

乙烯在不同结构 PE/分子筛膜中的吸附蒙特卡洛模拟

黄秀玲¹, 陆宏建¹, 张晓¹, 黄崇杏²

(1. 上海大学, 上海 200072; 2. 广西大学, 南宁 530004)

摘要: **目的** 利用蒙特卡洛法模拟分析基体 PE 的结构变化对其吸附乙烯的影响, 从微观角度展现新型活性包装材料 PE/分子筛膜对乙烯的吸收过程, 揭示微观吸收机理。 **方法** 通过 Materials Studio 软件分别构建不同聚合度和分子链数目的 PE/分子筛高分子模型, 采用蒙特卡洛法模拟 PE/分子筛体系对乙烯的吸附过程, 并绘制吸附等温线来分析吸附效果。 **结果** PE/分子筛体系对乙烯的吸附量随聚合度的增加而减小, 随分子链数目的增加而增加; 达到吸附平衡后, 吸附量在一定范围内存在明显的波动。 **结论** 基体结构对活性包装材料 PE/分子筛膜的吸收效果有较大的影响。在相同条件下, 以低聚合度和多分子链数目结构形成的 PE/分子筛包装体系更有利于对乙烯的吸附, 且该吸附平衡是一个吸附与脱吸同时发生的动态平衡。

关键词: 吸附模拟; 活性包装; 蒙特卡洛模拟

中图分类号: O647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)19-0043-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.19.008

Monte-Carlo Simulation of Adsorption of Ethylene in PE/Molecular Sieve Film with Different Structures

HUANG Xiu-ling¹, LU Hong-jian¹, ZHANG Xiao¹, HUANG Chong-xing²

(1. Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The work aims to simulate and analyze the effect of the structure changes of substrate PE on the adsorption of ethylene by Monte-Carlo method and to show the adsorption process of ethylene by the new active packaging material PE/molecular sieve membrane from the microscopic angle, so as to reveal the mechanism of the microscopic absorption. Material Studio software was applied to build PE/molecular sieve polymer model with different polymerization degrees and different molecular chain quantities. The adsorption process of ethylene by PE/molecular sieve system was simulated by Monte-Carlo method and the adsorption isotherm was drawn to analyze the absorption effect. The results showed that the adsorption capacity of ethylene from PE/molecular sieve system decreased with the increase of polymerization degree, and increased with the increase of molecular chain quantities. Also, the adsorption capacity significantly fluctuated in a certain range after reaching the adsorption equilibrium. Different substrate structures have a great impact on the adsorption effect of active packaging material PE/molecular sieve membrane. Under the same conditions, PE/molecular sieve packaging system with low polymerization degrees and large molecular chain quantities is more beneficial to the adsorption of ethylene. Also, the adsorption equilibrium is a dynamic equilibrium where adsorption and desorption occur at the same time.

KEY WORDS: adsorption simulation; active package; Monte-Carlo simulation

随着食品加工、运输等环节的大规模发展, 电商销售模式逐渐成为人们不可缺少的消费方式, 食品流通到世界各地。与此同时, 对食品安全与健康的重视

程度也被人们提升到了空前的高度。人们普遍希望在食品加工中尽量减少化学添加剂的使用, 传统的惰性包装已无法满足人们对食品保鲜包装的需求^[1-2], 这

收稿日期: 2018-05-11

基金项目: 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金 (KF201707)

作者简介: 黄秀玲 (1978—), 女, 上海大学副教授, 主要研究方向为食品保鲜技术、包装技术。

对食品保鲜包装技术发起了新的挑战,在这样的背景下活性包装技术应运而生。

欧盟最早于21世纪初提出“活性包装”这一概念,是指通过向包装材料中添加活性物质,使包装材料本身能够改善其内部气体环境,从而起到延长食品的储藏周期和保留食品风味的一种新型功能性包装技术。根据机理不同,活性包装主要可分为缓释型与吸收型,目前吸收型活性包装发展暂时落后于缓释型,但随着新材料工艺的飞速发展,吸收型活性包装技术得到了广阔的发展空间^[3-6]。日本NAIC公司研制出了亚铁盐涂层和抗坏血酸(维生素C)涂层,这些涂层可以消除海鲜类产品在腐败过程中散发出的臭味^[7]。JOHANSSON等^[8]将木质素磺酸盐和漆酶作为添加剂加入乳胶、淀粉基里或涂在铝箔、纸板中形成吸氧纸板复合材料。目前的研究主要侧重于吸附剂与吸附质相互作用的实验研究,缺乏对基体材料和吸附机理的深入研究^[9-16],其中,国内外大量的针对活性包装的实验成果都为文中采用活性包装技术吸收果蔬包装内乙烯的研究打下了基础。

文中选择以PE为基体、分子筛为添加剂的保鲜薄膜材料,将其应用于包装香蕉等呼吸跃变型果蔬的包装,旨在吸收包装内的催熟剂乙烯,借助蒙特卡罗模拟的研究方法,从微观角度揭示乙烯在由不同基体结构组成的PE/分子筛薄膜中的吸附过程,为实际的生产与应用提供参考。

1 模型构建及优化

PE/分子筛保鲜薄膜的微观结构应该是由若干个分子筛晶胞单元构成的分子筛簇均匀地分布在PE聚

合物中,而构成每一个分子筛簇中晶胞单元的个数由粉碎研磨工艺决定^[17]。由于分子筛的每一个单晶胞都含有庞大数量的原子,且分子筛添加剂质量分数一般仅5%~15%,如果遵循浓度要求,则需要在体系中添加含有更庞大数量原子的PE聚合物,最终会导致整个模拟体系过于庞大,计算量超过Materials Studio软件的运算能力范围,因此,模拟的原子总个数一般限制在 $10^2 \sim 10^4$ 个。综合考虑浓度和计算量等因素,模拟时选择添加单晶胞LTA型分子筛到PE聚合物中。

Materials Studio中PE/分子筛体系对乙烯吸附过程的模拟流程见图1,首先执行Homopolymer任务,构建PE重复单元初始模型,并设置不同的聚合度,连接方式为首尾连接,转矩为随机转动,从而形成无规立构PE高分子链模型(见图2)。接着分别在Geometry Optimization任务中对分子筛模型和PE高分子链模型进行构型优化,选用COMPASS力场,电荷设置采用Use current,静电作用采用Ewald加和方法,范德华作用采用Atom based加和方法,静电作用Ewald精度为0.000418 kJ/mol,缓冲宽度为0.05 nm,截断半径为1.05 nm。然后在Amorphous Cell Construction任务中添加不同数目的PE高分子链和1个LTA型单晶胞分子筛(见图3),位置随机,该无定型元胞与周围每个元胞镜像相连,从而形成三维无限延伸的空间结构。在执行完Anneal退火任务处理后,最后对各组PE/分子筛体系模型进行Sorption模块下的Adsorption isotherm任务,导入已构型优化后的乙烯小分子模型进行吸附模拟,并计算吸附等温线,温度为298 K。

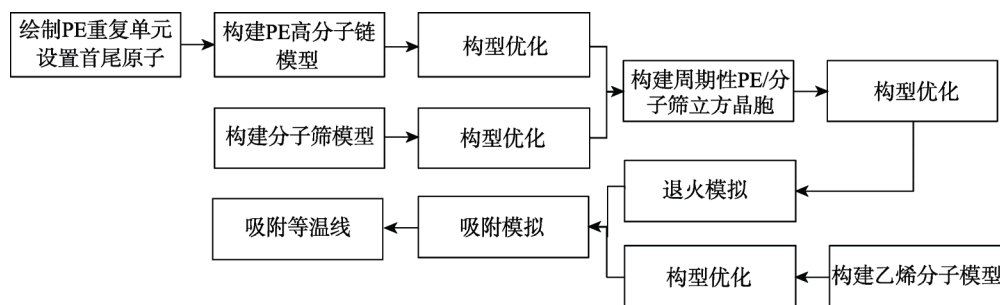


图1 PE/分子筛体系对乙烯吸附模拟流程

Fig.1 Simulation process of adsorbing ethylene in PE/molecular system

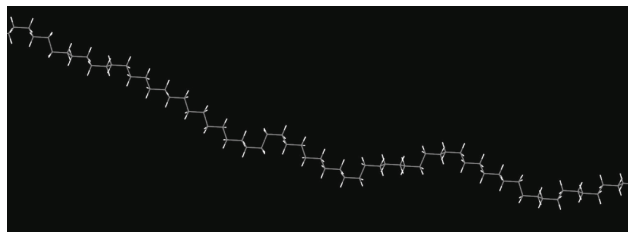


图2 PE 高分子链模型
Fig.2 PE polymer chain model



图3 LTA 型单晶胞分子筛
Fig.3 LTA type unit cell molecular sieve

2 结果与分析

分别对由不同聚合度 (n) 与分子链长度 (L) 构成的 PE/分子筛体系进行构型优化后发现, 温度与能量均在一定范围内规律性变化, 这表明各组体系已达到平衡状态。接着添加乙烯小分子进行吸附模拟运算并绘制吸附等温线, 分析并评价吸附效果与 PE 基体结构间的关系。

2.1 不同 PE 聚合度条件下的模拟

聚合度是衡量聚合物分子大小的重要指标, 模拟选用聚合度分别为 320, 480 和 640 的 3 组 PE/分子筛体系, 其相关参数见表 1, 其中分子筛浓度是指 PE/分子筛薄膜材料中添加剂分子筛的质量分数。

表 1 不同聚合度条件下 PE/分子筛体系浓度
Tab.1 Concentration of polyethylene/molecular sieve system on different polymerization degree conditions

聚合度 (n)	基体 PE		添加剂分子筛		分子筛浓 度/%
	分子式	分子量	分子式	分子量	
320	(C ₂ H ₄) ₃₂₀	8960	Si ₂₄ O ₄₈	1440	13.85
480	(C ₂ H ₄) ₄₈₀	13440	Si ₂₄ O ₄₈	1440	9.68
640	(C ₂ H ₄) ₆₄₀	17920	Si ₂₄ O ₄₈	1440	7.44

优化后的结构模型见图 4, 绘制的吸附等温线见图 5 ($T=298\text{ K}$), 从吸附机理及效果对其进行分析。吸附等温线是在恒定温度条件下直观反映吸附量与压力之间的关系曲线, 也是吸附现象以及材料表面性质研究的重要依据, 其横坐标为压力, 纵坐标为吸附量。由于 Sorption 模块是基于巨正则系综蒙特卡洛法进行计算的, 软件模拟所得平均吸附量 (Average loading) 的单位是 cell, 也可以表示为 N/u.c 或 molecules/u.c。平均吸附量的国际单位是 mmol/g, 计算得到 LTA 型分子筛体系模型的换算比例为 $1\text{ N/u.c}=0.78\text{ mmol/g}$ 。

相同温度下乙烯在 LTA 型分子筛中的吸附等温线见图 6, 该曲线在低压区时就迅速达到饱和临界点, 且吸附量迅速上升, 而压力一旦超过饱和临界点时, 吸附量仍保持原饱和吸附平衡状态, 属于典型的 Langmuir 等温线 (I 型等温线), 吸附过程可以看作是一个在微孔条件下发生的朗格缪单层可逆吸附过程^[18]。与只考虑分子筛条件下的图像不同, PE/分子筛体系的吸附等温线 (见图 5) 不再符合 Langmuir 型等温线的特征, 反而出现了些许 S 型吸附等温线 (II 型吸附等温线) 的特征。曲线不再有明显拐点, 压力区间也没有明显的饱和吸附临界点, 平均吸附量随着压力的增大逐渐递增而非突增。这可能是因为基体 PE 的加入减缓了分子筛对乙烯的吸附速率, 乙烯小分子的运动在一定程度上受到了高分子链的阻挡, 此吸收过程属于缓慢吸收。此外, 图像还反映了在达到饱和吸附后, 吸附量在一定范围内存在明显的波动, 这就证明轻微的脱吸现象确实存在, 该吸附平衡是一个吸附与脱吸同时发生的动态平衡。

比较不同聚合度条件下的 3 条吸附等温线 (见图 5) 可知, 吸附量随聚合度的增加而降低。这可能是因为聚合度的增加导致高分子链间相互缠绕加剧且分子间作用力增大, 从而对乙烯小分子的运动阻碍程度增加。此外, 在达到饱和吸附之后, 高聚合度所对应的曲线的平均吸附量波动更明显, 发生脱吸的概率也就更大。综上, 以低聚合度 PE 为基体的 PE/分子筛包装体系更有利于对乙烯的吸附。

2.2 不同 PE 分子链数目条件下的模拟

在明确了聚合度变化会对吸附效果产生影响的前提下, 研究分子链数目对乙烯吸附效果的影响时, 需要保持 PE 高分子的聚合度不变, 故选择分子链长为 480 的模型 1 条、240 的模型 2 条和 120 的模型 4 条等 3 组模型进行对比研究。此时 3 组模型的分子量相同, 均为 13 440, 形成的 PE 分子筛体系的分子筛浓度均为 9.68%, 具体参数可见表 2。

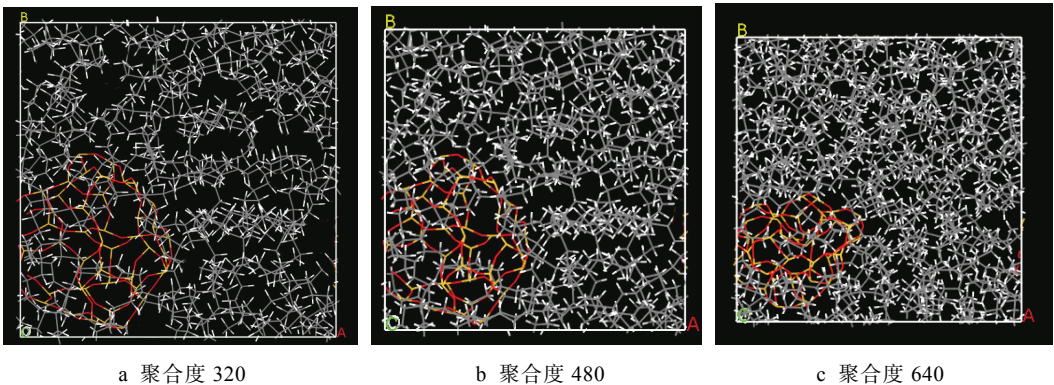


图 4 不同聚合度的 PE/分子筛体系优化后的结构模型
Fig.4 Structure model for the optimized PE/molecular sieve system with different degrees of polymerization

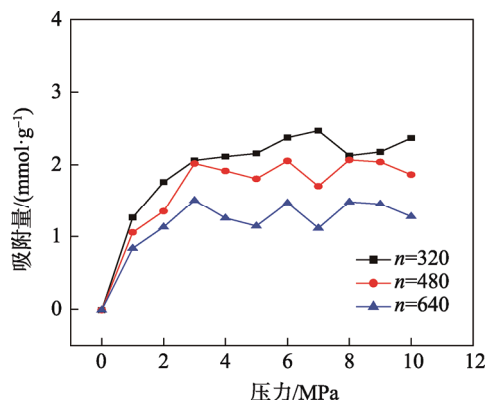


图5 乙烯在不同聚合度 PE/分子筛体系中的吸附等温线
Fig.5 Adsorption isotherms of ethylene in PE/molecular sieve system with different degrees of polymerization

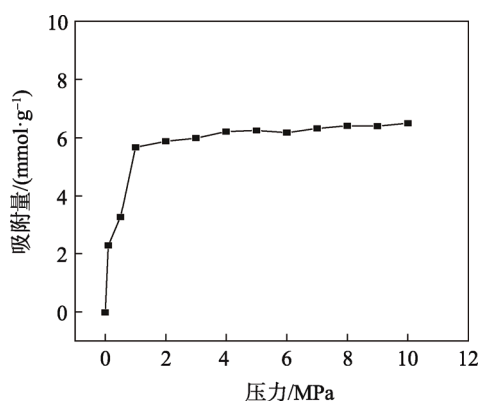


图6 乙烯在 LTA 型分子筛中的吸附等温线
Fig.6 Adsorption isotherms of ethylene in LTA type molecular sieve

表2 不同分子链条件下 PE 模型参数
Tab.2 Parameter of PE model under the condition of different molecular chains

分子链长 L	分子式	分子链数目	分子量	分子筛浓度/%
480	$(C_2H_4)_{480}$	1	13 440	9.68
240	$(C_2H_4)_{240}$	2	13 440	9.68
120	$(C_2H_4)_{120}$	4	13 440	9.68

不同分子链数目条件下的 PE/分子筛体系的吸附等温线见图 7 ($T=298\text{ K}$)，在聚合度保持不变的条件下，分子链数目越多，PE/分子筛对乙烯的平均吸附量越大。出现该结果的原因可能是：聚合度相同，分子链数目越多则分子链长度越短，一方面，聚合物的长分子链运动性低于短链分子，空间内的分子链间相互缠绕加剧，更大程度地阻碍了乙烯小分子的运动；另一方面，由长链构成的高分子聚合物空间排列相对规整且紧密，缩小了留给乙烯分子的运动路径与范围，所以，由多条分子链短链结构形成的 PE/分子筛体系更有利于乙烯的吸附。

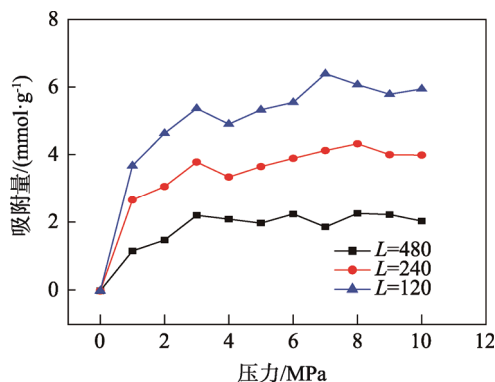


图7 乙烯在不同分子链数目的 PE/分子筛体系中的吸附等温线
Fig.7 Adsorption isotherms of ethylene in PE/molecular sieve system with different molecular chain quantities

3 结语

文中主要通过蒙特卡洛法模拟的方法研究了在 PE/分子筛体系中基体 PE 的结构变化对乙烯吸附效果的影响，模拟了由不同聚合度、分子链数目的聚合物构成的 PE/分子筛体系对乙烯的吸附过程，通过绘制并分析吸附等温线的方法评价吸附效果，从微观角度揭示了乙烯在 PE/分子筛薄膜中的吸附过程，为实际的生产与应用提供了参考。主要得到以下结论。

1) 基体 PE 减缓了分子筛对乙烯的吸附速率，一定程度上阻挡了乙烯的运动，属缓吸收过程。此外，在 PE/分子筛体系中轻微的脱吸现象确实存在，该吸附平衡是吸附与脱吸同时发生的动态平衡。

2) 在不同 PE 聚合度条件下，PE/分子筛体系对乙烯的吸附效果随聚合度的增加而减弱，以低聚合度结构形成的 PE/分子筛包装体系更有利于乙烯的吸附。

3) 在不同 PE 分子链数目条件下，PE/分子筛体系对乙烯的吸附效果随分子链数目的增大而增强，以多分子链数目结构形成的 PE/分子筛包装体系更有利于乙烯的吸附。

参考文献:

- [1] 葛良忠彦, 陈昌杰. 阻隔性包装材料的动向(下)[J]. 塑料包装, 2012, 22(4): 46—50.
GE Liang-zhong-yan, CHEN Chang-jie. Trend of Barrier Packing Materials (Part 2)[J]. Plastic Packaging, 2012, 22(4): 46—50.
- [2] 李毕忠, 李泽国, 阳文, 等. 食品活性包装用抗菌材料技术进展[J]. 中国塑料, 2012, 26(3): 10—16.
LI Bi-zhong, Li Ze-guo, YANG Wen, et al. Advances in Antibacterial Materials for Active Food Packaging[J]. Chinese Plastics, 2012, 26(3): 10—16.
- [3] FU Y B, XU W C, FU L, et al. Preparation of an Active

- Packaging Material and Its Application on Strawberry Preservation[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1120/1121: 643—647.
- [4] VERMEIREN L, DEVLIEGHERE F, BEEST M V, et al. Developments in the Active Packaging of Foods[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2004, 10(3): 77—86.
- [5] YE J J, LI J R, HAN X X, et al. Effects of Active Modified Atmosphere Packaging on Postharvest Quality of Shiitake Mushrooms (*Lentinula Edodes*) Stored at Cold Storage[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2012, 11(3): 474—482.
- [6] CORRADINI C, ALFIERI I, CAVAZZA A, et al. Antimicrobial Films Containing Lysozyme for Active Packaging Obtained by Sol-gel Technique[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 119(3): 580—587.
- [7] LÓPEZ-DE-DICASTILLO C, JORDÁ M, CATALÁ R, et al. Development of Active Polyvinyl Alcohol/ β -cyclodextrin Composites to Scavenge Undesirable Food Components[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2011, 59(20): 26—33.
- [8] JOHANSSON K, WINESTRAND S, JOHANSSON C, et al. Oxygen-scavenging Coatings and Films Based on Lignosulfonates and Laccase[J]. *Journal of Biotechnology*, 2012, 161(1): 14—18.
- [9] 张强, 刘艳, 顾华, 等. 高效液相色谱法测定塑料食品包装材料中 8 种苯并三唑类紫外吸收剂[J]. *分析实验室*, 2017, 36(3): 358—362.
- ZHANG Qiang, LIU Yan, GU Hua, et al. Efficient Liquid Chromatography in Determination on 8 Kind of Benzotriazole UV Absorber in Plastic Food Packaging Materials[J]. *Analysis Laboratory*, 2017, 36(3): 358—362.
- [10] 胡花丽, 叶小平, 李鹏霞, 等. 乙烯和 CO_2 气体吸收剂对采后小包装丰水梨货架期品质的影响[J]. *江苏农业学报*, 2017, 33(1): 191—196.
- HU Hua-li, YE Xiao-ping, LI Peng-xia, et al. Effects of Ethylene and CO_2 Gas Absorbent on Quality of Pear during Shelf-life after Using Small Package[J]. *Journal of Agricultural Sciences in Jiangsu*, 2017, 33(1): 191—196.
- [11] 王亮, 赵迎丽, 冯志宏, 等. 薄膜包装结合乙烯吸收剂对山楂果实生理和果肉褐变的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(22): 325—329.
- WANG Liang, ZHAO Ying-li, FENG Zhi-hong, et al. Effect of Film Packaging Combined with Ethylene Absorbent on Postharvest Physiology and Browning of Hawthorns[J]. *Journal of Food Science*, 2014, 35(22): 325—329.
- [12] 海金萍, 何松星. 聚乙烯袋包装结合乙烯吸收剂低温保鲜荔枝[J]. *食品科技*, 2013, 38(3): 45—49.
- HAI Jin-ping, HE Song-xing. Fresh-keeping on Litchi by Polyethylene Bags and Ethylene Absorbent at Low-temperature[J]. *Food Science and Technology*, 2013, 38(3): 45—49.
- [13] 刚成诚, 李建龙, 王亦佳, 等. 自发气调包装和乙烯吸收剂对水蜜桃贮藏品质的影响[J]. *江苏农业科学*, 2012, 40(3): 229—232.
- GANG Cheng-cheng, LI Jian-long, WANG Yi-jia, et al. Effect of Modified Atmosphere Packaging and Ethylene Absorbent on Quality of Peach during Storage[J]. *Jiangsu Agricultural Science*, 2012, 40(3): 229—232.
- [14] 孟成民, 徐步前. 自发气调包装及乙烯吸收剂对樱桃番茄贮藏品质的影响[J]. *保鲜与加工*, 2005, 5(1): 31—33.
- MENG Cheng-min, XU Bu-qian. Effect of Modified Atmosphere Packaging and Ethylene Absorbent on Quality of Minitomato during Storage[J]. *Storage and Process*, 2005, 5(1): 31—33.
- [15] ONGARO F, BARBIERI E, PUGNO N M. The In-plane Elastic Properties of Hierarchical Composite Cellular Materials: Synergy of Hierarchy, Material Heterogeneity and Cell Topologies at Different Levels[J]. *Mechanics of Materials*, 2016, 103: 135—147.
- [16] YANG J, WANG S, DING Y, et al. Crashworthiness of Graded Cellular Materials: a Design Strategy Based on a Nonlinear Plastic Shock Model[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2017, 680: 411—420.
- [17] 田力. CH_4 , CO_2 在烟煤结构模型中吸附的分子模拟研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.
- TIAN Li. Molecular Simulation Study of the Adsorption of Methane and Carbon Dioxide in Bituminous Coal Model[D]. Qingdao: China Petroleum University (Hua Dong), 2014.
- [18] 姜艳茹, 付亚波, 李东立, 等. 分子筛改性 LDPE 活性包装膜在草莓保鲜中的应用研究[J]. *中国印刷与包装研究*, 2013, 5(1): 61—66.
- JIANG Yan-ru, FU Ya-bo, LI Dong-li, et al. Molecular Sieve Modified LDPE Active Packaging Film Active Packaging Film for Strawberry Preservation[J]. *Research on Printing and Packaging in China*, 2013, 5(1): 61—66.