

信息技术应用

分子模拟在淀粉研究中的应用

曾鲁红,高延敏,刘坤鹏,毛慧文

(江苏科技大学材料科学与工程学院,江苏 镇江 212003)

摘要:综述了分子模拟技术的方法,重点阐述了分子模拟在淀粉研究中的运用进展。在此基础上分析了分子模拟在淀粉研究中的不足,展望了利用分子模拟研究淀粉的应用前景。

关键词:分子模拟;淀粉;进展

中图分类号:TQ321

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)02-0083-04

Progress in application of molecular simulation in starch researching

ZENG Lu-hong, GAO Yan-min, LIU Kun-peng, MAO Hui-wen

(College of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science & Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: The technology of molecular simulation is reviewed, the application progress of molecular simulation in research of starch is emphatically described. On this basis, the insufficiency of molecular simulation applied in starch is analyzed, and the prospect of starch research based on molecular simulation is to be unholded.

Key words: molecular simulation; starch; progress

塑料是应用最广泛的高分子材料,自问世以来,已经渗透到工农业和人们生活的各个领域,按使用体积计算已居世界首位^[1]。然而,传统塑料大多是石油类聚烯烃塑料,来源是不可再生的石油,并且它给人们生活带来便利的同时,也带来了大量的固体废弃物,严重污染了人类的生存环境^[2-3];因此,使已有的塑料降解或采用天然的高分子材料成为了研究热点。淀粉是绿色植物经光合作用形成的产物,但同时也存在于微生物中^[4-5]。淀粉作为一种天然高分子化合物,是可再生的无限资源,品种繁多,成本低廉,且能在各种自然环境下完全降解,最终分解为CO₂和H₂O,不会对环境造成任何伤害,因此,以淀粉为基体的塑料已成为国内外研究开发最多的一类绿色塑料^[6-9]。

目前淀粉材料的研究依然主要依赖于大量尝试性实验以及一些不完备的理论,在这种情况下大量的时间被浪费在最终结果不理想的材料的制备和表征上,由于缺少理论方面的指导,致使研究走了很多的弯路,浪费了时间和研究费用;由于淀粉结构的复杂性,分子内部的相互作用机理尚无法采用实验手段表征,例如:淀粉分子的内部结构、特性以及淀粉分子和其他物质之间的相互作用机理等。如何解决这些问题成为了淀粉研究的难点。分子模拟技术是在分子层面研究物质之间相互作用的有利工具,其

技术为研究淀粉分子间的相互作用带来了希望。研究者可以借助分子模拟设计出最佳的分子结构,了解分子的特性,设计出最佳的反应途径,预测合成的可能性,并评估所欲合成分子的适用性,或者了解目标物质分子与其他物质间的相互作用等,从而节省许多时间和避免材料的浪费。因此,许多淀粉研究者便将研究的目光投向了分子模拟。

1 分子模拟技术

分子模拟(Molecular Simulation)为20世纪60年代发展起来的一种计算机模拟方法。早期,分子模拟担当的角色多为纯粹的解释,到20世纪90年代,分子模拟进入到了一个新阶段,逐渐过渡到解释、指导、预测三位并行^[10]。它是通过计算机来模拟分子的结构与行为,从而获得研究体系中所有分子的大量微观信息,如分子在各种表面上的动态行为、玻璃态的分子结构、分子运动的特征、大分子的折叠等,然后通过对其进行大量微观的分析和统计获得所需的行为和性质^[11]。

将其引入淀粉材料的研究过程的优势在于以下方面:①分子模拟从研究分子之间的相互作用出发,利用统计方法得到整个系统的宏观性质。由于是基于分子运动动力学规律的一种方法,因而它从系统的微观状态出发,可以获得实验中难以或无法获得

收稿日期:2010-11-22

作者简介:曾鲁红(1985-),女,硕士生,372059214@qq.com;高延敏(1964-),男,博士,教授,研究方向为涂料、黏合剂、油墨和复合材料等,通讯联系人,0511-84497908, gao-y-m12@sohu.com。

的一些信息,特别是许多原子水平的相关信息,有助于深入理解淀粉与其他物质的作用机理。②通过分子模拟可以研究小分子在淀粉分子间和分子内的扩散行为,建立淀粉材料材料-微观结构-宏观分离性能之间的内在联系,为淀粉材料的设计、制备与应用提供理论指导。③在进行昂贵的实验合成、表征、加工、组装和测试之前,先利用计算机进行材料的设计、表征和优化,预测淀粉材料的各项性能,减少不必要的实验工作,节约大量的成本。

分子模拟的方法主要有 4 种:量子力学方法,分子力学方法,分子动力学方法和分子蒙特卡洛法^[12]。其中,用量子力学可以描述电子结构的变化,而分子力学可以描述基态原子结构的变化^[13]。这 2 种方法,严格地讲,描述的是绝对零度的分子结构,但分子力学的精确性一般低于量子力学法^[14]。用分子动力学可以描述各种温度的平均结构以及结构的物理变化过程^[15-17]。分子的蒙特卡洛方法通过玻尔兹曼因子的引入能够描述各种温度的平均结构^[18]。

2 分子模拟在淀粉研究中的运用

随着分子模拟技术的不断发展,人们越来越意识到分子模拟对于高分子研究的重要性,也就有越来越多的研究者运用分子模拟的方法来研究高分子材料。在淀粉塑料中也不例外。分子模拟在淀粉研究中的应用,目前主要体现在以下几个方面:

2.1 淀粉结构方面的分子模拟

江南大学张革新等^[16]运用分子动力学的方法模拟了直链淀粉分子的结构,模拟出的直链淀粉分子结构是一条螺旋长链,与实际的淀粉分子结构基本相符。

广西大学龙剑英等^[19-20]运用量子力学方法研究了淀粉分子的电子结构,得出淀粉分子的反应活性中心为 C₃、C₂ 位和 C₆ 位的羟基,其活性顺序是 C₃ 位羟基 > C₂ 位羟基 < C₆ 位羟基,糖苷键的成键效应不大,反键效应较明显,糖苷键中 C—O 键极性大,键级小,氧上带很多电荷,离子性明显,易受亲电试剂的进攻,各结构单元的分子轨道大多定域在自身范围内,结构单元间的相互作用集中在连接两环的成键性较弱的糖苷键上,脱水葡萄糖单元环数的增加对环上活性中心的反应活性影响不大。

Yu 等^[21]运用分子动力学方法研究了甲基效应对直链淀粉和纤维素的稳定性和溶解自由能的影响,研究表明,甲基效应对 O-2 和 O-3 稳定性的

减小的影响要高于 O-6,尤其对 O-2 的影响最为大。

Sakajiri 等^[22]运用分子动力学的方法研究了直链淀粉和壳聚糖的不同构象的热性能的差异,主要是通过分子动力学(MD)的计算模拟了直链淀粉和壳聚糖的加热和退火效应。研究证明:①直链淀粉的表面能是一个山谷,其能量最低对应于螺旋结构;②发夹结构和扩展结构的壳聚糖同样稳定,并且这些结构之间是不容易转变的。

2.2 增塑剂对淀粉的增塑的模拟

上海交通大学姜闻博^[10]综合运用了量子力学和分子动力学方法模拟了淀粉基可降解塑料,研究了淀粉脱水葡萄糖单元的电荷分布和反应活性、不同取代度的乙酰化淀粉和不同种类多元醇塑化淀粉的结构和能量性质以及淀粉和不同聚合度共混的相容性,得出以下结论:①脱水葡萄糖单元上的羟基氧原子受到亲电试剂攻击的反应活性为 O-2 > O-3 > O-6;②随着取代度的增加,乙酰化改性淀粉的内聚能密度(CED)降低。当取代度 > 2 时,乙酰化淀粉的内聚能密度在塑料的范围,淀粉的热塑性得到改善。③对分别采用乙二醇、丙三醇、山梨醇塑化天然淀粉的计算结果表明相同质量比的条件下,C 链越短的多元醇塑化效果越好,而它在淀粉中的扩散系数也越大。④采用 Flory-Huggins 理论计算的淀粉和丙三醇及不同聚合物的相容性结果表明,聚乙烯醇(PVA)、乙烯-乙醇共聚酯(EVOH)和淀粉相容性较好,聚乙烯(PE)和淀粉相容性较差,而聚羟基乙酸(PGA)、聚乙二醇(PEG)、丙三醇、聚己内酯(PCL)介于它们之间。

Sankri 等^[23]模拟了离子液体对直链淀粉的增塑,发现咪唑类离子液体对淀粉有很好的增塑作用,并且[BMIM]Cl 作为增塑剂塑化的淀粉比甘油塑化淀粉的塑化效果要好,且抗水性也更好,而[AMIM]Cl 塑化的淀粉的塑化效果不如[BMIM]Cl,且吸水性也差。

Momany 等^[24]运用分子动力学法模拟了聚合度为 240 的直链淀粉片段的玻璃化转变温度和水分子在直链淀粉中的扩散。模拟研究发现直链淀粉的玻璃化温度在 316 K 左右,与实验所得的 320 K 相符;团簇水分子在直链淀粉中的扩散的模拟也与前人所报道的实验结果一致。

2.3 淀粉与其他物质之间的相互作用的模拟

Kela 等^[25]运用分子动力学的方法研究了纸浆纤维素和乙酰化阳离子直链淀粉衍生物在分子水平

的相互作用。研究表明,离子作用和静电“类氢键”作用在模拟的模型系统中均存在,并且对乙酰化阳离子直链淀粉在纸浆纤维素表面的吸附有着重大的影响。乙酰量和阳离子化对这种吸附作用也有重要的影响。另外,当引入水分子后,显著影响了阳离子直链淀粉衍生物在纸浆纤维素表面的吸附作用。乙酰量,尤其是阳离子化对这种吸附作用有重要的影响。阳离子团不仅不仅在聚合物表面上的吸附显著,但如果阳离子化程度过高,它们也能增加表面亲水;而乙酰化程度较高的聚合物被发现增加聚合物处理模型表面的疏水性。

Xie 等^[26]运用分子动力学的方法模拟研究了单臂碳纳米管与直链淀粉的非共价键结合。图1、图2为他们模拟的淀粉分子与碳纳米管之间的相互作用过程。研究发现直链淀粉和碳纳米管之间的相互作用由直链淀粉和碳纳米管的尺寸决定,既可以是包裹,也可以是嵌入。和其他研究者得出的结论一样,范德华力是直链淀粉和碳纳米管之间的主要结合力。整体而言,直链淀粉和碳纳米管的分子动力学模拟表明,直链淀粉是一种能使碳纳米管功能化的物质,它可以用来绑定碳纳米管,这将为开发新的功能化碳纳米管提供可能。

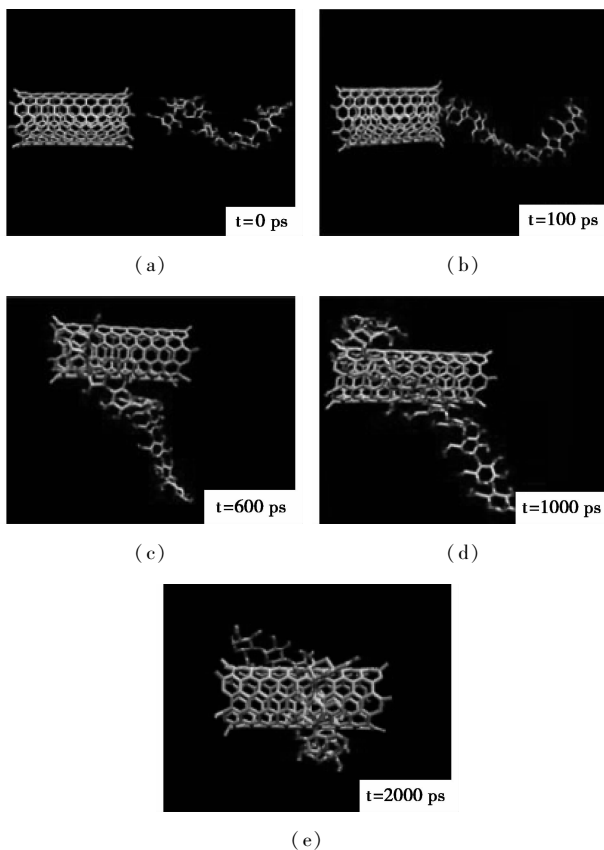


图1 直链淀粉-碳纳米管体系的包裹过程模拟

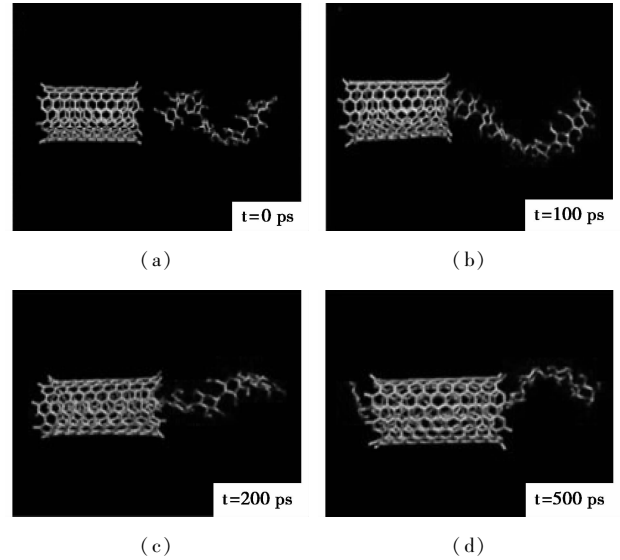


图2 直链淀粉-碳纳米管体系的嵌入过程模拟

2.4 分子模拟在淀粉研究中存在的问题

目前人们已经应用分子模拟技术对淀粉进行了大量的研究,取得了一定的研究成果。但也存在一些问题。目前人们运用分子模拟技术对淀粉进行研究,还仅仅局限在直链淀粉,尚未有人模拟研究支链淀粉以及直链淀粉和支链淀粉的共同体系。而自然界中的淀粉是以直链和支链的形式共同存在的,这就需要了解支链淀粉以及直链淀粉和支链淀粉共混体系的各种性质,才能更好地为淀粉材料的运用提供帮助。因此,假如能应用分子模拟的方法研究支链淀粉以及直链淀粉和支链淀粉共混的体系,就能更了解自然界中存在的淀粉的各种性质,扩展淀粉的运用。

3 展望

分子模拟已经在淀粉研究的一些领域中得到了应用,如直链淀粉结构,增塑剂对淀粉的增塑,直链淀粉与其他物质之间的相互作用等。今后随着分子模拟技术的发展与完善,分子模拟技术在淀粉研究中的应用将会更加广泛,如在淀粉材料的开发及其结构改性等方面,模拟其结构、能量及性能的改变,预测淀粉材料的稳定结构及反应方向,增塑剂对淀粉的增塑效果表征,以及淀粉材料的耐水性预测等,达到通过分子模拟结果指导实验,同时又通过部分实验研究验证分子模拟计算结果。相信分子模拟一定在淀粉研究中扮演越来越重要的角色。

参考文献

- [1] 王周玉. 可生物降解高分子材料的分类及应用[J]. 四川工业

- 学院学报,2003,145(3):145-147.
- [2] 邱清华. 全淀粉热塑性塑料研究进展[J]. 现代工业,1999,19(9):15-17.
- [3] Narayan R, Lafayette W. Environmentally degradable plastics[J]. Kunststoffe German Plastics,1989(79):92-95.
- [4] Schlegel H G. Allgemeine Mikrobiologie [M]. Thieme Verlag, 1985.
- [5] Bayer H, Walter W. Lehrbuch der Organischen Chemie [M]. Stuttgart,1988.
- [6] 任杰. 可降解与吸收材料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [7] 朱常英,由英才,寇小娣,等. 含淀粉生物降解塑料[J]. 离子交换与吸附,2000,16(2):182-187.
- [8] Vansoest J G, Vliegthart J F G. Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties[J]. Trend Biotechnol,1987,15(6):208-213.
- [9] Zugenmaier P Sarko. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides IV: A method for detailed crystal structure refinement of polysaccharides and its application to V-amylose[J]. Biopolymers, 1976,15(11):2121-2136.
- [10] 姜闻博. 淀粉基可降解塑料的分子模拟和改性研究[D]. 上海:上海交通大学,2007.
- [11] 由涛,陈龙祥,张庆文,等. 分子模拟方法在渗透汽化膜研究中的应用进展[J]. 化工进展,2009,28(8):1302-1306,1312.
- [12] 朱伟平. 分子模拟技术在高分子领域的应用[J]. 塑料科技, 2002,151(5):23-33.
- [13] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 北京:科学出版社,2002.
- [14] 王艺峰,程时远,王世敏,等. 高分子材料模拟中的分子力学法和力场[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(1):10-14.
- [15] Allinger N L. Molecular Mechanics in Theoretical and Computational Methods for Organic Chemistry[M]. Dordrecht:Kluwer Academic Publishers,1991.
- [16] 张革新,王正武,李炜疆,等. 直链淀粉结构的分子动力学模拟[J]. 江南大学学报,2005,4(6):642-644.
- [17] McQuarrie D A. Statistical Mechanics[M]. New York:Harper and row,1976.
- [18] 杨玉良,张红东. 高分子中的 Monte Carlo 方法[M]. 上海:复旦大学出版社,1995.
- [19] 龙剑英,龙翔云,叶国桢,等. 淀粉分子电子结构的量子化研究(I):结构单元、糖苷键和氢键的特性[J]. 广西科学,2002,9(1):34-37,42.
- [20] 龙剑英,龙翔云,叶国桢,等. 淀粉分子电子结构的量子化研究(II):结碎片分子轨道计算及结构单元间的相互作用[J]. 广西科学,2002,9(1):38-42.
- [21] Yu Haiibo, Amanner Manfred. Effect of methylation on the stability and solvation free energy of amylose and cellulose fragments: A molecular dynamics study [J]. Carbohydrate Research, 2004, 339: 1697-1709.
- [22] Sakajiri Tetsuya, Kikuchi Takeshi, Simon Istvan, et al. Molecular dynamics approach to study the discrepancies in the thermal behavior of amylose and chitosan conformations[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2006, 764:133-140.
- [23] Sankri Abdulkader, Arhaliass Abdellah. Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82: 256-263.
- [24] Momany Frank A, Willett J L, Schnupf Udo, et al. Molecular dynamics simulations of a cyclic-DP-240 amylose fragment in a periodic cell: Glass transition temperature and water diffusion [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78: 978-986.
- [25] Kela L, Knuutinen J, Linnanto J, et al. Interaction between cationic amylose derivatives and a pulp fiber model surface studied by molecular modelling [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2007, 819:1-12.
- [26] Xie Y H, Soh A K. Investigation of non-covalent association of single-walled carbon nanotube with amylose by molecular dynamics simulation [J]. Materials Letters, 2005, 59: 971-975. ■

一批油气化工项目有望“十二五”期间落户海南

在大力发展高新技术、转变工业发展方式的基础上,“十二五”期间海南省将积极推进东方工业园和洋浦经济开发区两大产业基地建设,形成油气化工产业集群和全国主要的石化产业基地。届时,一批拥有广阔市场前景的油气化工深加工项目将落户海南。

“十二五”期间,东方工业园和洋浦经济开发区将主抓一批龙头项目的开工和投产,包括 210 万 t/a PTA 项目、中海油 LNG 项目、国家战略石油储备项目、海南炼化扩能项目、10 万 t/a 燃料乙醇项目、205 万 m³/a 成品油保税库项目等。

中海油 LNG 项目总投资约 62 亿元,建设内容包括液化天然气(LNG)接收站、LNG 码头和输气干线三部分,届时将按分期建设方式实施。

2011 年,中国石化与安哥拉国家石油公司在海口签署

合作意向,将中国石化海南炼化产能从 800 万 t/a 提高到 2 000 万 t/a,由安哥拉国家石油公司提供原料来源。安哥拉石油和天然气储量丰富,安哥拉国家石油公司是该国唯一的石油勘探开发特许权所有者。目前,中国石化正就海南炼化扩能方案进行研究。

“十二五”期间,海南省将依托现有炼油产能和正在实施的对二甲苯装置,建设以原油为龙头的油品和芳烃产业链;以石脑油制烯烃为龙头,往下游发展,建设一批市场前景广阔、经济效益好的石油化工深加工项目;积极推进洋浦、东方产业基地建设,面向国内外 2 个市场,发挥港口和国家级开发区的优势,吸引国内外有实力的厂商投资建设高附加值、高技术含量的新型材料、专用化学品及精细化工项目,形成海南油气化工产业集群和全国主要的石化产业基地。(高虹)