

УДК 541.64

ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНО-НАПОЛНИТЕЛИ: ЭФФЕКТ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

З.А. ГРИГОРЯН*

Горисский государственный университет, Горис, Армения

*e-mail: zareh01@rambler.ru

(Поступила в редакцию 11 ноября 2013 г.)

Теоретически рассмотрено фазовое поведение коротких молекул двухцепочечной ДНК, растворенных в полимерной водосодержащей матрице. Показано, что фазовое поведение фрагментов ДНК определяется эффективным притяжением, возникающим за счет поливалентных катионов, растворенных в воде, и осмотическим давлением гибкоцепного полимера.

1. Введение

Создание полимерных материалов с нано-наполнителями в последнее время является чрезвычайно актуальной задачей. Одним из ключевых элементов такого рода материалов является возможность изменения свойств этих материалов под влиянием внешних факторов [1]. Решение этой задачи, в частности, связано с контролем за расположением и/или ориентацией наполнителя в объеме или на поверхности. Интересным представляется подход, когда контролируемая самосборка осуществляется с использованием в качестве шаблона биологических молекул (например, ДНК). Перспективность такого подхода обусловлена малыми размерами ДНК (2 нм в диаметре), контролируемой длиной и, в особенности, возможностью межмолекулярного узнавания при образовании пар оснований.

Использование молекул ДНК в качестве функционального элемента нанокомпозитов исследовалось ранее в [2-5]. Так, в [2] были рассмотрены различные аспекты взаимодействия ДНК с углеродными нанотрубками (УНТ), в [3] – влияние ДНК на растворимость УНТ, а в [5] – самосборка ДНК – липид комплексов.

В данной работе, в основном, рассматривается фазовое поведение коротких фрагментов ДНК, растворенных в полимерной матрице. В частности, рассматривается влияние осмотического давления гибкоцепного полимера на образование ориентационно - упорядоченной фазы двунитевой ДНК. Показано, что асимптотическое давление гибкоцепного полимера вносит существенный вклад в свободную энергию ориентационного упорядочения фрагментов ДНК.

2. Свободная энергия смешения и осмотическое давление гибкоцепного полимера

Основой двойной спирали ДНК является однородный цепочечный сахаро-фосфатный остов, ко всем сахарам которого присоединены боковые группы—нуклеотиды (азотистые основания) четырех сортов: два пиримидиновых—цитозин (Ц) и тимин (Т), и два пуриновых – аденин (А) и гуанин (Г). При образовании двойной спирали ДНК две основные сахаро-фосфатные нити навиты снаружи, ковалентно присоединенные к ним азотистые основания находятся внутри; основания имеют плоскую форму и ориентируются поперек оси спирали. Они образуют комплементарные АТ и ГЦ пары и соединены водородными связями. Подобная структурная организация существенно ограничивает набор доступных конформаций цепей ДНК и делает двойную спираль ДНК достаточно жесткой. Жесткость двунитиевой ДНК характеризуется ее персистентной длиной \tilde{l} , которая оценивается как 50 нм, или 150 пар оснований и которая может быть определена как характерный масштаб, на котором сохраняется ориентация двойной спирали. Короткая молекула двунитиевой ДНК, контурная длина которой $L_r \cong \tilde{l}$ может быть аппроксимирована жестким стержнем.

Рассмотрим смесь N_r молекул двунитиевой ДНК, представленной как стержень длины L_r и диаметра d , а также N_p молекул гибкоцепного полимера контурной длины n_p . На основе теории Онсагера, включающей в себя как взаимодействия исключенного объема, так и ориентационно - зависимые притягивающие взаимодействия, свободная энергия смешения может быть представлена в виде

$$\Delta F_{mix} = F(N_p, N_r) - F_p(N_p) - F_r(N_r), \quad (1)$$

где $F(N_p, N_r)$ – свободная энергия смеси двух типов молекул, $F_p(N_p)$ и $F_r(N_r)$ – свободные энергии чистого полимера и чистой ДНК в изотропной фазе, соответственно. Свободная энергия смеси жестких стержней и полимера была получена в [6] в виде

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{mix}}{Nk_B T} = & \frac{\Phi_p}{n_p} \ln \Phi_p + \frac{\Phi_r}{n_r} \ln \Phi_r + \chi \Phi_p \Phi_r + \\ & + \frac{1}{2} (\chi_a + 5/4) \Phi_r^2 S^2 - \frac{\Phi_r}{n_r} \ln \frac{I_0(\Gamma_0 \Phi_r S)}{2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Третий член в уравнении (2) отвечает за изотропные взаимодействия между гибкоцепным полимером и молекулами ДНК. Последние два члена в выражении (2) представляют собой изменение свободной энергии, вызванное ориентацией молекул ДНК при образовании нематической фазы. Первые два члена в (2) описывают энтропию смешения. Здесь и далее предполагается, что система является несжимаемой:

$$\Phi_p + \Phi_r = 1,$$

где $\phi_p = v_p N_p / V$ есть объемная доля гибкоцепного полимера. Здесь $N = V/a^3$ – полное число вершин решетки, $\chi_a = \pi d^3 \chi_{rr} / 4$, $n_r = L_r / d$ и параметр взаимодействия Флори–Хаггинса [7]

$$\chi = a^3 \left(\frac{2v_{pr}}{v_p v_r} - \frac{v_{pp}}{v_p^2} - \frac{v_{rr}}{v_r^2} \right). \quad (3)$$

Притяжение между молекулами ДНК характеризуется безразмерным параметром $\chi_a = U_a / (k_B T)$, где U_a – ориентационно-зависимое взаимодействие Майера–Заупе между молекулами ДНК, рассматриваемыми как жесткие стержни [8].

Происхождение притяжения, описываемого параметром χ_a , обычно обусловлено дисперсионными взаимодействиями между молекулами нематогена. Однако, в случае коротких фрагментов ДНК, растворенных в полимерном расплаве, притяжение может быть обусловлено и другими факторами. Как известно [9], осмотическое давление нейтрального гибкоцепного полимера является одним из факторов, способствующих образованию конденсированной (гексагонально упакованной) фазы двунитевой ДНК. При этом, свободная энергия ДНК на единицу длины $f = F/L_r$ связана с осмотическим давлением гибкоцепного полимера соотношением

$$\frac{\partial f}{\partial d} = \pi d \sqrt{3},$$

где π – осмотическое давление гибкоцепного полимера, а d – среднее расстояние между «стержнями» ДНК в гексагональной упаковке. Таким образом, даже в отсутствие притягивающих ориентационно-зависимых ДНК–ДНК взаимодействий возможно эффективное притяжение за счет осмотического давления полимерного раствора. Кроме того, противоионы, растворенные в полимерной матрице, будут вносить свой вклад в значения параметров χ_a и χ [10].

Химический потенциал в нематической фазе записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_p(\phi_p, S)}{k_B T} &= \frac{\mu_p - \mu_p^0}{k_B T} = \frac{\partial \Delta F_{mix}}{k_B T \partial N_p} = \ln \phi_p + (1 - n_r / n_p)(1 - \phi_p) + \\ &+ n_p \chi (1 - \phi_p)^2 + \frac{n_p}{2} (\chi_a + 5/4) S^2 (1 - \phi_p)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

для гибкоцепного полимера и

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_r(\phi_p, S)}{k_B T} &= \frac{\mu_r - \mu_r^0}{k_B T} = \frac{\partial \Delta F_{mix}}{k_B T \partial N_r} = \ln(1 - \phi_p) + (1 - n_r / n_p) \phi_p + \\ &+ n_r \chi \phi_p^2 + \frac{n_r}{2} (\chi_a + 5/4) S^2 (1 - \phi_p)^2 - \ln \frac{I_0(\Gamma_0 \phi_r S)}{2} \end{aligned} \quad (7)$$

для молекул ДНК. В изотропной фазе химические потенциалы определяются как $\Delta \mu_r(\phi_p, 0)$ и $\Delta \mu_p(\phi_p, 0)$.

3. Результаты и обсуждение

Фазовый переход из изотропной в нематическую фазу характеризуется уравнениями

$$\Delta\mu_p(\varphi_p, 0) = \Delta\mu_p(\varphi_p, S) \quad (8)$$

и

$$\Delta\mu_r(\varphi_p, 0) = \Delta\mu_r(\varphi_p, S). \quad (9)$$

В работах [6,8] показано, что, если $\Gamma_0 = \frac{L_r}{d} \left(\chi_a + \frac{5}{4} \right)$, то переход фрагментов ДНК из изотропной в жидко кристаллическую фазу определяется условием

$$\frac{1}{\Gamma_0^{NI} \varphi_r} = 4.55. \quad (10)$$

Нематическая фаза будет стабильной при $1/\Gamma_0 < 1/\Gamma_0^{NI}$. Можно показать, что температура перехода T_{IN} между изотропной и нематической фазами определяется уравнением

$$\chi_{IN} = \frac{1}{\alpha} \frac{4.55 - 1.25n_r(1 - \varphi_p)}{n_r(1 - \varphi_p)}, \quad (11)$$

где $\alpha = \chi_a/\chi$ – параметр взаимодействия нематика, который предполагается температурно-независимым, $\chi_{IN} = \chi(T_{IN})$ и $\chi(T)$ – температурно-зависимый параметр Флори–Хаггинса. Взаимодействие ДНК–ДНК предполагается притягивающим. Следовательно, $\chi_a > 0$ и параметры χ и α имеют один и тот же знак. Таким образом, объемная доля полимера φ_p удовлетворяет условию

$$1 - \varphi_p < \frac{4.55}{1.25n_r}. \quad (12)$$

Если $\alpha > 0$, то переход из изотропной фазы в нематическую в смеси ДНК – гибкоцепной полимер должен наблюдаться при положительных значениях параметра Флори–Хаггинса $\chi_{IN} > 0$. Таким образом, если объемная доля ДНК $\varphi_r = 1 - \varphi_p \approx 10^{-3}$ (см. (12)), молекулы ДНК будут ориентироваться в нематической фазе при $\chi_{IN} > 0$ при комнатных температурах. Фазовая диаграмма представлена на рис.1.

Как было показано выше, параметр эффективного притяжения χ_a может зависеть от осмотического давления гибкоцепного полимера. Используемое в настоящей работе приближение среднего поля является адекватным приближением для полимерного расплава, где малы флуктуации плотности полимера. При этом, осмотическое давление гибкоцепного полимера в интересующей нас области $\varphi_p \approx 1$ ведет себя в виде [7]

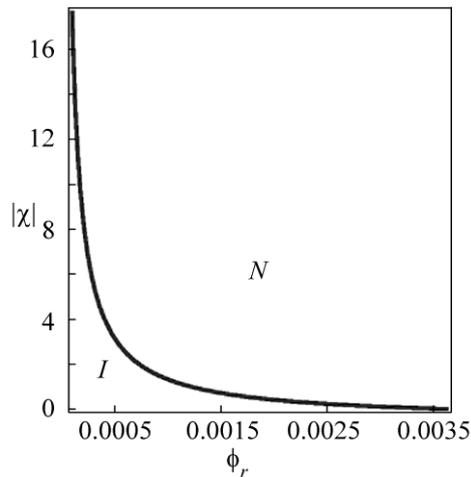


Рис.1. Фазовая диаграмма ДНК, растворенной в матрице гибкоцепного полимера для $n_r = 10^3$.

$$a^3 \frac{\pi}{k_B T} \cong \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_p} \right) \quad (13)$$

и таким образом вносит существенный вклад в энергию ориентационно-зависимого притяжения ДНК–ДНК. В то же время, эффект осмотического давления будет зависеть от среднего расстояния между «стержнями» ДНК в нематической фазе, а значит, от эффектов фазового расслоения между гибкоцепным полимером и жесткими сегментами двунитевой ДНК.

ЛИТЕРАТУРА

1. **M. Moniruzzaman, K.I. Winey.** *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
2. **H. Gao, Y. Kong.** *Ann. Rev. Mater. Res.*, **34**, 123 (2004).
3. **M. Zheng et al.** *Nature Materials*, **2**, 338 (2003).
4. **N.C. Seeman.** *Annu. Rev. Biochem.*, **79**, 65 (2010).
5. **L. Gao, J. Cao, W. Fang.** *J. Phys. Chem. B*, **114**, 7261 (2010).
6. **A. Matsuyama, T. Kato.** *J. Chem. Phys.*, **105**, 1654 (1996).
7. **P.-G. de Gennes.** *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell Univ. Press, 1979.
8. **P.-G. de Gennes, J. Prost.** *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford, Clarendon Press, 1993.
9. **R. Podgornik, H.H. Strey, D.C. Rau, V.A. Parsegian.** *Biophys. Chem.*, **57**, 111 (1995).
10. **A.A. Kornyshev, D.J. Lee, S. Leikin, A. Wynveen.** *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 943 (2007).

ORIENTATIONAL ORDERING IN POLYMER COMPOSITES WITH NANOFILLERS: THE OSMOTIC PRESSURE EFFECT

Z.A. GRIGORYAN

We consider the phase behavior of short double-stranded DNA molecules dissolved in the water-containing polymer matrix. Flexible-chain polymer molecules are assumed to be neutral. The phase behavior of DNA fragments is governed by the effective attraction, occurring due to polyvalent cations dissolved in water, and the osmotic pressure of the flexible polymer.