

壳聚糖/直链淀粉共混物相容性的分子动力学模拟

刘华¹, 钟业俊², 李仕祥², 李积华³, 李资玲¹, 林丽静³, 周伟³

(1. 江西科技师范大学生命科学学院, 江西南昌 330013) (2. 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西南昌 330047) (3. 农业部热带作物产品加工重点实验室, 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东湛江 524001)

摘要: 由于壳聚糖和淀粉在机械、力学及热学特性上具有良好的互补作用, 研究两者组分之间的共混性质具有重要的意义。为了预测壳聚糖与淀粉的共混相容性, 本文在恒温恒压(NPT)系统和 COMPASS 力场下, 利用分子动力学模拟方法, 对直链淀粉/壳聚糖(完全脱乙酰化)在不同质量比下的 Flory-Huggins 参数 χ 、原子对之间的径向分布函数及聚合物链的扩散系数进行模拟。研究结果显示, 在 298 K 下, 相对直链淀粉/壳聚糖质量比为 70/30 和 50/50 而言, 质量比为 30/70 时, 其共混体系的 χ 值最小, 分子链的分子间作用力最大, 两者聚合物链段的扩散系数都为最大, 表明此时的共混相容性要优于质量比为 70/30 和质量比为 50/50 的共混体系; 直链淀粉能够降低壳聚糖体系中链段的弛豫速率和结晶速率, 从而抑制其聚合物链的分子流动性。

关键词: 分子动力学; 壳聚糖; 直链淀粉; 径向分布函数; Flory-Huggins 参数

文章编号: 1673-9078(2015)8-136-142

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.8.023

Prediction of Miscibility in Chitosan/Amylose Blends by Molecular Dynamics Simulation

LIU Hua¹, ZHONG Ye-jun², LI Shi-xiang², LI Ji-hua³, LI Zi-ling¹, LIN Li-jing³, ZHOU Wei³

(1. School of Life Science, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330013, China) (2. The National Key Laboratory of Food Science, Nanchang University, Nanchang 330047, China) (3. Key Laboratory of Tropical Crop Products Processing, Ministry of Agriculture; Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: Miscibility in chitosan/amylose blends is of great significance in research, as chitosan and starch show good complementary effects in terms of mechanical and thermal properties. In order to predict the miscibility of chitosan with starch, the Flory-Huggins parameter χ , radial distribution function of atom pair, and diffusion coefficient of the polymer chain were simulated by molecular dynamics simulation, and under the condensed-phase optimized molecular potential for atomistic simulation studies (COMPASS) force field and NPT ensemble. Results indicated that the value of parameter χ was the smallest, the bonding force of molecular chains and diffusion coefficient between amylose and chitosan chain segment were the largest when the mass ratio of amylose/chitosan was 30/70 at the same temperature when compared to the mass ratios of 70/30 and 50/50. This showed that the miscibility of the binary system (mass ratio of 30/70) was better than that of the other two systems. The addition of amylose into chitosan suppressed the mobility of chitosan chains due to a decrease in crystallization and relaxation rate of chitosan caused by amylose chain segments.

Key words: molecular dynamics; chitosan; amylose; radial distribution function; Flory-Huggins parameter

壳聚糖一种直链型的天然生物高分子, 是目前自然界中唯一发现的碱性糖类天然高分子^[1], 也是一种环境友好型的可再生资源^[2]。壳聚糖具有良好的生物

收稿日期: 2014-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81360205); 农业部热带作物产品加工重点实验室开放基金(KLTGPP-201404) 资助

作者简介: 刘华(1982-), 男, 博士, 讲师, 主要从事食品资源利用及开发工作

通讯作者: 钟业俊(1982-), 男, 博士, 讲师, 主要从事农产品资源的开发与利用研究

相容性和生物降解性, 可以起到广谱抗菌、抗肿瘤、降血脂和防止动脉硬化等作用^[3], 因而被广泛应用于食品、医药等领域^[4]。

纯壳聚糖为白色半透明固体, 其基本组成结构如图式 1 所示。从图中可知, 壳聚糖的分子内存在大量羟基和氨基, 使得分子链和分子间容易形成氢键和结晶区, 造成壳聚糖在水中溶解性较差, 无法形成足够的质子化铵 NH_4^+ ; 此外, 壳聚糖分子链刚性较大, 导致膜的力学性能不强, 柔韧性较差^[5], 从而严重制约了壳聚糖的应用领域。为了解决这个问题, 利用聚合

物材料对壳聚糖进行共混改性已被大量学者所研究^[6]。如 Li^[7]等将壳聚糖经羧甲基化改性后,与纤维素共混制膜,发现羧甲基壳聚糖的水溶性增强,且能显著抑制大肠杆菌的滋生; Mir^[8]等研究了高密度聚乙烯(HDPE)对壳聚糖共混改性的影响,发现在一定范围内,随着 HDPE 含量的增加,共混物体系的机械性能和热学特性都有所提高; Tripathi^[9]等利用壳聚糖/聚乙烯醇/果胶共混制备三层复合材料,发现其具有良好的机械性能,且对食品中的致病菌有良好的抗菌活性。Fakhreddin^[10]等将聚乙烯与壳聚糖共混,并以聚乙烯酐为增溶剂制膜,发现共混膜的加工和机械性能都得到了大幅提高。

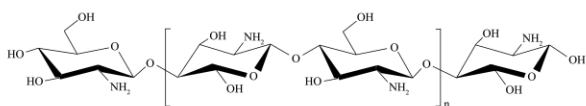


图1 壳聚糖的结构示意图

Fig.1 Schematic structure of chitosan

淀粉基可食膜作为一种研究较早的可食性包装材料,其工艺、设备及膜的性质和应用均已有了广泛的研究,且取得了一定进展。然而,淀粉膜具有强度高、刚性高、韧性较低、亲水性等固有特性,在很大程度上限制了它的产业化应用^[11]。前期研究发现,将淀粉和壳聚糖共混制膜,能够提高壳聚糖的机械性能、热学性质和溶解能力,极大地拓宽壳聚糖和淀粉在制膜领域的应用。

随着计算机技术的发展,分子模拟方法已成为研究共混物质相容性的一种有效的手段^[12]。然而,利用分子动力学研究直链淀粉/壳聚糖共混物的相容性还未见报道。因此,本文采用分子动力学,研究了共混物在不同配比下的 Flory-Huggins 参数、径向分布函数和分子链动力学,综合地阐述了直链淀粉/壳聚糖共混物在不同比例下的共混相容性。

1 材料与方法

1.1 分子模型的构建

模拟所需的壳聚糖、直链淀粉的单元结构式可以从美国国立生物技术信息中心(NCBI)数据库获得^[12-13]。由于真实聚合物分子的聚合度很大,分子量可达几十万到几百万,导致模拟的运算量非常巨大,因而在进行分子动力学模拟之前,需确定直链淀粉和壳聚糖的分子链结构。本文采用“等溶度参数替代法(Method of equivalent solubility parameter substitution)”来确定壳聚糖和直链淀粉分子的聚合度

^[14]。如图2所示,随着聚合度的增加,直链淀粉和壳聚糖的密度逐渐增大,溶解度系数逐渐减小。对直链淀粉而言,密度和溶解度参数在聚合度为40时开始达到稳定;同样,对壳聚糖而言,当重复单元数达到20时,其密度和溶解度系数也基本不发生变化。因此在本文的分子模拟实验中,设定直链淀粉模型的聚合度为40,壳聚糖模型的聚合度为20。根据 Polymer Handbook^[15]的数据,壳聚糖的初始密度为0.67 g/cm³,直链淀粉的初始密度为1.58 g/cm³。利用这两种分子结构建立了三组不同浓度的混合物和两组纯物质模型,具体的参数如表1所示。

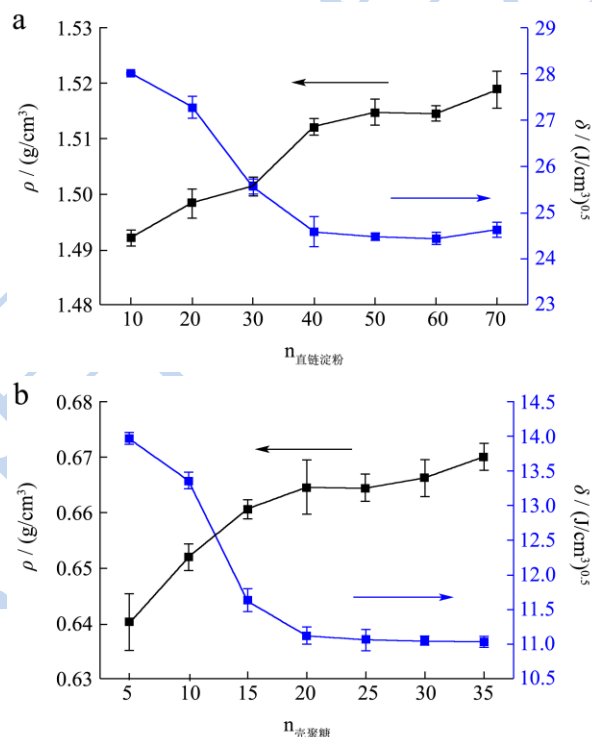


图2 密度及溶解度参数随重复单元数的变化

Fig.2 Density and solubility parameters as a function of chain length for Amylose and Chitosan

注: a: 直链淀粉; b: 壳聚糖。

确定完所需模拟物质的聚合度和密度等参数后,采用 Materials Studio 软件中的 Smart Minimization 单元分别对其进行初步的能量优化,然后在利用 Amorphous Cell 模块中的 Construction 单元,在 298 K,标准大气压下,分别构建三组不同浓度的混合物和两组纯物质模型,具体参数如表1所示。图3为构建好的不同混合比例共混模型图,绿色是直链淀粉分子,蓝色为壳聚糖分子。

1.2 MD 模拟的细节

首先对已建立好的模型进行了电荷平衡,再采用 Materials Studio 软件中 Smart Minimization 方法对所构

建的体系进行能量优化处理。所有模型都在温度为300 K, NPT 系统下对结构进行了150 ps 的动力学处理。之后在压强为一个标准大气压、NVT 系统下,对体系进行退火处理,退火处理为从300 K 开始,每次升温40 K,直到温度为500 K,同样以40 K/次的速率回到

300 K^[16]。可以基本消除在构建模型过程中产生的局部不合理结构,为后面进行的动力学模拟提供了更加合理的平衡几何构象^[17]。在所有的模拟过程中,所构建的模型都需要待其达到平衡态后,才能进行后续的步骤。

表 1 MD 模拟中不同含量直链淀粉/壳聚糖共混物的建模参数

Table 1 The binary system of different compositions considered in molecular dynamics MD Simulations

System	Amylose/Chitosan	Number of Amylose units	Number of Chitosan units	Initial density / (g/cm ³)	Number of atoms	Box length / Å
1	100/0	30	20	1.580	3978	31.30
2	70/30	30	20	1.307	3849	32.97
3	50/50	30	20	1.125	3984	35.05
4	30/70	30	20	0.943	4520	38.76
5	0/100	30	20	0.670	3990	40.22

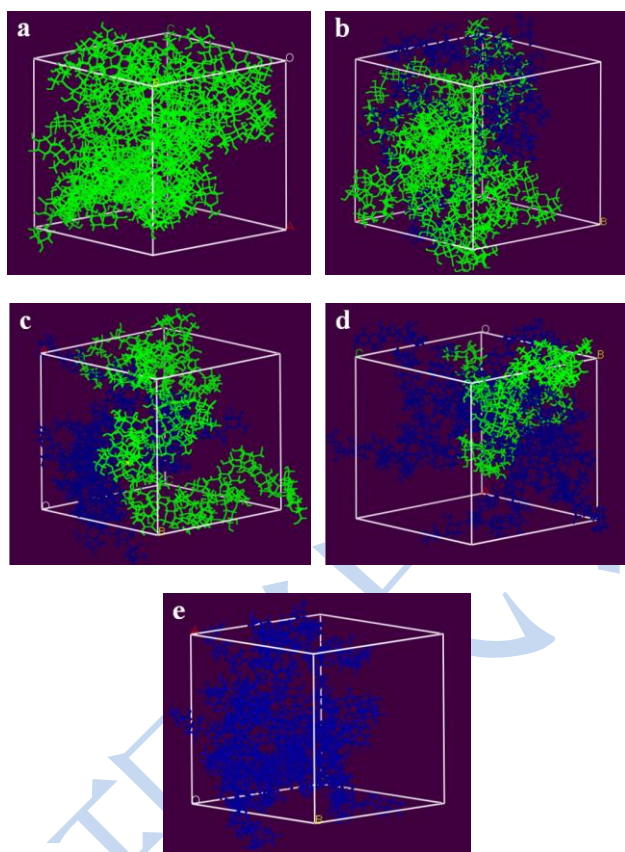


图 3 共混物体系经过退火处理后的无定型分子模型图

Fig.3 Molecular diagrams of blends after annealing treatment

注: a: 纯直链淀粉; b: 70/30; c: 50/50; d: 30/70; e: 纯壳聚糖。

从 Amorphous Cell 模块运行的结果中可以分析各模型的密度 (ρ) 和溶解度参数 (δ), 其部分结果如图1所示。将经过退火处理后的各模型进行混合模块的模拟, 能够得到 Flory-Huggis 参数 χ 。通过对溶解度系数和参数 χ 进行分析, 可以初步预测共混体系之间的相容性。

本文以直链淀粉和壳聚糖为实验对象, 依据具有类比性的 Yang^[18]、Luo^[19]、曾鲁红^[20]和 Ionita^[21]等的模拟过程和分析结果, 结合前期模拟数据, 选择后续实验的模拟时间。由此, 本文将已经过退火处理的各模型进行150 ps, 步长为1 fs MD 模拟, 整个模拟过程在温度为300 K 的等温等压 (NPT) 系统下进行, 将输出的轨迹用于分析径向分布函数及分子链动力学^[22]。所有体系模拟选用的力场都为 COMPASS, 体系温度的控制采用 Andersen 方法, 体系压力的控制采用 Berendsen 方法。

2 结果与讨论

2.1 共混物的 Flory-Huggins 参数

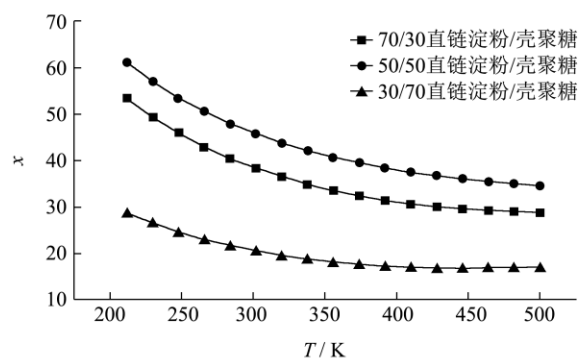


图 4 不同质量比壳聚糖/直链淀粉体系的 Flory-Huggins 参数 χ 与温度变化的关系

Fig.4 The relationship between the χ of Flory-Huggins and temperature in different mass ratios of the chitosan/amylose system

Flory-Huggins 相互作用参数 χ 是高分子物理中最重要的物理参数之一, 能够反映高分子聚合物共混时分子链间的相互作用, 其大小与共混物相容性有着直

接的联系, χ 的数值越小, 表明共混物的相容性越好, 反之则越差^[22]。图 4 为壳聚糖和直链淀粉在不同质量比下的 Flory-Huggins 参数 χ 值随温度的变化趋势, 其由 Materials Studio 软件中的混合模块模拟得到。

从图 4 中可以看出, 随着温度的升高, 所有质量比下的 Flory-Huggins 参数 χ 值都显著地减小, 说明对高分子聚合物而言, 温度与共混物的相容性存在着重要的联系, 温度越高, 体系的相容性就越好。在相同温度下, 直链淀粉/壳聚糖质量比为 30/70 的共混体系的 χ 值最小, 质量比为 70/30 的共混体系次之, 质量比为 50/50 的最大, 说明当壳聚糖含量远大于直链淀粉含量时, 体系的相容性较好; 当直链淀粉与壳聚糖含量相当时, 体系最不相容。

2.2 径向分布函数-分子间相互作用的本质

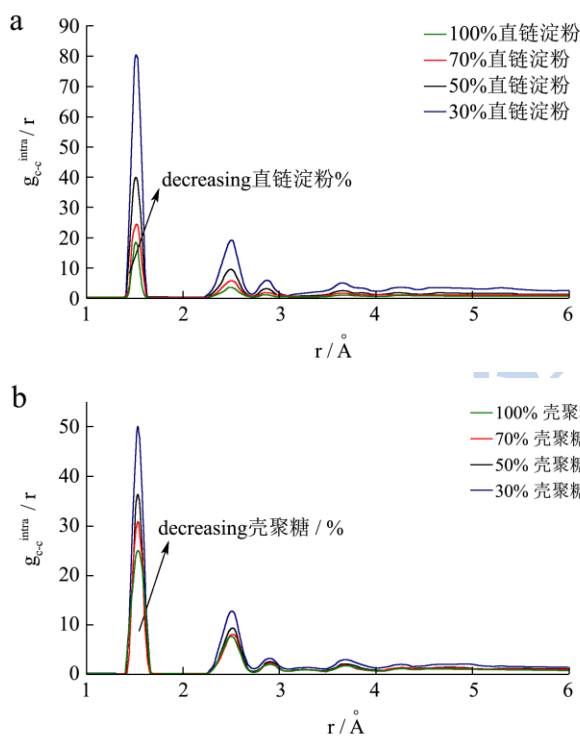


图 5 分子内碳原子之间的径向分布函数

Fig.5 Radial distribution functions of the intra-molecular carbon atoms of (a) Amylose and (b) Chitosan at 300 K

注: a: 直链淀粉; b: 壳聚糖。

径向分布函数 $g(r)$ 通常被用来表征分子的结构, 可以反映分子间相互作用关系, 其定义为在一个分子周围距离为 r 的地方出现另一个分子或者原子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值^[23]。表达式如下:

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{\rho_{AB} 4\pi r^2} \times \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^{N_{AB}} \Delta N_{AB}(r \rightarrow r + \sigma_r)}{N_{AB} \times K} \quad (1)$$

注: N_{AB} 为体系中 A、B 原子的总数; K 为模拟的时间 (步长); ΔN_{AB} 表示与中心粒子 A (或 B) 距离为 r 到 $r + \delta r$ 处粒子 B (或 A) 的数目; ρ_{AB} 为粒子 B 的平均数目密度; δr 为间隔的距离。

图 5 为直链淀粉/壳聚糖在不同质量比下分子内碳原子之间的径向分布函数。从图中可以看出: 对于直链淀粉而言, 最强的特征峰出现在 1.55 Å, 表明分子链内的碳原子是通过分子键强有力的联接在一起; 此外, 在 2.50 Å、2.80 Å 和 3.60 Å 处出现较为明显的特征峰, 说明直链淀粉分子链内没有连接的原子对在 2.50 Å 附近有第一个相邻的原子对, 在 2.80 Å 附近有第二个相邻原子对, 在 3.60 Å 附近有第三个相邻原子对; 随着直链淀粉含量的降低, 特征峰强度显著增强, 这主要是由于直链淀粉的减少导致公式 (1) 中分母的堆积密度显著降低了^[20]。对壳聚糖而言, 同样在 1.55 Å 处出现最强的特征峰, 第一、第二和第三相邻原子对则分别出现在 2.50 Å、2.90 Å 和 3.65 Å, 说明壳聚糖分子链内碳原子的连接与直链淀粉基本是一致的。

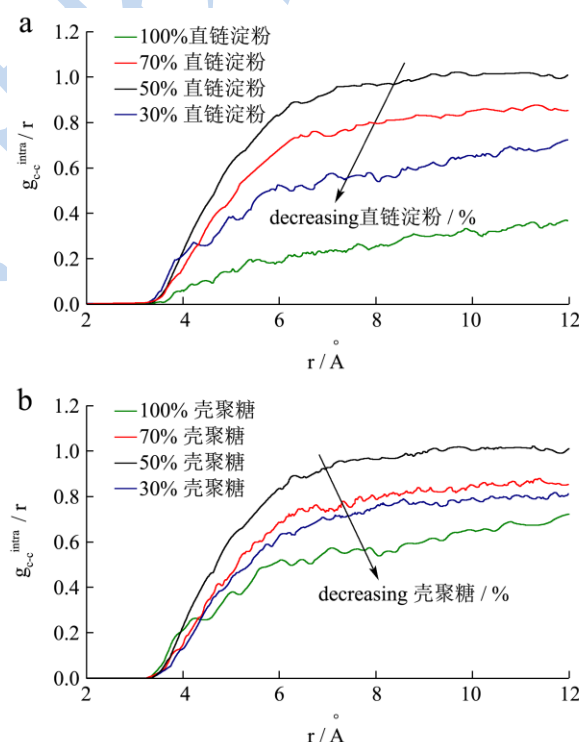


图 6 分子间碳原子之间的径向分布函数

Fig.6 Radial distribution functions of the inter-molecular carbon atoms of (a) Amylose and (b) Chitosan at 300 K

注: a: 直链淀粉; b: 壳聚糖。

众所周知, 分子间的径向函数分布可以表征高分子链之间的相互作用^[24]。图 6 为直链淀粉/壳聚糖在不同质量比下分子链间碳原子之间的径向分布函数。从图 6a 中可以看出, 随着直链淀粉组分的降低, $g(r)$

值发生了明显的下降,表明不同直链淀粉链之间的相互作用减弱了,这主要是由于加入的壳聚糖链与直链淀粉链盘结交错在一起,阻碍了直链淀粉链之间相互作用力的形成^[19]。对于壳聚糖链而言,其变化趋势与直链淀粉链基本一致,但变化幅度要小于直链淀粉链,说明加入的直链淀粉对壳聚糖链之间的相互作用的影响要小于壳聚糖对直链淀粉的影响^[25]。

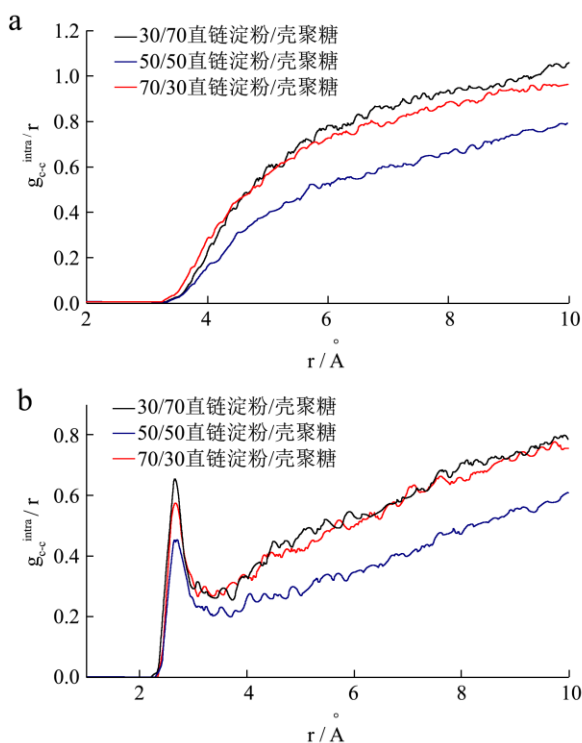


图7 直链淀粉与壳聚糖分子链之间的径向分布函数

Fig.7 Radial distribution functions between amylose and chitosan molecular chain at 300 K

注: a: 碳原子; b: 氧原子。

此外,本文还研究了不同共混比例下直链淀粉与壳聚糖分子链之间的径向分布函数,结果如图7所示。Luo^[19]等人认为共混体系中组分分子链之间的 C-C 原子对的径向分布函数能够表征共混体系的相容性, $g(r)$ 越大,相容性越好。从图7a中可以得出,当直链淀粉/壳聚糖质量比为 50/50 时,其 $g(r)$ 值显著小于其他质量比,此时的分子链之间的相互作用力最小。表明当二种共混物质含量接近时,整个体系最不相容;当共混体系中某种物质含量占主导地位时,此时体系的相容性最好。Gupta^[26]和 Wu^[27]等人研究认为分子链之间的 O-O 原子对的径向分布函数能够反映分子间存在的非键合力。分子间的非键合力可分为氢键作用力和范德华力,前者的作用范围为 2.6~3.1 Å,后者的作用范围 3.1~5.0 Å^[28]。从图7b中可以看出,3种共混体系都在 2.80 Å 附近存在着较明显有尖锐峰,但数值都不大,说明直链淀粉与壳聚糖之间存在一定氢键作用,

强度较弱;且质量比为 50/50 时,体系之间的非键合力最弱,说明此时物质最不相容。利用径向分布函数对相容性作出的判断与利用 Flory-huggins 参数得到的结论完全符合。

2.3 聚合物链的扩散系数

众所周知,聚合物链段的运动能力与聚合物状态有很大关系,其主要取决于体系的温度和溶质组成成分^[29]。因此我们可以通过分析聚合物分子链段的运动能力变化推断聚合物所处的状态。在分子动力学模拟中,我们可以凭借均方位移(MSD)来考察聚合物链段的运动能力^[19]。均方根位移是指在模拟时间间隔 t 内体系中分子的空间位置与其初始位置的偏离程度,可由存储的轨迹文件任意位置为起点截取数据计算聚合物的均方位移^[30]。聚合物链的扩散系数(D)的计算方法如下所示:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD}{t} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle}{t} \quad (2)$$

注: $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别代表原子 i 在时间 t 和初始时的位置, $\langle \rangle$ 表示系综平均值。

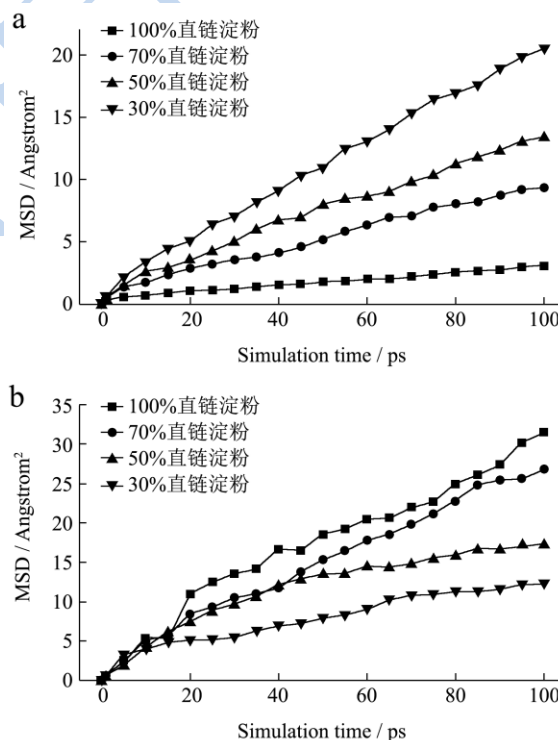


图8 直链淀粉(a)和壳聚糖(b)在共混体系中的均方位移
Fig.8 Mean-squared displacements of (a) Amylose and (b) Chitosan in pure amylose and chitosan and their blends

在 300 K 下,直链淀粉和壳聚糖在共混体系或纯体系中的 MSD 如图8所示。从图中可以看出,相对于纯物质而言,随着直链淀粉所占比例的增加,壳聚糖的 MSD 越来越小;与此相反,当直链淀粉体系中

壳聚糖含量增加时,直链淀粉的 MSD 却越来越大。表明直链淀粉能够降低壳聚糖的分子流动性,而壳聚糖却为直链淀粉段的运动能力提供了运动空间。这可能是由于直链淀粉能够降低壳聚糖链段的弛豫速率,从而抑制了壳聚糖链段的结晶速率,提高了结晶温度^[31]。对比图 8a 和图 8b,我们可以发现:当直链淀粉/壳聚糖的质量比为 30/70 时,直链淀粉链段和壳聚糖链段的 MSD 都为最大,说明二者此时的分子流动性较为活跃,即体系的相容性较好,验证了前述实验的结果。

众所周知,模拟过程是一项计算量十分巨大、计算过程复杂、费时的系统工程,需耗费大量计算资源。依据研究结果,模拟时间选用 150 ps 可分析直链淀粉和壳聚糖在不同混合比例下的“均方位移”,延长模拟时间对实验结果没有本质上的影响^[32-34],由此选定 150 ps 作为模拟时间,这与国际上通过的模拟过程和相似实验对象的分析结果一致。如 Zhou^[35]等选取 200 ps 模拟时间,研究马来酰亚胺与异丁烯交替共聚物的动力学性质;Arenaza^[36]等人选取 200 ps 模拟时间,研究 PLLA 和 PDLLA 两者的相互共混性。此外, Yang 等^[18]利用模拟手段计算交联环氧树脂的 MSD 值, Luo 等^[19]模拟 PVC 和 PEO 相互共溶性时,都是在后期模拟时间为 150 ps 下所得到的。

3 结论

为了克服壳聚糖分子链刚性较大导致膜的力学性能不强、柔韧性较差等缺点,扩大壳聚糖在食品、医药及化工领域的应用。本文采用分子动力学模拟方法,对直链淀粉/壳聚糖在纯体系或不同质量比下的 Flory-Huggins 参数 χ 、原子对之间的径向分布函数及聚合物链的扩散系数进行模拟,以期预测壳聚糖与淀粉的共混相容性,并阐述其原因。研究表明:温度与高分子聚合物的相容性存在着重要的联系,温度越高,体系的相容性越好。相比其他两种共混体系而言,在同一温度下,直链淀粉/壳聚糖质量比为 30/70 的共混体系的 χ 值最小,分子链之间的非键合力和两者聚合物链段的扩散系数最大,说明直链淀粉/壳聚糖质量比为 30/70 的相容性要优于其他两种共混体系。由于三种共混体系的 Flory-Huggins 参数 χ 都较大,分子链段相互之间的作用力都较弱,说明仅仅是直链淀粉与壳聚糖共混,其相容性都较差,还需要在共混体系中添加其他增塑剂,以提高体系的相容性。

致谢

本文得到了西北工业大学高性能计算中心的大力支持。

参考文献

- [1] Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(7): 603-632
- [2] 董静,刘群.甲壳素/壳聚糖及其衍生物的最新应用进展[J]. *医学综述*, 2011, 17(6): 921-922
DONG Jing, LIU Qun. The latest research progress in use of chitin /chitosan and their derivatives [J]. *Medical Recapitulate*, 2011, 17(6): 921-922
- [3] Zhuang P Y, Li Y L, Fan L, et al. Modification of chitosan membrane with poly (vinyl alcohol) and biocompatibility evaluation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012, 50(3): 658-663
- [4] Ojagh S M, Rezaei M, Razavi S H, et al. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water [J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(1): 161-166
- [5] 陈达佳,赵利,袁美兰,等.胶原蛋白与壳聚糖复合膜的机械性能[J]. *食品科学*, 2014, 35(9): 112-117
CHEN Da-jia, ZHAO Li, YUAN Mei-lan, et al. Mechanical properties of collagen-chitosan composite film [J]. *Journal of Food Science*, 2014, 35(9): 112-117
- [6] No H K, Meyers S P, Prinyawiwatkul W, et al. Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: a review [J]. *Journal of Food Science*, 2007, 72(5): 87-100
- [7] Li Z, Zhuang X P, Liu X F, et al. Study on antibacterial O-carboxy methylated chitosan/cellulose blend film from LiCl/N, N-dimethylacetamide solution [J]. *Polymer*, 2002, 43(4): 1541-1547
- [8] Mir S, Yasin T, Halley P J, et al. Thermal, rheological, mechanical and morphological behavior of HDPE/chitosan blend [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 414-421
- [9] Tripathi S, Mehrotra G K, Dutta P K. Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly (vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(3): 711-716
- [10] Fakhreddin Hosseini S, Rezaei M, Zandi M, et al. Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films [J]. *Food Chemistry*, 2013, 136(3): 1490-1495
- [11] Prakash Maran J, Sivakumar V, Sridhar R, et al. Development of model for mechanical properties of tapioca starch based edible films [J]. *Industrial Crops and Products*,

- 2013, 42: 159-168
- [12] Bruno I J, Cole J C, Edgington P R, et al. New software for searching the cambridge structural database and visualizing crystal structures [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2002, 58(3): 389-397
- [13] Saleem A, Azam S S, Zarina S. Docking and molecular dynamics simulation studies on glycation-induced conformational changes of human paraoxonase 1[J]. *European Biophysics Journal*, 2012, 41(2): 241-248
- [14] Gu C, Gu H, Lang M. Molecular simulation to predict miscibility and phase separation behavior of chitosan/poly (ϵ -caprolactone) binary blends: a comparison with experiments [J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2013, 22(7): 377-384
- [15] Brandrup, Johannes, et al, eds. *Polymer handbook*. Vol. 89. New York: Wiley, 1999
- [16] 邱福生,任力,王家鸣,等.分子动力学模拟预测壳聚糖的玻璃化转变温度[J].*化工学报*,2012,63(7):2285-2289
QIU Fu-Sheng, REN Li, WANG Jia-Ming, et al. Prediction of glass transition temperature of chitosan through molecular dynamic simulation [J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(7): 2285-2289
- [17] 付一政,刘亚青,兰艳花.聚丙烯玻璃化转变温度的分子动力学模拟[J].*高分子材料科学与工程*,2009,25(10):53-56
FU Yi-zheng, LIU Ya-qing, LAN Yan-hua. Molecular simulation on the glass transition of polypropylene [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(10): 53-56
- [18] Yang S, Qu J. Computing thermomechanical properties of crosslinked epoxy by molecular dynamic simulations [J]. *Polymer*, 2012, 53(21): 4806-4817
- [19] Luo Z, Jiang J. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for the miscibility of poly (ethylene oxide)/poly (vinyl chloride) blends [J]. *Polymer*, 2010, 51(1): 291-299
- [20] 曾鲁红.分子动力学模拟研究直链淀粉的增塑[D].镇江:江苏科技大学,2012
ZENG Lu-hong. Research of amylose plasticized by molecular dynamics simulation [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2012
- [21] Ionita M, Iovu H. Mechanical properties, urea diffusion, and cell cultural response of poly (vinyl alcohol)-Chitosan bioartificial membranes via molecular modelling and experimental investigation [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(5): 2464-2470
- [22] 薛兆君.聚合物共混体系相容性的分子模拟[D].上海:华东理工大学,2012
XUE Zhao-jun. Molecular simulation of the miscibility for polymer blends [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012
- [23] 齐晓飞,张晓宏,李吉祯,等.NC/NG 共混体系的分子动力学模拟研究[J].*兵工学报*,2013,34(1):93-99
QI Xiao-fei, ZHANG Xiao-hong, LI Ji-zhen, et al. Molecular dynamics simulation of NC/NG blends [J]. *Acta Arwamentarii*, 2013, 34(1): 93-99
- [24] Fu Y, Liao L, Lan Y, et al. Molecular dynamics and mesoscopic dynamics simulations for prediction of miscibility in polypropylene/polyamide-11 blends [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2012, 1012: 113-118
- [25] Suknuntha K, Tantishaiyakul V, Espidel Y, et al. Molecular modeling simulation and experimental measurements to characterize chitosan and poly (vinyl pyrrolidone) blend interactions [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, 46(12):1258-1264
- [26] Gupta J, Nunes C, Jonnalagadda S. A molecular dynamics approach for predicting the glass transition temperature and plasticization effect in amorphous pharmaceuticals [J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2013, 10(11): 4136-4145
- [27] Wu C, Xu W. Atomistic molecular simulations of structure and dynamics of crosslinked epoxy resin [J]. *Polymer*, 2007, 48(19): 5802-5812
- [28] Gupta K M, Hu Z, Jiang J. Molecular insight into cellulose regeneration from a cellulose/ionic liquid mixture: effects of water concentration and temperature [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(13): 4425-4433
- [29] 董仕晋.分子动力学与介观动力学模拟在聚合物多相体系中的应用[D].长春:吉林大学,2011
DONG Shi-jin. Application of molecular dynamics and mesoscopic dynamics simulations in polymeric multi-phase systems [D]. Changchun:Jilin University, 2011
- [30] 丁丽颖,耿春宇,赵月红,等.甲烷水合物分解及自保护效应的分子动力学模拟[J].*中国科学-B 辑*,2008,38(2):161-169
DING Li-ying, GENG Chun-yu, ZHAO Yue-hong, et al. Molecular dynamics simulation of dissociation and the protective effect of methane hydrate [J]. *Science in China: Series B*, 2008, 38(2): 161-169
- [31] Castro R E N, Toledo E A, Rubira A F, et al. Crystallisation and miscibility of poly (ethylene oxide)/poly (vinyl chloride) blends [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(4): 699-703

- [32] Wu C. Simulated glass transition of poly (ethylene oxide) bulk and film: a comparative study [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(38): 11044-11052.
- [33] Rao Z, Wang S, Peng F. Self diffusion of the nano-encapsulated phase change materials: a molecular dynamics study [J]. Applied Energy, 2012, 100: 303-308.
- [34] Chang K S, Wang Y L, Kang C H, et al. Molecular dynamics simulations of polymeric structure and alcohol-membrane surface affinity of aromatic polyamide membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 382(1): 30-40
- [35] Zhou Q H, Li M, Yang P, et al. Effect of hydrogen bonds on structures and glass transition temperatures of maleimide-isobutene alternating copolymers: molecular dynamics simulation study [J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2013, 22(2): 107-114
- [36] Martinez de Arenaza I, Meaurio E, Coto B, et al. Molecular dynamics modelling for the analysis and prediction of miscibility in polylactide/polyvinylphenol blends [J]. Polymer, 2010, 51(19): 4431-4438

现代食品科技