951 ~ 1957

23 Xu S H,Yamanaka J,Miyata I. Colloid and Polymer Science,2007,285(8):899 ~ 906

24 Xiao Helan(肖和兰),Sun Suqin(孙素琴),Zhou Qun(周群),Pang Xiaofeng(庞小峰),Cai Guoping(蔡国平). Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报),2003,20(2):211 ~ 218

ADSORPTION BEHAVIOR OF COLLAGEN ON THE SPIN-COATED PLA SURFACE

HU Anzhen¹, SHI Jibin¹, RONG Zongming¹, XUE Ping¹, GONG Feirong², CHENG Shujun²⁽¹⁾ School of Chemistry and Molecular Engineering; ⁽²⁾ School of Material Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The adsorption of collagen on spin-coated poly(lactic acid) (PLA) surface was investigated using quartz crystal microbalance (QCM). The effects of concentration (0 ~ 9.25 μg/mL) and temperature (10 ~ 50°C) on adsorption were studied. The results show that: with the increasing concentration of collagen, the adsorption amount and initial adsorption rate on spin-coated PLA surface increases correspondingly. Langmuir model and Freundlich model were applied for data fitting. The isotherm equations $q = 1169 \frac{0.99c}{1 + 0.99c}$ and $q = 610c^{\frac{1}{3.79}}$ were obtained. It is found that Langmuir model described experiments better than the Freundlich model. The kinetic experimental data were correlated with the Lagergren pseudo-first order kinetic model and the Lagergren pseudo-second order kinetic model. It is shown that under low concentrations the Lagergren pseudo-first order kinetic model fits the results better and the Lagergren pseudo-second order kinetic fits the results better under high concentrations. It means that the diffusion process is the rate-controlling step under low concentration and the interaction between collagen and PLA surface is the rate-controlling step under high concentrations. The AFM images show that the collagen adsorbed on PLA surface formed mesh-like structure. The adsorption was significantly influenced by temperature changes in the adsorption buffer, indicating that the collagen is a kind of temperature-sensitive material. The results also indicate that collagen denaturalizes gradually with increasing temperature in the range (10 ~ 40°C). The adsorption quantity drops sharply when the temperature approaches (40 ~ 45°C), 40°C is the denaturizing temperature of collagen under present experimental conditions.

Keywords Adsorption, Quartz crystal microbalance, Collagen, Poly(lactic acid)