

УДК 541.64

А. Г. Погосян, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (МНОЦ НАН РА, г. Ереван, Армения); **Л. Г. Арсенян**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (МНОЦ НАН РА, г. Ереван, Армения);
П. К. Акопян, кандидат биологических наук, научный сотрудник (МНОЦ НАН РА, г. Ереван, Армения); **В. С. Вихренко**, доктор физико-математических наук, профессор (БГТУ); **Я. Г. Грода**, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой теоретической механики (БГТУ)

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЫ ПОЛИВИНИЛСПИРТА*

Рассмотрены результаты моделирования методом молекулярной динамики поведения полимера поливинилспирта в водном растворе, отвечающие биологическому времени в 30 нс. Установлена глобулярная структура изучаемого полимера. Выбраны параметры, определяющие относительные положения мономерных звеньев, и исследованы статические корреляции между ними. Показано, что плоскости отдельных мономеров ориентированы друг относительно друга случайным образом, тогда как угол между ближайшими углеродными связями является практически постоянным.

The results of the molecular dynamics simulation of PVA polymer in water solution for biological time of 30 ns are considered. The globular structure of the polymer under study is determined. The parameters that determine relative position of monomers are selected. The static correlations between these parameters are investigated. It is show that the planes of separate monomers are chaotically distributed, while the angles between the nearest carbon bonds are approximately constant.

Введение. Полимеры – химические соединения с высокой молекулярной массой, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Синтетические и природные полимеры предоставляют уникальную возможность для создания новых лекарственных препаратов, а также широко применяются в различных областях науки и промышленности [1]. Поливиниловый спирт, или поливинилспирт (ПВС), – искусственный, водорастворимый, термопластичный полимер. Синтез ПВС осуществляется реакцией щелочно-кислотного гидролиза или алкоголиза сложных поливиниловых эфиров. Основным сырьем для получения ПВС служит поливинилацетат (ПВА). Данный полимер широко используется во многих промышленных отраслях (химическая и пищевая промышленность, микробиология) [2] и часто применяется в качестве стабилизатора эмульсии при полимеризации. Он также используется в медицине, в частности в качестве лубриканта при изготовлении глазных капель и растворов для контактных линз и в качестве эмболизирующего агента при нехирургическом лечении онкологических заболеваний.

Учитывая интерес к полимеру ПВС с научной и промышленной точек зрения, большую важность приобретает исследование динамического поведения данного полимера и его конформационных изменений с течением времени. Результаты физического эксперимента позволяют предполагать, что молекула ПВС в вод-

ном растворе имеет глобулярную структуру [3]. В то же время следует отметить, что физический эксперимент не предоставляет возможности получения полной детальной конформационной картины системы, позволяя сделать лишь общие предположения о ее макроструктуре. Методы же компьютерного моделирования, в частности молекулярной динамики, дают возможность на атомарном уровне рассмотреть конформационную структуру системы, особенности ее динамики как визуально, так и при помощи анализа различных характеристических макро- и микропараметров.

В настоящей работе приводятся результаты анализа данных молекулярно-динамического моделирования, позволяющие оценить некоторые конформационные особенности макромолекулы поливинилспирта.

Модель полимера и процедура ее молекулярно-динамического моделирования. Для моделирования молекулы ПВС методом молекулярной динамики (МД) была построена модель системы ПВС – вода. Построение модели проводилось в несколько этапов. На первом этапе на основе общеизвестных кристаллографических параметров (длины валентных связей, величины валентных и торсионных углов и т. д.) были построены модели мономеров ПВС. Парциальные заряды атомов были определены с помощью сервера DUNDEE PRODRG. На втором этапе методом репликации мономеров был построен полимер ПВС, состоящий из 1024 мо-

* Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X11APM-002) и Государственного комитета по науке Министерства образования и науки Армении.

номерных звеньев с общей молекулярной массой около 45 000 г/моль. На рис. 1 представлено мономерное звено моделируемой системы.

Для успешного проведения МД-исследования на очередном этапе были построены силовые поля полимеров в рамках программного пакета GROMACS [4], с помощью которого должна быть проведена параллельная МД-симуляция исследуемых систем на многопроцессорном высокопроизводительном компьютерном кластере.

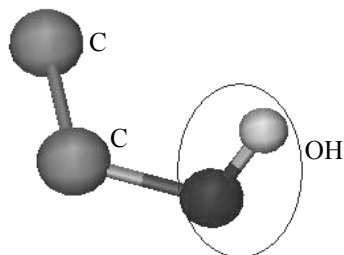


Рис. 1. Мономерное звено полимера ПВС

С целью получения начальных конформаций полимера была проведена минимизация энергии с использованием алгоритма градиентного или наискорейшего спуска. Полученные в результате минимизации модели конформационной структуры полимера были внедрены в водную среду, состоящую из 10 000 молекул воды. Этот процесс был реализован с помощью специального программного модуля genbox пакета GROMACS. В итоге была получена представленная на рис. 2, а модель системы ПВС – вода с соотношением концентраций $C_{\text{ПВС}} : C_{\text{вода}} = 1 : 4$.

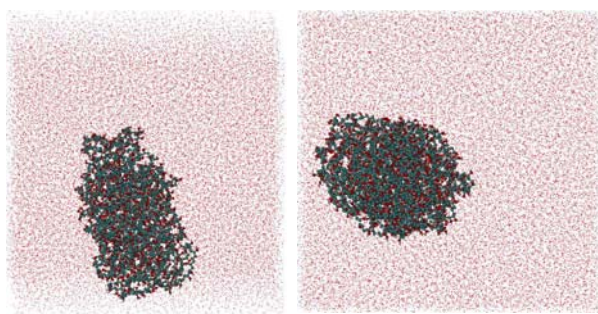


Рис. 2. Структура компьютерной модели ПВС в водном растворе: а – при $t = 0$ нс; б – $t = 30$ нс

МД-моделирование, длительность которого соответствует 30 нс биологического времени, было проведено для условий комнатной температуры ($T = 300$ К) и давления в одну атмосферу. Результаты эволюции пространственных конформаций исследуемой системы на конец процесса моделирования показаны на рис. 2, б.

Анализ динамики поведения макромолекулы однозначно свидетельствует о ее компактизации.

Статические корреляции в молекуле ПВС.

Для изучения статических корреляций в рассматриваемой макромолекуле на основе данных о положении каждого ее атома была предложена процедура конструирования ортонормированного базиса, связанного с каждым номером (рис. 3). Орт \mathbf{k} определялся направлением связи между атомами углерода в мономере. Орт \mathbf{j} выбирался в плоскости связей углерод – углерод и углерод – кислород, а орт \mathbf{i} определялся векторным произведением $\mathbf{i} = \mathbf{j} \times \mathbf{k}$.

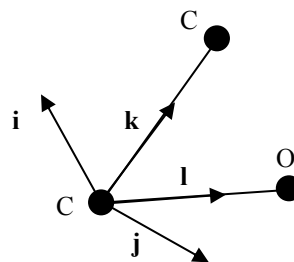


Рис. 3. Схема построения ортонормированного базиса в мономере

Введение такого базиса позволило проследить за изменением взаимного положения мономерных звеньев цепи. В частности, определяя угол θ как угол между ортом \mathbf{k} первого мономерного звена и ортом \mathbf{k}' другого мономера и вычисляя его косинус

$$\cos \theta = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}', \quad (1)$$

после усреднения для 200 мономерных звеньев получаем представленные на рис. 4 результаты для среднего значения косинуса угла θ .

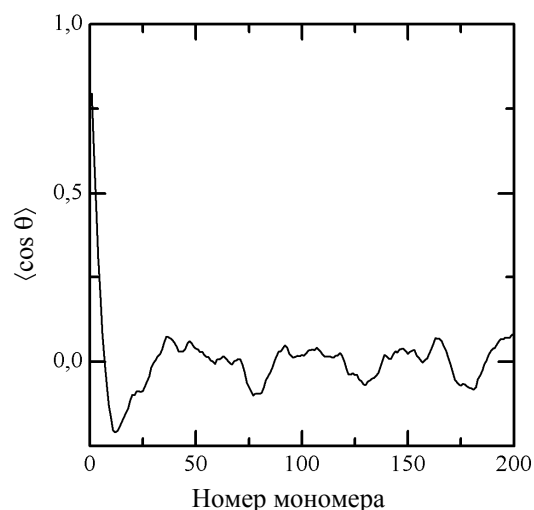


Рис. 4. Зависимость среднего значения косинуса угла θ от номера мономера

Ярко выраженный периодический характер данной зависимости обусловлен глобулярной структурой исследуемого полимера. Период

зависимости приближенно равен 50 мономерным звеньям.

В свою очередь, представленное на рис. 5 аналогичное рассмотрение угла φ , определяемого как

$$\cos \varphi = \frac{(\mathbf{j}' \times \mathbf{k}') \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{k}')}{\sin \theta} \quad (2)$$

и задающего взаимный поворот плоскостей мономерных звеньев относительно углеродной связи, показало, что этот угол изменяется случайным образом. Это свидетельствует о высокой относительной подвижности мономерных звеньев, которые практически свободно вращаются вокруг связей, соединяющих отдельные мономеры.

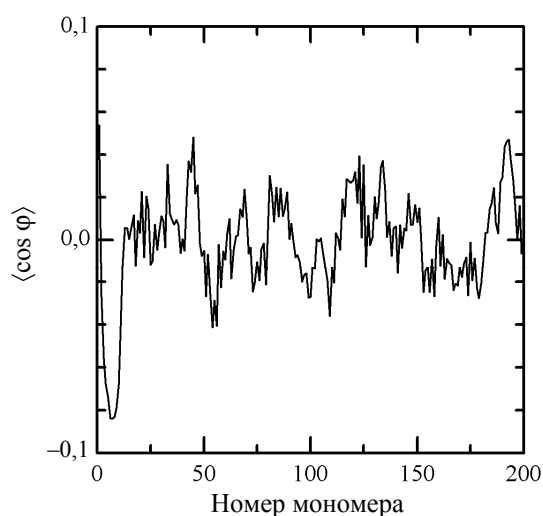


Рис. 5. Зависимость среднего значения косинуса угла φ от номера мономера

В качестве еще одного параметра может быть рассмотрен угол α – угол между ближайшими углеродными связями в полимере. Зависимость данного угла от номера мономера при движении вдоль полимера представлена на рис. 6.

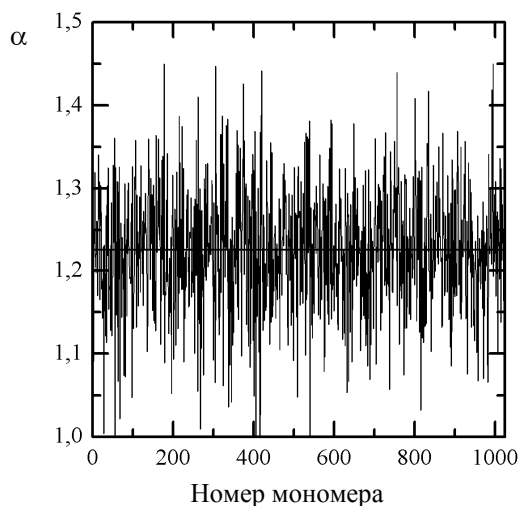


Рис. 6. Зависимость угла α от номера мономера

Анализ этой зависимости однозначно свидетельствует о том, что данный угол остается практически постоянным вдоль полимерной цепи и равным приблизительно 70° .

Заключение. Подводя итог, можно сделать ряд выводов о геометрических особенностях исследуемой макромолекулы. Во-первых, с достаточной степенью достоверности можно утверждать, что в своем равновесном состоянии молекула ПВХ имеет глобулярную структуру. Во-вторых, плоскости отдельных мономеров ориентированы друг относительно друга хаотическим образом, тогда как угол между углеродной связью и связью между мономерами является практически постоянным (рис. 7).

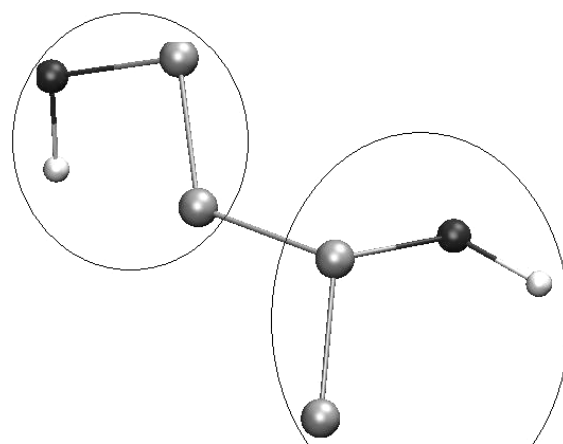


Рис. 7. Два мономерных звена полимера ПВХ

В дальнейших исследованиях предполагается рассмотреть наряду со статическим динамические корреляции, т. е. проследить за изменением выбранных параметров с течением времени.

Литература

1. Stevens, M. P. Polymer Chemistry: An introduction / M. P. Stevens. – Oxford: Oxford University Press, 1990. – 326 p.
2. Chiellini, E. Polymers in Medicine: Biomedical and Pharmaceutical Applications / E. Chiellini, R. M. Ottenbrite. – USA: CRC Press, 1992. – 272 p.
3. Рентгенографическое и реологическое исследование смешанных агрегатов, состоящих из поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров / А. А. Шагинян [и др.] // Изв. АН Арм. ССР. Физика. – 1980. – Т. 15, вып. 1. – С. 55–58.
4. GROMACS Groningen Machine for Chemical Simulations. User manual. Version 4.5.4 / В. Hess [et al.]. – Nijenborgh: University of Groningen, 2011. – 372 p.

Поступила 01.03.2012