

# 不同温度条件下乙烯在 PE/ 分子筛保鲜膜中的分子模拟

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.01.004

战茜<sup>1</sup> 黄秀玲<sup>1</sup>  
张晓<sup>1</sup> 黄崇杏<sup>2</sup>

1. 上海大学  
机电工程与自动化学院  
上海 200444
2. 广西大学  
广西清洁化制浆造纸与  
污染控制重点实验室  
广西 南宁 530004

**摘要:** 由于保鲜技术的相对落后,我国每年果蔬腐烂量居高不下,而乙烯作为果蔬自然代谢过程中产生的催熟激素,是加速果蔬腐烂的重要因素,采用活性包装技术吸收果蔬包装内部的乙烯是延长保鲜期的一种有效手段。选择 PE/ 分子筛保鲜薄膜为主要研究对象,通过分子模拟的方法从微观视角揭示乙烯分子在 PE/ 分子筛体系中的吸附与扩散运动过程,研究不同的温度条件对乙烯的吸附与脱吸过程的影响。研究表明: PE/ 分子筛体系对乙烯的吸附量随温度的升高而降低;当温度高于 298 K (常温)时,吸附牢固程度随温度升高明显降低;277 K (低温)为 PE/ 分子筛体系对乙烯的最佳吸附温度。

**关键词:** 乙烯;分子筛;吸附;扩散

**中图分类号:** TQ221.21<sup>+</sup>1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2019)01-0033-05

**引文格式:** 战茜,黄秀玲,张晓,等.不同温度条件下乙烯在 PE/ 分子筛保鲜膜中的分子模拟 [J].包装学报,2019,11(1):33-37.

## 1 研究背景

食品工业协会的调查表明,目前我国年平均水果腐烂量高达 1 200 万 t,蔬菜腐烂量达 1.3 亿 t<sup>[1]</sup>。采用合理的保鲜包装技术是延长果蔬保质期的有效手段,可大大降低果蔬腐烂率,而在众多的保鲜方式中,活性包装技术具有更好的发展前景,受到研究人员的高度重视<sup>[2]</sup>。活性包装技术是指通过向包装材料中添加某种缓释剂或吸附剂,使包装本身能够改变包装内部的存储环境,起到延长食品保鲜期,最大程度地保留食物的营养及风味的作用<sup>[3-5]</sup>。

计算机模拟仿真可用来预测材料性能或分析反应机理,是活性包装技术研究的重要手段。然而,目前的研究往往仅考虑了活性剂本身对果蔬保鲜的影响,并没有将包装作为体系进行考虑,单一的吸附剂与包装体系对小分子的吸收机理并不完全相同<sup>[6-10]</sup>。

针对这一情况,本文以实际包装材料为出发点,将活性剂/包装材料作为体系进行仿真研究。以聚乙烯 (polyethylene, PE) 为包装基材,分子筛为添加剂,混合制成的 PE/ 分子筛保鲜薄膜新型活性包装材料,用于水蜜桃、鳄梨、芒果等呼吸跃变型水果的保鲜包装。利用包装材料吸收包装环境内的催熟剂乙烯,从而达到延长水果货架保鲜期的目的。

PE/ 分子筛对乙烯的吸附过程属于物理吸附,已被吸附的乙烯分子有可能发生脱吸。因此不仅要考察包装体系对乙烯的吸附能力,还要对吸附牢固程度进行验证,研究已被吸附的乙烯分子在分子筛孔道中的扩散运动。

无论是呼吸跃变型水果自身的呼吸作用<sup>[11-12]</sup>,还是包装体系中的微观分子运动,都受温度条件的影响较大。本文利用 Materials Studio 8.0 软件采用分子

收稿日期:2018-09-22

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资助项目(KF201707)

作者简介:战茜(1990-),女,山东烟台人,上海大学教师,主要研究方向为服务机器人和包装技术,

E-mail: zhanqian@shu.edu.cn

模拟的手法,从微观角度揭示不同温度条件下乙烯在 PE/ 分子筛保鲜材料中吸附与扩散的运动过程,以期 为活性包装技术与果蔬保鲜研究提供参考。

## 2 吸附模拟

### 2.1 模拟过程

选择 277 K (低温)、298 K (常温) 和 313 K (高温) 3 种不同的温度条件,基于蒙特卡洛法对乙烯在 PE/ 分子筛体系中的吸附过程进行模拟。体系模型: 2 条分子链长为 240 的 PE 高分子链,聚合度为 480,与一个 Linda A 型沸石分子筛(简称 LTA 分子筛)单晶胞单元形成的 PE/ 分子筛体系。最终形成的体系结构模型如图 1 所示。

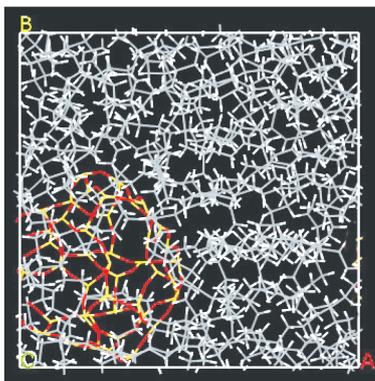


图 1 PE/ 分子筛体系结构模型

Fig. 1 Model of PE/molecular sieve system

在构建 PE/ 分子筛体系之后对其进行 Geometry Optimization 任务的构型优化,以消除不合理结构并实现能量最小化。验证一个经过构型优化的模型体系是否达到平衡的方法有很多,其中最简单直观的方法是通过能量的变化趋势进行判断。以 277 K 条件下的模拟为例,图 2 是构型优化能量变化曲线。

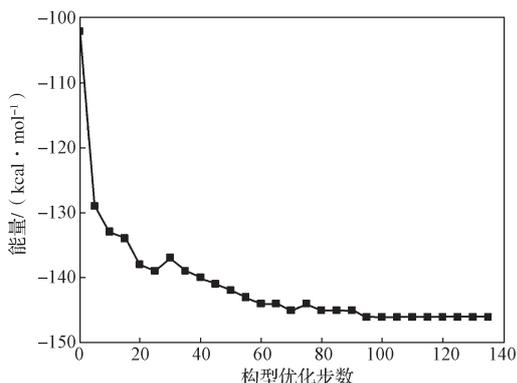


图 2 277 K 条件下的构型优化能量变化曲线

Fig. 2 Energy change curve of geometry optimization at 277 K

图中曲线反映了能量随时间的变化趋势,体系的能量呈递减趋势并最终收敛于一定值,故可以判断构型优化的结果收敛,且该体系处于平衡状态。

### 2.2 模拟结果

图 3 是不同温度条件下乙烯在 PE/ 分子筛体系中的吸附等温线。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关系的曲线,也是对吸附现象以及材料表面性质研究的重要依据。由于 Sorption 模块是基于巨正则系综蒙特卡洛法进行计算的,所得平均吸附量 (average loading) 的单位是 cell。

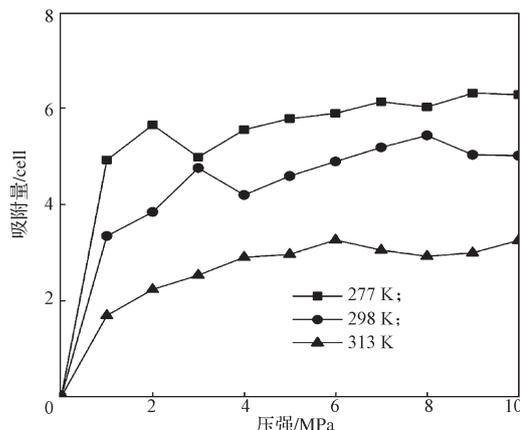


图 3 不同温度条件下的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm at different temperatures

由图 3 可知,平均吸附量由大到小的温度排序是 277, 298, 313 K。这说明 PE/ 分子筛体系对乙烯的平均吸附量随温度的升高而降低,在低温条件下 LTA 型分子筛的活性最强,PE/ 分子筛体系能够达到最大的乙烯吸附量。

此外,图 3 还反映了在达到饱和和吸附后,吸附量在一定范围内存在明显的波动。这说明存在轻微的脱吸现象,该吸附平衡是一个吸附与脱吸同时发生的动态平衡。

## 3 扩散模拟

### 3.1 模拟过程

PE/ 分子筛对乙烯的吸附平衡是一个吸附与脱吸同时发生的动态平衡过程,要完整考察吸附效果,不仅要模拟乙烯在 PE/ 分子筛体系中的吸附过程,还要模拟已被吸附的乙烯分子在分子筛孔道中的扩散过程,从而对吸附牢固程度进行验证。

乙烯在分子筛孔道内的扩散模拟是在吸附模拟的基础上进行的,所选用的模型为已吸附一定量乙烯

的 LTA 型分子筛模型, 吸附量选择为饱和吸附量 6.944 mmol/g (单晶胞内乙烯吸附个数  $N=10$ )。为更好地研究乙烯扩散运动随温度升高的变化趋势, 在选择 277 K (低温)、298 K (常温) 和 313 K (高温) 3 个温度值的基础上, 增加 283 K 和 303 K 两个中间值。由于 PE/ 分子筛薄膜包装体系是一个相对封闭的包装体系, 故选择 NVT 系综。在模拟过程中, 控制粒子数  $N$ 、体积  $V$  和温度  $T$  中不变, 使模拟环境更符合保鲜包装内部的实际环境。

### 3.2 模拟结果

Animation Options 任务可以将乙烯小分子在 LTA 型分子筛孔道内的扩散运动过程以动画的形式直观展示, 将动画过程以 5 ps 的间隔步长逐张截取运动状态图, 如图 4 所示。

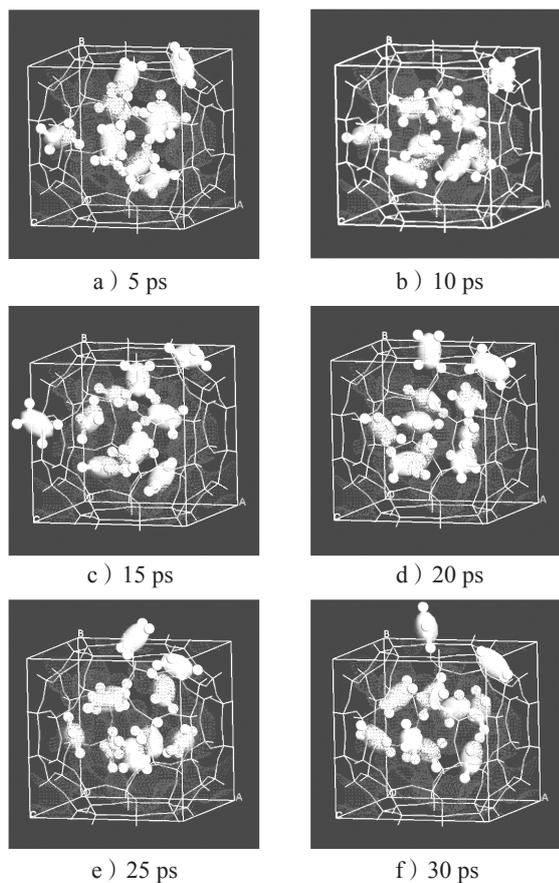


图 4 不同模拟时间下的运动状态图

Fig. 4 Motion state diagram of ethylene in molecular sieve channel at different time

由图 4 可知, 乙烯在 LTA 型分子筛孔道内的扩散过程属于跳跃扩散, 绝大多数乙烯分子被束缚在八元环球体孔道内部 (即主吸附位) 作无规律运动, 少量的乙烯分子来回穿梭于相邻的孔道 (即副吸附位)。

扩散模拟研究旨在考察 PE/ 分子筛体系对乙烯分子的吸附牢固程度, 主要考察已被吸附的乙烯在分子筛孔道内扩散运动的扩散系数。扩散系数是体现气体小分子在某体系内扩散程度的重要指标<sup>[13]</sup>, 本模拟中用来体现已被吸附的乙烯在分子筛孔道内自由运动的剧烈程度。扩散系数越大, 乙烯分子的自由运动越剧烈, 吸附牢固程度越低, 发生脱吸的概率越大; 反之, 扩散系数越小, 吸附牢固程度越高, 越不容易发生脱吸。

利用 Einstein 法并借助均方位移 (mean square displacement, MSD) 的方法可以求得扩散系数。简化的 Einstein 关系式为

$$D = \frac{\alpha}{6},$$

式中:  $D$  为扩散系数;

$\alpha$  为 MSD 曲线拟合直线的斜率。

模拟所得 MSD 曲线如图 5 所示, 扩散系数  $D$  如表 1 所示。

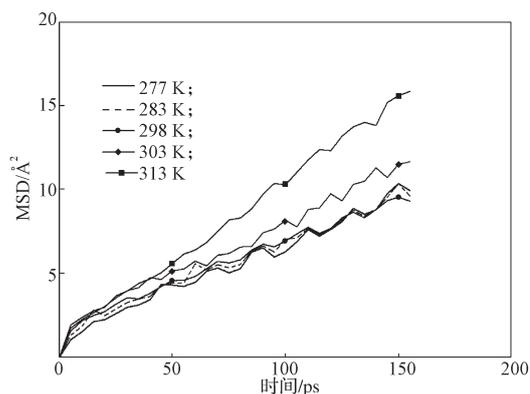


图 5 不同温度条件下的 MSD 曲线

Fig. 5 MSD curve at different temperatures

表 1 不同温度条件下的 MSD 曲线斜率与扩散系数

Table 1 MSD curve slope and diffusion coefficient at different temperatures

温度 /K	MSD 曲线斜率	扩散系数 $D$
277	0.056 89	0.009 48
283	0.057 34	0.009 56
298	0.058 14	0.009 69
303	0.069 85	0.011 64
313	0.096 49	0.016 08

温度升高会增大分子运动的活化能, 但分子筛的吸附作用又限制了分子的自由运动。对扩散系数变化趋势的研究可以明确在扩散过程中, 究竟是温度升高导致的分子自由运动还是分子筛对乙烯的吸附力起主导性作用。

由表1中的扩散系数的变化趋势可知:当温度为277~298 K时(低于常温),扩散系数随温度的升高基本保持不变,说明温度变化对扩散剧烈程度和吸附牢固程度影响不大,分子筛对乙烯的吸附作用在扩散过程中起主导性作用。当温度处于298~313 K时(高于常温),扩散系数随温度的升高明显增大,说明温度变化是扩散剧烈程度和吸附牢固程度的主要影响因素,温度升高导致的分子自由运动在扩散过程中起主导性作用。

## 4 结论

本文运用分子模拟的方法,研究了在不同温度条件下,乙烯在PE/分子筛体系中的吸附与扩散运动过程,可得以下结论:

1) PE/分子筛体系对乙烯的吸附量随温度的升高而降低,在277 K(低温)条件下,PE/分子筛体系能够达到最大的乙烯吸附量。

2) 当温度处于277~298 K(低于常温)时,温度变化对吸附牢固程度影响不大;当温度处于298~313 K(高于常温)时,随着温度的升高吸附牢固程度明显降低。

3) 277 K(低温)为PE/分子筛体系对乙烯的最佳吸附温度,当温度高于常温(298 K)时,建议将PE/分子筛保鲜膜和水果一起转入阴凉处储存或冰箱内冷藏。

### 参考文献:

[1] 李东立. 让果蔬一鲜到底:一款缓释杀菌型果蔬保鲜膜简介[J]. 印刷技术, 2013(16): 22-24.  
LI Dongli. Let Fruits and Vegetables be Fresh to the End: A Brief Introduction of Slow Release Bactericidal Fruit and Vegetable Fresh-Keeping Film[J]. Printing Technology, 2013(16): 22-24.

[2] 李丁, 丁哲旭, 李威, 等. 基于丁香精油/ $\beta$ -CD微胶囊的PLA/PVA抗菌膜的研制及其性能研究[J]. 包装学报, 2018, 10(3): 1-7.  
LI Ding, DING Zhexu, LI Wei, et al. Study on Preparation and Properties of PLA/PVA Antibacterial Film Based on Clove Essential Oil/ $\beta$ -CD Microcapsule[J]. Packaging Journal, 2018, 10(3): 1-7.

[3] 杨春香, 王易芬, 李立. 活性包装释放控制的研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(22): 389-393.

YANG Chunxiang, WANG Yifang, LI Li. Progress in Controlled Release for Active Packaging[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(22): 389-393.

[4] FU Y B, XU W C, FU L, et al. Preparation of an Active Packaging Material and Its Application in Strawberry Preservation[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1120/1121: 643-647.

[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] SHARMA A, NAMSANI S, SINGH J K. Molecular Simulation of Shale Gas Adsorption and Diffusion in Inorganic Nanopores[J]. Molecular Simulation, 2014, 41(5/6): 414-422.

[7] 田力.  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 在烟煤结构模型中吸附的分子模拟研究[D]. 东营: 中国石油大学, 2014.  
TIAN Li. Molecular Simulation Study of the Adsorption of Methane and Carbon Dioxide in Bituminous Coal Model[D]. Dongying: China University of Petroleum, 2014.

[8] KOWALCZYK P, GAUDEN P A, TERZYK A P, et al. Displacement of Methane by Coadsorbed Carbon Dioxide is Facilitated in Narrow Carbon Nanopores[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(25): 13640-13649.

[9] 乔智威. 流体混合物吸附分离的分子模拟研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.  
QIAO Zhiwei. Molecular Simulations on the Separation of Fluid Mixtures[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.

[10] LIU Q L, HUANG Y. Transport Behavior of Oxygen and Nitrogen Through Organasilicon-Containing Polystyrenes by Molecular Simulation[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(35): 17375-17382.

[11] 郭玉花, 黄震, 滕立军, 等. PE/EVA/分子筛复合膜对菠菜的保鲜作用研究[J]. 中国塑料, 2009, 23(7): 73-76.  
GUO Yuhua, HUANG Zhen, TENG Lijun, et al. Fresh-Keeping Effect of PE/EVA/Molecular Sieve Composite Films for Spinach[J]. China Plastics, 2009, 23(7): 73-76.

[12] 王颀, 李里特, 丹阳, 等. 高压静电场处理对冬枣和北京14号桃品质的影响[J]. 食品科技, 2003(2): 2-7.  
WANG Jie, LI Lite, DANG Yang, et al. The Effect of High-Voltage Static Electric Field on Quality of Dongzao

and Beijing 14 Peach[J]. Food Science and Technology, 2003(2): 2-7.

[13] 孙魁魁, 王欲翠, 蔡金龙, 等. 包装材料中化学物质迁移分子动力学模拟研究进展 [J]. 包装学报, 2017, 9(2): 6-12.

SUN Kuikui, WANG Yucui, CAI Jinlong, et al.

Review on Molecular Dynamics Simulation for Chemical Substances Migration in Packaging Materials[J]. Packaging Journal, 2017, 9(2): 6-12.

(责任编辑: 邓光辉)

## Molecular Simulation of Ethylene in PE/Molecular Sieve Fresh-Keeping Film at Different Temperatures

ZHAN Qian<sup>1</sup>, HUANG Xiuling<sup>1</sup>, ZHANG Xiao<sup>1</sup>, HUANG Chongxing<sup>2</sup>

( 1. School of Mechatronic Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Guangxi University, Nanning Guangxi 530004, China )

**Abstract:** Due to the relatively backward preservation technology, the annual decomposition rate of fruits and vegetables in China remains high, while ethylene, as a maturation hormone produced during the natural metabolism of fruits and vegetables, is an important factor in accelerating the decomposition of fruits and vegetables. The use of active packaging technology to absorb ethylene inside the packaging of fruits and vegetables is an effective method to prolong the preservation period. PE/molecular sieve preservation film was selected as the main research object. The adsorption and diffusion of ethylene molecules in the PE/molecular sieve system was revealed from a microscopic perspective through molecular simulation. The effects of different temperature conditions on the adsorption and desorption of ethylene were studied. The result showed that the adsorption of ethylene by the PE/molecular sieve system decreased with the increase in temperature. When the temperature was higher than 298 K(normal temperature), the adsorption firmness decreased with the increase in temperature, and 277 K(low temperature) was the optimal adsorption temperature for ethylene in the PE/molecular sieve system.

**Keywords:** ethylene; molecular sieve; adsorption; diffusion