



包装材料中化学物质迁移分子动力学模拟研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.02.002

孙魁魁¹ 王欲翠¹
蔡金龙¹ 周学成²
向红¹

1. 华南农业大学
食品学院

广东 广州 510642

2. 广州标际包装设备有限公司
广东 广州 510730

摘要: 概述了分子动力学模拟的基本原理及其应用方法,在此基础上,综述了分子动力学模拟在高阻隔包装材料、缓释包装材料、高性能聚合包装材料中化学物质迁移的研究现状,并提出分子动力学技术在包装材料化学物质迁移方面未来的应用方向:深入研究模型处于缺陷状态、复杂环境下的建模方法,不断完善迁移模型库,采用更高性能的计算机来构建更大分子量的模型,以验证和改进模型并提供更多的物性数据,得到一些极限条件或实验无法实现情况下的信息。

关键词: 分子动力学模拟; 包装材料; 化学物质; 迁移扩散

中图分类号: TP751.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)02-0006-07

0 引言

随着人们生活水平的提高,食品安全问题受到越来越广泛的关注,食品安全已成为全世界关注的热门话题。食品包装作为食品的“贴身衣物”,其性能及安全性与食品安全问题密切相关^[1]。目前,国内外研究较多的有防潮、抗氧化高阻隔性食品包装,防腐、抗菌、防臭缓释食品包装,高性能聚合材料食品包装等,这些食品包装都存在化学物质向食品迁移等安全隐患。利用实验方法研究迁移问题需耗费大量人力物力,检测仪器昂贵,成本较高,且结果也易受到干扰,可重复性不强。

分子动力学(molecular dynamics, MD)方法是基于理论与数学模型,利用计算机技术,建立研究对象的粒子系统,通过粒子运动学方程求解得到粒子运动规律和轨迹,从分子层面上研究聚合物中小分子迁移规律,并揭示材料微观结构与宏观性质之间的关

系,大部分模拟结果与实验结果较为相近,从而可对研究提供可靠的预测与指导^[2-4]。因此,采用MD模拟方法研究小分子在食品包装中的迁移已成为一种经济、可行的方法,但也还存在一些问题需要解决。本文就近年来采用MD方法模拟食品包装材料中化学物质的迁移研究作一综述。

1 分子动力学模拟原理与技术

1.1 主流分子动力学模拟软件

目前,主流分子模拟计算软件主要有Materials Studio、LAMMPS(large-scale atomic molecular massively parallel simulator)、Hyperchem、Autodock、Materials Explorer等,其各有特点,能满足不同应用领域的需要。在计算化学及材料研究领域应用较多的模拟软件主要有美国Accelrys公司推出的Cerius2、Insight II、Materials Studio及Fujitsu

收稿日期: 2017-01-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31171689)

作者简介: 孙魁魁(1990-),男,河南洛阳人,华南农业大学硕士生,主要研究方向为食品包装,
E-mail: 369784139@qq.com

通信作者: 向红(1964-),男,湖南益阳人,华南农业大学教授,博士,主要从事食品包装及运输包装方面的教学与研究, E-mail: xianghong@scau.edu.cn

公司推出的 Materials Explorer 等。其中, Cerius2、Insight II 仅限于国际商业机器公司 (International Business Machines Corporation, IBM) 或美国硅图公司 (Silicon Graphics, SGI) 工作站使用, Materials Studio 和 Materials Explorer 可供个人计算机使用^[5-6], 因此其应用相对较为广泛。

1.2 迁移扩散分子动力学模拟基本理论

1.2.1 扩散系数

模拟小分子迁移扩散模型中最重要的参数为扩散系数, 其主要表征扩散程度。在对粒子系统进行分子动力学模拟后, 对轨迹文件进行分析, 得到小分子化学物质在模型中扩散的均方位移 (mean square displacement, MSD) 曲线。扩散系数 D 可以使用 Einstein 关系式计算得到。

$$D = \frac{1}{6N_a} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_a} \langle |r_i(t) - r_0(t)|^2 \rangle, \quad (1)$$

式中: D 为扩散系数; N_a 为 a 物质扩散粒子的个数; $r_i(t)$ 为其他时刻分子的坐标; $r_0(t)$ 为初始时刻的坐标; $|r_i(t) - r_0(t)|^2$ 为均方位移^[5,7]。

由于 MSD 值已经对扩散系数作了平均, 所以式 (1) 可以简化为如下形式:

$$D = \alpha/6, \quad (2)$$

式中, α 为 MD 模拟得到的 MSD 对时间所作曲线的斜率。

1.2.2 自由体积理论

高分子体积可分为 3 部分: 聚合物分子的占有体积、分子链热运动产生的间隙自由体积以及链段之间的空穴自由体积, 后两者被统称为自由体积。

自由体积理论认为, 空穴自由体积被划分为大小不等的形态, 且无规律地分布在聚合物中, 为链段的活动提供空间。小分子化学物质的扩散是指小分子化学物质通过聚合物链段运动过程中产生的暂时性通道, 从一个空穴自由体积进入另外一个空穴自由体积。因此, 小分子化学物质的迁移需要 2 个条件: 足够大的空穴自由体积可以容纳小分子化学物质, 足够的能量使聚合物链段运动以提供暂时性的通道^[5]。

1.3 迁移扩散分子动力学模拟基本方法与步骤

随着分子力学的迅速发展, 力场不断被开发, 建立起较多适用于不同材料的立场体系, 如金属、聚合物、非金属材料、生物分子体系等。分子动力学模拟是应用这些力场体系及牛顿力学原理建立起来的一种计算方法。分子动力学模拟将由 N 个粒子组成的系统

抽象为 N 个相互作用的质点, 每个质点具有坐标、质量、电荷及成键方式, 按目标温度根据 Boltzmann 分组, 随机指定各质点的初始速度, 然后根据所选力场对质点间相互作用能及每个质点的受力进行计算^[5,8], 根据牛顿力学计算系统中各原子的运动轨迹, 利用统计学方法进行能量、结构、力学、动力学的分析。

分子动力学模拟一般需要经过以下几个步骤。第一步: 通过分子堆积的方式建立单体, 并对单体进行能量优化, 使其符合实际情况; 第二步: 构建具有三维周期结构的模型, 设置模型的起始密度, 并对周期性边界元胞模型进行能量最小化; 第三步: 对元胞模型进行退火动力学模拟; 第四步: 对平衡的元胞模型进行相应条件下的分子动力学模拟; 第五步: 对相关物理量 (均方位移、自由体积、径向分布函数、扩散轨迹等) 进行分析。

2 分子动力学模拟应用

2.1 分子动力学模拟在高阻隔包装材料研发中的应用

为防止食品因氧化、腐烂而变质, 保证食品安全, 阻隔性能是包装材料必须具备的一种功能。特别是食品、药品包装材料须具备高阻隔性能, 以维持食品、药品内部环境的稳定, 阻止氧气、水蒸气、微生物等的渗入, 延长食品、药品的保存时间^[9-12], 同时阻止食品中风味物质的挥发。聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene glycol terephthalate, PET) 是一种常用的食品包装材料, 但由于其阻隔性能较差, 严重影响到其所包装食品的货架期以及材料的应用, 对此, 相关学者进行了大量的研究^[13-15], 但都未取得突破性进展。代振宇等^[16]考虑到聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene naphthalate two formic acid glycol ester, PEN) 与 PET 有相似的单体结构, 运用分子动力学模拟了 PET 与 PEN 的单体、堆砌结构和链段动态性能等, 揭示了影响 PET 阻隔性能的主要原因是其聚集态结构, 这为优化 PET 材料结构、提高其阻隔性能提供了理论依据。梅林玉等^[17]通过分子动力学模拟方法, 研究了 O_2 和 CO_2 小分子在不同质量比 (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 共混物包装材料中的扩散性, 其通过 Einstein 关系式计算小分子的扩散系数, 讨论不同探针半径下自由体积空间分布形态, 研究结果表明: 探针半径越大, 自由体积分数越小, 则扩散分子半径越大, 扩散系数越小, 当

PET/PLA 共聚物的质量比为 70/30 时, 共聚物的阻隔性能最好。Sun D. 等^[18]通过分子动力学模拟了 O₂ 分子在聚乳酸材料中的吸附与扩散行为, 结果表明, 模拟结果与实验结果相一致, 该研究还解释了双模吸附模型方法测得溶度系数略大于时滞方法的原因。D. Pavel 等^[19]运用分子动力学方法模拟 O₂ 和 CO₂ 在无定形 PET 及其相关聚酯混合物中的扩散系数, 探究温度、聚合物、密度、自由体积分布对扩散系数的影响, 从而改进聚酯的阻隔性能。D. Hofmann^[20]采用分子模拟方法, 研究了小分子气体 (O₂、H₂O、CH₄、C₂H₆O) 在无定形聚硅氧烷与聚酰亚胺中的扩散行为, 以此定量预测膜分离特性。张立书等^[21]通过分子动力学模拟方法, 探讨了在烯烃共聚膜主链中不同单体 (乙烯/1-己烯) 比例下, O₂ 和 H₂ 分子在烯烃共聚物膜中的扩散行为, 并通过 Einstein 方程式计算扩散系数, 结果表明, 随着共聚物主链中 1-己烯含量的增加, 烯烃共聚物膜中自由体积和自由体积分数增大, 支链增多, 导致分子链间距离增大, 分子间相互作用力减弱, 氧分子和氢分子的扩散系数增大。由此可知, 基于分子动力学的高阻隔包装材料研究具有十分广阔的前景。

2.2 分子动力学技术在缓释包装材料中的应用

缓释技术起源于医药领域中的缓释药物, 随后推广到农业化肥、日化用品和新型缓释材料等领域, 并取得了显著成效。缓释包装材料是基于缓释技术而开发的一种新型抗菌防腐包装材料, 通过控制天然无害抗菌剂从外包装缓慢向食品中释放, 在包装内部维持长期稳定的抗菌环境, 从而达到保护食品的作用^[22-28]。缓释包装避免了抗菌物质大量、高浓度地与食品接触, 从而降低包装对食品性状与风味等的影响。缓释技术在食品包装中的应用还较少见, 现有文献侧重于对聚合物中抗菌剂释放影响因素的定性分析, 而缺乏对释放机理及释放过程的定量研究^[29-30]。王平利^[5]通过分子动力学模拟柠檬精油 (limonene 分子) 在 3 种类型聚丙烯材料 (PP-H、PP-B、PP-R) 中的扩散特性, 发现 PP-R 中均方位移值高于 PP-B、PP-H 的相关值, 扩散系数为 PP-R > PP-B > PP-H。同时, 通过 Connolly 表面, 计算不同原子半径的探针在 3 种类型材料中可被探针访问的自由体积, 结果表明, 随着迁移分子半径的增大, 聚合物基体中可被迁移分子访问的自由体积减少, PP-R 元胞模型中可被访问的自由体积不仅数量多,

而且连成的自由体积面积大, 这解释了 PP-R 扩散系数最大的原因。该研究还通过分子动力学方法研究了柠檬精油 (limonene) 在聚丙烯中的扩散行为, 通过 Einstein 方程计算了扩散系数, 与 Brandsch 模型预测值相比, MD 模拟获得的扩散系数更加接近实验值。通过观察 limonene 分子在模型中的运动和扩散轨迹, 发现 limonene 的扩散并非跳跃扩散, 而是缓慢地蠕动。黄秀玲等^[23]采用分子动力学模拟百里香酚 (thymol) 在不同醇解度的 PVA/thymol 抗菌材料中的释放行为, 结果表明: thymol 分子在完全醇解的 PVA 体系中扩散系数最小, 在醇解度为 88% 的体系中扩散系数最大; thymol 分子在 PVA 体系中的运动方式同样为缓慢蠕动。

2.3 分子动力学在功能性聚合包装材料中的应用

随着工业技术的发展与人们生活水平的提高, 人们对食品包装的要求也越来越高。为了改善食品包装材料的性能, 一般需向食品包装材料中加入各种化学添加剂或助剂。但当包装材料与食品接触时, 这些化学成分往往会从包装材料中迁移进入食品, 从而引起各种食品安全问题^[31-35]。目前, 关于食品包装材料中有害物质迁移的研究方法主要是实验测定及经验公式预测。实验分析方法需要进行试样浸泡、萃取、提纯、分析鉴定等, 需要花费大量的人力及时间, 分析鉴定通常需要 GC-MS、HPLC、HPLC-MS 等昂贵的仪器, 且迁移物成分极其微量, 实验结果容易受各种外界环境、提取分析仪器的影响, 造成实验数据的偏差。预测包装迁移的半经验公式模型主要有 Banerpiringer 模型、Limm-Hollifield 模型、Brandsch 模型、Helmroth 模型^[36], 但由于半经验公式缺乏不同聚合物所对应的模型参数值, 且半经验公式模型对扩散系数的估计较为粗略, 其估计结果与实验结果相差较大, 实用性不强, 迁移预测模型还有待进一步的发展研究^[37]。分子动力学模拟方法直接给出小分子在聚合物中的扩散系数, 且揭示了影响扩散的分子机理。王平利等^[38]采用分子动力学方法模拟小分子 (低聚体、填充剂、添加剂、稳定剂等) 在聚甲基丙烯酸酯中的扩散行为, 通过模拟低聚体含量、高分子链长、聚合度、温度等对扩散系数的影响, 揭示了小分子在聚合物中的扩散过程, 比较扩散系数的模拟值与实验值, 二者比值约为 4。P. Dole 等^[39]研究了污染物在聚烯烃、聚氯乙烯、聚酰胺、聚酯等材料中的扩散系数以及活化能, 得到迁移物扩散活化能与分子量之间

的关系。岳雅娟等^[40]采用分子动力学模拟计算了苯、甲苯、乙苯3种有机分子在聚乙烯膜中的扩散系数,描述了小分子在聚乙烯膜中的扩散过程。结果表明:在相同的温度下,随着分子量的增加,有机分子的扩散系数减小;同种有机分子的扩散系数随温度的增加而增大。Wu C. 等^[41]通过分子动力学模拟环氧树脂与固化剂的交联聚合过程,建立了聚合度达93.7%的交联网络模型。模型的密度及弹性常数与实验结果较接近。王平等^[42]研究了分子量在32~339之间的小分子在无定形PET中的扩散过程,结果表明:扩散系数随PET密度的增加而降低,聚合物密度越大,模拟花费的时间越长;比较扩散系数的模拟值与实验值,发现两者在同一个数量级,表明模型可接受且能描述小分子在PET中的扩散过程。张宇^[43]通过分子模拟的方法研究双酚A(bisphenol A, BPA)在3种聚丙烯(PP-H、PP-B、PP-R)材料中的迁移过程,绘制BPA在3种材料中的均方位移曲线,结果表明,BPA在PP-H中的扩散速率高于在PP-B及PP-R中的,在同类聚丙烯材料中,温度越高,扩散速率越大。

表1列举了各种不同包装材料中化学物质向食品迁移的扩散系数模拟值(D_{cal})与实验值(D_{exp})。由表1可以发现,实验结果与模拟结果相关性不大,二者比值在0.29~2.22之间。

表1 不同包装材料中化学物质迁移扩散系数的实验值与模拟值

Table 1 The experimental and simulation diffusion coefficients of chemical substances in different packaging materials

材料	迁移物	$D_{exp}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$D_{cal}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	D_{exp}/D_{cal}
聚苯乙烯	CO ₂	5.08×10^8	6.44×10^8	0.79
聚苯乙烯	N ₂	6.00×10^8	6.20×10^8	0.97
聚乳酸	O ₂	6.20×10^8	7.60×10^8	0.82
环氧树脂	H ₂ O	9.95×10^{-9}	4.49×10^{-9}	2.22
聚丙烯	柠檬精油	2.10×10^{-9}	3.39×10^{-9}	0.62
聚乙烯醇	百里香酚	-	4.40×10^{-16}	-
聚丙烯	BPA	1.68×10^{-9}	5.55×10^{-9}	0.29
聚乙烯	苯	-	1.26×10^{-4}	-
聚乙烯	甲苯	-	0.93×10^{-4}	-
聚乙烯	乙苯	-	0.86×10^{-4}	-

综上所述,运用分子动力学模拟包装材料中化学物质向食品中迁移的研究已经有了很大的发展,相比于实验方法及数学模型仿真,分子模拟方法花费的人力物力较少,条件要求简单,不需要各种专业、昂贵的实验仪器,计算比较简单,自动化程度较高。

同时,采用分子动力学技术不仅可以得到准确有效的物性数据,还能从微观角度了解扩散机理,从分子层面研究聚合物结构和材料宏观性质之间的关系^[44-45]。

3 研究展望

目前,分子动力学仿真技术应用在包装有害物质迁移领域还处于起步阶段,还存在较多问题需要解决,如模型库不全、各种参数不完善、结果精确度不高、耗时长等。所建立的各种模型都是建立在理想的、简化的条件下,忽略了现实条件中的各种影响因素。为了减少微机仿真时间,仿真模型的原子数最多只有几个,与真实情况有一定差距。

但不可否认,MD技术已成为理论分析与实验观察之外的第3种研究方法。因此,有必要更深入研究模型处于缺陷状态、复杂环境下的建模方法,并需要不断完善迁移模型库(如各种聚合物包装、金属包装、多孔膜包装、复合材料包装等迁移模型)。同时,还需采用更高性能的计算机来构建更大分子量的模型。这样分子动力学模拟方法既可以用来验证理论的正确性,又可以将模拟结果与实验结果进行比较,以验证和改进模型,提供更多的物性数据,并可以得到一些极限条件或实验无法实现情况下的信息。

可以预见,随着科学技术与计算机技术的不断发展,分子动力学模拟在包装材料研究领域将会得到更深层次的发展。

参考文献:

- [1] 薛山, 赵国华. 食品包装材料中有害物质迁移的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012(2): 404-409.
XUE Shan, ZHAO Guohua. Research Progress on Migration of Harmful Substance from Food Packaging Materials[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012(2): 404-409.
- [2] 刘娟芳, 曾丹苓, 蔡智勇, 等. 扩散系数的分子动力学模拟[J]. 工程热物理论, 2006, 27(3): 373-375.
LIU Juanfang, ZENG Danling, CAI Zhiyong, et al. Molecular Dynamics Simulation of Diffusivity[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2006, 27(3): 373-375.
- [3] 赵素, 李金富, 周尧和. 分子动力学模拟及其在材料科学中的应用[J]. 材料导报, 2007, 21(4): 5-8, 25.
ZHAO Su, LI Jinfu, ZHOU Yaohe. Molecular Dynamics Simulation and Its Application in the Materials

- Science[J]. Materials Review, 2007, 21(4): 5-8, 25.
- [4] SINDU B S, SASMAL S. Evaluation of Mechanical Characteristics of Nano Modified Epoxy Based Polymers Using Molecular Dynamics[J]. Computational Materials Science, 2015, 96: 146-158.
- [5] 王平利. 塑料包装材料中迁移物扩散系数的分子动力学研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2010.
WANG Pingli. Studies on Diffusion Coefficients of Migrants in Plastic Packaging by Molecular Dynamics[D]. Guangzhou: Jinan University, 2010.
- [6] 钟颖. 分子模拟研究气体在高渗透性膜中扩散溶解行为 [D]. 重庆: 西南大学, 2012.
ZHONG Ying. Studies on Diffusion Behavior of Gas in High Permeable Membrane by Molecular Simulation[D]. Chongqing: Southwest University, 2012.
- [7] MOZAFFARI F, ESLAMI H, MOGHADASI J. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion and Permeation of Gases in Polystyrene[J]. Polymer, 2010, 51(1): 300-307.
- [8] 殷开梁. 分子动力学模拟的若干基础应用和理论 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
YIN Kai liang. Some Basic Application and Theory of Molecular Dynamics Simulation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [9] 刘丹. 高阻隔包装材料的研究进展 [J]. 包装学报. 2014, 6(4): 24-30.
LIU Dan. Research Progress of High-Barrier Packaging Materials[J]. Packaging Journal, 2014, 6(4): 24-30.
- [10] FERRER A, PAL L, HUBBE M. Nanocellulose in Packaging: Advances in Barrier Layer Technologies[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 95: 574-582.
- [11] LIU R, HU Y S, HIBBS M R, et al. Improving Oxygen Barrier Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) by Incorporating Isophthalate. I. Effect of Orientation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 98(4): 1615-1628.
- [12] 段华伟, 汤树海. 食品包装用高阻隔抗菌薄膜的制备及性能分析 [J]. 印刷技术, 2015(18): 46-48.
DUAN Huawei, TANG Shuhai. Preparation and Performance Analysis of High Separation Antibacterial Film in Food Packing[J]. Printing Technology, 2015(18): 46-48.
- [13] 李森, 郭洪菊, 陈辰, 等. 浅谈食品包装材料的现状和发展方向 [J]. 上海包装, 2015(4): 47-49.
LI Sen, GUO Hongju, CHEN Chen, et al. Introduction to the Current Situation and the Development Direction of Food Packaging Materials[J]. Shanghai Packaging, 2015(4): 47-49.
- [14] LIU R, HILTNER A, BAER E. Free Volume and Oxygen Transport in Cold-Drawn Polyesters[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42(3): 493-504.
- [15] BAER E, HU Y S, LIU R, et al. Barrier Properties of Polyesters-Relationship Between Diffusion and Solid State Structure[J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2003, 226(2): U460.
- [16] 代振宇, 周涵, 李乃祥, 等. PET 和 PEN 氧气阻隔性差异原因分子模拟探索 [J]. 化工学报, 2009, 60(10): 2517-2521.
DAI Zhenyu, ZHOU Han, LI Naixiang, et al. Inherent Factor Elucidation to Difference in Oxygen Barrier Properties of PET and PEN with Molecular Simulation[J]. Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China, 2009, 60(10): 2517-2521.
- [17] 梅林玉, 廖黎琼, 付一政, 等. PET/PLA 共混物中小分子扩散行为的分子动力学模拟 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012(12): 179-182.
MEI Linyu, LIAO Liqiong, FU Yizheng, et al. Molecular Dynamics Simulations of Diffusion Coefficients of Small Molecules in PET/PLA Blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012(12): 179-182.
- [18] SUN D, ZHOU J. Molecular Simulation of Oxygen Sorption and Diffusion in the Poly(Lactic Acid)[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2013, 21(3): 301-309.
- [19] PAVEL D, SHANKS R. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of O₂ and CO₂ in Blends of Amorphous Poly(Ethylene Terephthalate) and Related Polyesters[J]. Polymer, 2005, 46(16): 6135-6147.
- [20] HOFMANN D. Molecular Simulation of Small Molecule Diffusion and Solution in Dense Amorphous Polysiloxanes and Polyimides[J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 2000, 10(5): 419-436.
- [21] 张立书, 王阳刚, 吴刚, 等. 小分子气体在烯烃共聚膜中扩散行为的分子动力学研究 [J]. 科技导报, 2008(12): 52-57.
ZHANG Lishu, WANG Yanggang, WU Gang, et al. Study on the Gas Diffusion in Olefin Copolymer Membrane by Molecular Dynamics Simulation[J]. Science and Technology Review, 2008(12): 52-57.
- [22] KAYACI F, UYAR T. Encapsulation of Vanillin/Cyclodextrin Inclusion Complex in Electrospun Polyvinyl Alcohol(PVA) Nanoweb: Prolonged Shelf-Life and High Temperature Stability of Vanillin[J]. Food Chemistry, 2012, 133(3): 641-649.

- [23] 黄秀玲, 张显涛, 李蓓蓓, 等. Thymol 在不同醇解度 PVA/thymol 膜中的释放动力学模拟 [J]. 包装工程, 2015, 36(11): 5-9.
HUANG Xiuling, ZHANG Xiantao, LI Beibei, et al. Release Dynamics Simulation of Thymol from PVA-Based Antibacterial Film with Different Alcoholysis Degrees[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 5-9.
- [24] FUENMAYOR C A, MASCHERONI E, MANNINO S, et al. Encapsulation of R-(+)-Limonene in Edible Electrospun Nanofibers[J]. Chemical Engineering Transactions, 2013, 32: 1771-1776.
- [25] CHANDRASEKAR V, COUPLAND J N, ANANTHESWARAN R C. Release Kinetics of Nisin from Chitosan-Alginate Complex Films[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(10): E2503-E2510.
- [26] MULLA M, AHMED J, AL-ATTAR H, et al. Antimicrobial Efficacy of Clove Essential Oil Infused into Chemically Modified LLDPE Film for Chicken Meat Packaging[J]. Food Control, 2017, 73(B): 663-671.
- [27] PINEROS-HERNANDEZ D, MEDINA-JARAMILLO C, LOPEZ-CORDOBA A, et al. Edible Cassava Starch Films Carrying Rosemary Antioxidant Extracts for Potential Use as Active Food Packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63: 488-495.
- [28] SAHRAEE S, MILANI J M, GHANBARZADEH B, et al. Effect of Corn Oil on Physical, Thermal, and Antifungal Properties of Gelatin-Based Nanocomposite Films Containing Nano Chitin[J]. Lwt-Food Science and Technology, 2017, 76(A): 33-39.
- [29] UZ M, ALTINKAYA S A. Development of Mono and Multilayer Antimicrobial Food Packaging Materials for Controlled Release of Potassium Sorbate[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(10): 2302-2309.
- [30] HOFMANN D, FRITZ L, ULBRICH J, et al. Molecular Simulation of Small Molecule Diffusion and Solution in Dense Amorphous Polysiloxanes and Polyimides[J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 2000, 10(5): 419-436.
- [31] 史迎春, 胡长鹰, 刘芳, 等. 分子动力学模拟在塑料材料中迁移研究现状 [J]. 包装工程, 2015, 36(11): 30-35.
SHI Yingchun, HU Changying, LIU Fang, et al. Research Status of Migration in Plastic Materials by Molecular Dynamics Simulation[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 30-35.
- [32] COOPER J E, KENDIG E L, BELCHER S M. Assessment of Bisphenol A Released from Reusable Plastic, Aluminium and Stainless Steel Water Bottles[J]. Chemosphere, 2011, 85(6): 943-947.
- [33] MARISCAL-ARCAS M, RIVAS A, GRANADA A, et al. Dietary Exposure Assessment of Pregnant Women to Bisphenol-A from Cans and Microwave Containers in Southern Spain[J]. Food and Chemical Toxicology, 2009, 47(2): 506-510.
- [34] JEDDI M Z, RASTKARI N, AHMADKHANIHA R, et al. A Margin of Exposure Approach to Assessment of Non Cancerous Risk of Diethyl Phthalate Based on Human Exposure from Bottled Water Consumption[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(24): 19518-19528.
- [35] 王平利, 王志伟, 胡长鹰, 等. 迁移预测模型中扩散系数的研究 [J]. 包装工程, 2009, 30(1): 11-14.
WANG Pingli, WANG Zhiwei, HU Changying, et al. Study on Diffusion Coefficient in Predictive Migration Models[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(1): 11-14.
- [36] 王志伟. 多类型食品包装材料的迁移研究 [C]//第十二届全国包装工程学术会议. 珠海: 中国包装, 2008: 1-5.
WANG Zhiwei. Study on Migration of Different Type Food Contact Materials[C]//The Twelfth National Conference on Packaging Engineering. Zhuhai: China Packaging, 2008: 1-5.
- [37] FAN Y, ZHENG J, REN J, et al. Effects of Storage Temperature and Duration on Release of Antimony and Bisphenol: A from Polyethylene Terephthalate Drinking Water Bottles of China[J]. Environmental Pollution, 2014, 192: 113-120.
- [38] 王平利, 王志伟, 胡长鹰, 等. 聚合物中小分子扩散的分子动力学模拟 [J]. 包装工程, 2009, 30(3): 25-27.
WANG Pingli, WANG Zhiwei, HU Changying, et al. Molecular Dynamic Simulation of Small Molecule Diffusion in Polymer[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(3): 25-27.
- [39] DOLE P, FEIGENBAUM A E, DE LA CRUZ C, et al. Typical Diffusion Behaviour in Packaging Polymers-Application to Functional Barriers[J]. Food Additives and Contaminants Part A: Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2006, 23(2): 202-211.
- [40] 岳雅娟, 刘清芝, 伍联营, 等. 有机分子在聚乙烯膜中扩散过程的分子动力学模拟 [J]. 化工学报, 2012, 63(1): 109-113.
YUE Yajuan, LIU Qingzhi, WU Lianying, et al. Molecular Dynamics Simulation for Diffusion of Organic Molecules in Polyethylene Membranes[J]. Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China,

- 2012, 63(1): 109-113.
- [41] WU C, XU W. Atomistic Molecular Modelling of Crosslinked Epoxy Resin[J]. Polymer, 2006, 47(16): 6004-6009.
- [42] 王平利, 王志伟, 胡长鹰, 等. 无定形 PET 中小分子扩散系数的分子动力学模拟 [J]. 化工学报, 2009, 60(8): 1920-1925.
WANG Pingli, WANG Zhiwei, HU Changying, et al. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion Coefficients of Small Molecules in Amorphous PET[J]. Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China, 2009, 60(8): 1920-1925.
- [43] 张宇. 双酚 A 在聚丙烯材料中迁移的分子动力学研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2012.
ZHANG Yu. Studies on Migration of BPA in PP by Molecular Dynamics[D]. Guangzhou: Jinan University, 2012.
- [44] 李惠, 范小平, 岳淑丽, 等. 水在环氧树脂中扩散的分子动力学模拟 [J]. 计算机与应用化学, 2014(6): 696-700.
LI Hui, FAN Xiaoping, YUE Shuli, et al. Molecular Dynamics Simulation of Water Diffusion in Epoxy Resin[J]. Computer and Applied Chemistry, 2014(6): 696-700.
- [45] BEGLEY T H, BRANDSCH J, LIMM W, et al. Diffusion Behaviour of Additives in Polypropylene in Correlation with Polymer Properties[J]. Food Additives and Contaminants Part A: Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2008, 25(11): 1409-1415.

Review on Molecular Dynamics Simulation for Chemical Substances Migration in Packaging Materials

SUN Kuikui¹, WANG Yucui¹, CAI Jinlong¹, ZHOU Xuecheng², XIANG Hong¹

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. Guangzhou Biaoji Packaging Equipment Co., Ltd., Guangzhou 510730, China)

Abstract: The fundamentals and applications of molecular dynamics(MD) simulation method were summarized. On this basis, the research status of molecular dynamics simulation was reviewed in packaging materials such as high barrier materials, slow release material packaging and high performance polymer materials on the migration of chemical substances. The future application direction of molecular dynamics simulation method in packaging material migration of chemical substances was put forward as: further research of modeling method in the defect state, complex environment, constantly improving the migration model base, using higher performance computer to build larger molecular weight model, verifying and improving models and providing more physical property data in order to get the information which could not be realized under some extreme conditions or experiments.

Keywords: molecular dynamics simulation; packaging material; chemical; substance migration