

УДК 541.64

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В РАСПЛАВЕ ГИБКОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА В ПРИСУТСТВИИ ДВУНИТИЕВОЙ ДНК

З.А. ГРИГОРЯН¹, А.Т. КАРАПЕТЯН^{2*}

¹Горисский государственный университет, Горис, Армения

²Ереванский государственный университет архитектуры и строительства,
Ереван, Армения

*e-mail: akarapetyan@ysuac.am

(Поступила в редакцию 12 марта 2014 г.)

Исследовано поведение смеси коротких фрагментов двунитиевой ДНК и гибкоцепного полимера. Рассмотрена роль двойной спирали ДНК в образовании кристаллической фазы в расплаве гибкоцепного полимера. Показано, что наличие жестких фрагментов ДНК в расплаве приводит к повышению температуры плавления кристалла. Теоретически рассчитан сдвиг температуры плавления идеального кристалла по сравнению с чистым расплавом гибкоцепного полимера.

1. Введение

Кристаллизация полимеров является одним из путей модификации свойств полимерных систем, включая композиционные наноматериалы. Последние находят широкое применение в промышленности, поскольку их свойства могут быть существенно улучшены при помощи незначительного количества наночастиц, таких как углеродные нанотрубки (УНТ), биологические макромолекулы и др. При кристаллизации полимеров лишь части макромолекул входят в кристаллиты, в то время как остальные их части в виде складок, проходных макромолекул и концов цепей составляют аморфную фазу межкуристаллитного слоя [1]. Образующийся аморфно–кристаллический полимер находится в метастабильном состоянии [2], свойства которого управляются кинетическими эффектами [3]. Следует отметить, что температура кристаллизации в полимерах, как правило, существенно ниже, чем температура плавления. Перехождение, необходимое для получения кристаллов полимера в лабораторных условиях, может достигать до 100К.

Как известно, кристаллизация начинается в центрах кристаллизации, сосредоточенных вблизи различного рода неоднородностей и дефектов структуры. Дефектами такого рода могут служить наночастицы в смеси с гибкоцепным полимером. В качестве таких наночастиц могут быть использованы такие жесткоцепные макромолекулы как, например, ДНК. Основой двойной спирали ДНК является однородный цепочечный сахаро–фосфатный остов, ко всем сахарам которого присоединены боковые группы – нуклеотиды (азотистые основания)

четырёх 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 и 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 [4]. Жесткость двунитиевой ДНК характеризуется ее персистентной длиной $\tilde{\ell}$, которая оценивается в 50 нм или 150 пар оснований. Она может быть определена как характерный масштаб, на котором двойная спираль имеет преимущественно вытянутую конформацию [5]. Короткая молекула двунитиевой ДНК с контурной длиной $L_r \cong \tilde{\ell}$ может быть аппроксимирована жестким стержнем.

В представленной работе рассматривается влияние коротких фрагментов ДНК на образование кристаллической фазы в расплаве гибкоцепного полимера. Теоретические расчеты показали, что наличие жестких фрагментов ДНК в расплаве приводит к повышению температуры кристаллизации при образовании кристаллитных структур.

2. Свободная энергия кристаллита

Известно, что в основе процессов кристаллизации лежит нуклеационный механизм, при котором рост кристаллической фазы определяется конкуренцией между выигрышем свободной энергии в объемной части зародыша кристаллической фазы и проигрышем в свободной энергии на его поверхности. В процессе нуклеации кристаллическая фаза спонтанно возникает из полимерного расплава. В силу асимметрии полимерных цепей можно предположить, что полимерный кристаллит имеет цилиндрическую форму и представляет собой пучок вытянутых полимерных цепей. Пусть ℓ – длина субцепи в вытянутой части полимера, что соответствует высоте цилиндрического кристалла. Площадь торца цилиндра оценивается в θa , где θ – число отрезков макромолекул в поперечном сечении кристалла и a – эффективная площадь поперечного сечения полимерной цепи. Тогда свободная энергия кристаллита определяется как [6]

$$\Delta F \cong 2\theta a \sigma_l + \ell \sqrt{\theta a} \sigma_e - \ell \theta a \Delta f + T \sum_{j=1}^m \Delta S_j, \quad (1)$$

где σ_l и σ_e – поверхностные плотности свободной энергии на боковой поверхности и на торце кристаллита, соответственно, Δf – изменение свободной энергии в объеме кристаллита, ΔS_j – изменение энтропии j -го аморфного участка, связанного с кристаллитом. Суммарное изменение энтропии, обусловленное аморфными участками цепей, оценивается как [6]

$$\sum_{j=1}^m \Delta S_j \cong k_B \varepsilon \theta \frac{\ell}{L - \ell}, \quad (2)$$

где L – средняя длина петли, образующейся на торце кристаллита и ε – относительное число петель, связанных с кристаллом. При этом степень кристалличности $\alpha = \ell/L$, наблюдаемое значение которой определяется минимумом свободной энергии.

Если расплав гибкоцепного полимера содержит короткие фрагменты двунитиевой ДНК, то свободная энергия кристаллита изменится при перенесении молекулы ДНК из аморфной части расплава внутрь кристаллита. Как было показано в [7], свободная энергия двойной спирали ДНК в расплаве полимера, в основном, определяется работой, которую надо совершить против осмотического давления полимерного расплава (или раствора), чтобы вытеснить сегменты гибкоцепного полимера из объема, занимаемого жесткоцепной ДНК. В этом случае оценка свободной энергии жесткого фрагмента ДНК в полимерном расплаве имеет вид

$$f_{\text{DNA}} \cong aL_r \pi, \quad (3)$$

где π – осмотическое давление расплава гибкоцепного полимера. Если объемная доля гибкоцепного полимера $\phi_p \approx 1$, то осмотическое давление в расплаве ведет себя как

$$\pi \cong \frac{k_B T}{d^3} \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_p} \right), \quad (4)$$

где d – линейный размер сегмента в гибкоцепном полимере [8]. Для свободной энергии фрагмента ДНК в расплаве с учетом (3) и (4) получим

$$f_{\text{DNA}} \cong \frac{k_B T a L_r}{d^3} \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_p} \right). \quad (5)$$

Следовательно, жесткий фрагмент ДНК в расплаве гибкоцепного полимера обладает достаточно высокой свободной энергией и его нахождение в расплаве термодинамически невыгодно. В то же время свободная энергия фрагмента ДНК в составе кристаллита, в основном, определяется взаимодействиями между жестким фрагментом ДНК и цепями гибкоцепного полимера в вытянутой конформации. Если свободная энергия фрагмента ДНК в кристаллите имеет тот же порядок величины, что и субцепь гибкоцепного полимера в вытянутой конформации, то свободную энергию ДНК в кристаллите можно оценить как

$$f_{\text{DNA}}^C \cong -\ell a \Delta f. \quad (6)$$

Тогда свободная энергия переноса жесткого фрагмента ДНК из полимерного расплава в кристаллит будет равна

$$\Delta f_{\text{DNA}} \cong f_{\text{DNA}}^C - f_{\text{DNA}} < 0. \quad (7)$$

Следовательно, перенос жесткого фрагмента ДНК из расплава гибкоцепного полимера в кристаллит является термодинамически выгодным, и поэтому образование кристаллита в смеси гибкоцепного полимера с жесткими фрагментами ДНК становится выгодным именно вокруг жесткого фрагмента двунитиевой ДНК.

3. Результаты и обсуждение

Как видно из выражения (5), оценка величины свободной энергии фрагментов ДНК в растворе указывает на то, что при низких концентрациях ДНК в расплаве свободная энергия переноса ДНК в кристаллит определяется, в основном, осмотическим давлением расплава и может быть оценена как

$$\Delta f_{\text{DNA}} \cong -\frac{k_B T a L_r}{d^3} \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_p} \right). \quad (8)$$

Предположим, что контурная длина короткой молекулы ДНК $L_r \geq \ell$. Тогда, согласно (1), свободная энергия кристаллита, образованного вокруг фрагмента ДНК длиной L_r , равна

$$\Delta F(\alpha) \cong L\alpha\sqrt{\theta a}\sigma_l + 2\theta a\sigma_e - L\alpha\theta a\Delta f + k_B T \varepsilon \theta \frac{\alpha}{1 - \alpha} - L\alpha \frac{k_B T a}{d^3} \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_p} \right). \quad (9)$$

Полученный результат показывает, что образование кристаллита вокруг ДНК приводит к переопределению объемной части свободной энергии кристаллита:

$$\tilde{\Delta f} = \Delta f + \frac{k_B T}{\theta d^3} \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_p} \right). \quad (10)$$

где $\tilde{\Delta f}$ – эффективная свободная энергия образования кристаллита. Поскольку $\Delta f = \Delta h - T\Delta s$, где Δh – энтальпия кристаллизации из расчета на единицу объема, а Δs – абсолютное значение энтропийных потерь, то переопределение (10) фактически приведет к уменьшению энтропийных потерь таким образом, чтобы эффективные потери энтропии при образовании кристаллита были равны:

$$\Delta \tilde{s} = \Delta s - k_B (\theta d^3)^{-1} \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_p} \right). \quad (11)$$

Такая потеря энтропии в системе приведет к повышению температуры плавления идеального кристалла:

$$T_m = \frac{\Delta h}{\Delta s - k_B (\theta d^3)^{-1} \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_p} \right)}. \quad (12)$$

Поскольку температура плавления идеального кристалла в отсутствие фрагментов ДНК равна $T_m^0 = \Delta h / \Delta s$, то для сдвига обратной температуры плавления образующегося вокруг фрагмента ДНК идеального кристалла $\delta(1/T_m) = 1/T_m - 1/T_m^0$ получим

$$\delta \left(\frac{1}{T_m} \right) = \frac{k_B}{\theta d^3 \Delta h} \ln (1 - \phi_p). \quad (13)$$

Данное выражение верно при высокой объемной доле полимера ϕ_p . Как видно из выражения (13), при заданной объемной доле гибкоцепного полимера сдвиг обратной температуры плавления идеального кристалла определяется числом субцепей θ в торце кристаллита (см. рис.1). Как было отмечено выше, температура кристаллизации, обычно, ниже температуры плавления, и T_m , фактически, является верхней границей для температуры кристаллизации. Следовательно, при прочих равных условиях жесткий фрагмент ДНК в качестве центра нуклеации приведет к повышению температуры кристаллизации гибкоцепного полимера в расплаве.

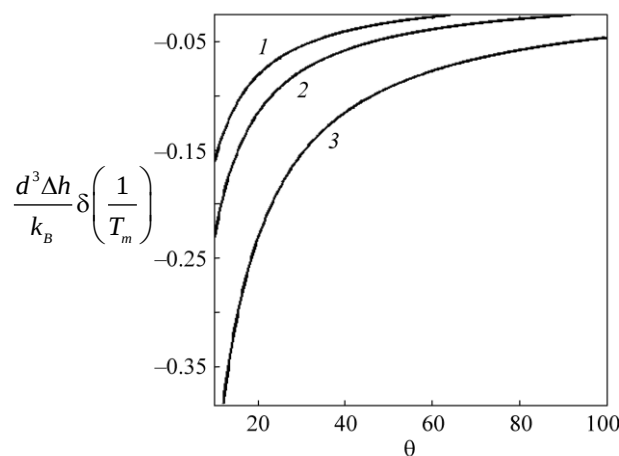


Рис.1. Сдвиг обратной температуры плавления идеального кристалла $\delta(1/T_m)$ в зависимости от числа субцепей θ в торце кристаллита при (1) $\phi_p = 0.9$, (2) $\phi_p = 0.92$ и (3) $\phi_p = 0.95$. Сдвиг показан в приведенных единицах $d^3\Delta h/k_B$.

Полученные теоретические результаты показывают, что использование коротких фрагментов ДНК в качестве примесей в расплаве позволяет контролировать процессы кристаллизации гибкоцепных полимеров и, следовательно, влиять на структуру и свойства полимерных материалов. Данный эффект может быть изучен экспериментально при проведении кристаллизации в смеси гибкоцепного полимера и ДНК.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Л. Манделькern.** Кристаллизация полимеров. Л., Химия, 1996.
2. **P.H. Till.** J. Polym. Sci., **24**, 301 (1957).
3. **D.M. Sadler.** Nature, **326**, 174 (1987).
4. **Ч. Кантор, П. Шиммел.** Биофизическая химия. М., Мир, 1984.
5. **C. Frontali et al.** Biopolymers, **18**, 1353 (1979).
6. **А.М. Машурян, Г.Т. Ованесов, З.А. Григорян, К.А. Гаспарян.** Изв. НАН Армении, Физика, **32**, 316 (1997).
7. **R. de Vries.** Biophys. J., **80**, 1186 (2001).
8. **P.-G. de Gennes.** Scaling Concepts in Polymer Physics. Cornell Univ. Press, 1979.

ԵՐԿՇՂԹԱ ԴՆԹ-Ի ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՀԱԼՈՒՅԹՈՒՄ
ՃԿՈՒՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅՈՒՄԸ

Զ.Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա.Տ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երկշղթա ԴՆԹ-ի կարճ ֆրագմենտների խառնուրդի և ճկուն պոլիմերի վարքը: Ճկուն պոլիմերի հալույթում դիտարկված է երկշղթա ԴՆԹ-ի դերը բյուրեղական փուլի ձևավորման մեջ: Ցույց է տրված, որ հալույթում ԴՆԹ-ի կոշտ ֆրագմենտների առկայությունը հանգեցնում է բյուրեղի հալման ջերմաստիճանի բարձրացմանը: Տեսականորեն հաշվարկված է իդեալական բյուրեղի հալման ջերմաստիճանի շեղումը ճկուն պոլիմերի մաքուր հալույթի համեմատ:

CRYSTALLIZATION OF A FLEXIBLE POLYMER IN MELT
IN THE PRESENCE OF DOUBLE-STRANDED DNA

Z.A. GRIGORYAN, A.T. KARAPETYAN

The behavior of a mixture of short fragments of double-stranded DNA and a flexible polymer is studied. The role of the DNA double helix in the formation of the crystalline phase in the flexible polymers melt is considered. It is shown that the presence of DNA rigid fragments in melt results in increase in the melting temperature. A shift of the melting temperature of a perfect crystal as compared to the pure polymer melt is calculated.