

# 基于分子动力学模拟的纤维素 II 扩散性质研究

陈 玉 , 江学为

(武汉纺织大学 a.服装学院; b.服装数字化工程技术研究中心, 湖北 武汉 430073)

**摘要:**再生纤维素纤维具有优良的吸湿性和染色性能,但是结晶区的染色性能仍然不理想。针对结晶区难染色问题,从分子水平对纤维素 II 晶体的扩散性质进行研究是十分必要的。本文构建了纤维素 II 的原子模型,对该模型进行了分子动力学模拟。在系统温度为 300 K 时,晶胞参数相对实验结果在 4.083% 之内波动,说明所建模型是合理的。模拟结果表明水分子的扩散系数是纤维素 II 的 457.413 倍,纤维素 II 边缘区域的扩散系数是其整体的 1.189 倍,是其内部的 2.254 倍。边缘和中心区域的 origin 层的扩散系数均大于在 center 层。纤维素在 Y 轴的扩散系数最大,X 轴的扩散系数其次。因此,在纤维素 II 晶型中,边缘区域和 Y 轴方向更易于扩散。这为改进纤维素纤维染色工艺提供了一定的指导意义。

**关键词:**扩散;纤维素 II;分子动力学模拟;染色;晶胞参数

中图分类号:TS151

文献标志码:B

文章编号:2095-4131-(2019)03-0026-05

## Research on Diffusion Properties of Cellulose II based on Molecular Dynamics Simulation

CHEN Yu, JIANG Xue-wei

(a. School of Fashion; b. Wuhan Textile and Apparel Digital Engineering Technology Research Center, Wuhan Textile University, Wuhan 430073 China)

**Abstract:** The regenerated cellulose fiber has excellent moisture absorption and dyeing property, but the dyeing property of the crystalline region is still not ideal. It is necessary to study the diffusion properties of cellulose II from the molecular level in order to solve the problem of difficult dyeing in the crystalline region. In this paper, the atomic model of cellulose II is constructed, and the molecular dynamics simulation of the model is carried out. When the system temperature is 300 K, the relative experimental results of the cell parameters fluctuate within 4.083%, indicating that the model is reasonable. The simulation results show that the diffusion coefficient of the water molecules is 457.413 times that of the cellulose II. The diffusion coefficient of the edge area of the cellulose II is 1.189 times that of the whole, and is 2.254 times that of the internal region. The diffusion coefficients of the origin layer in the edge area and the internal region are greater than in the center layer. The diffusion coefficient of the cellulose II is the largest in the Y-axis, followed in the X-axis. Therefore, in the cellulose II, the edge region and the Y-axis direction are more easily diffused. This provides a certain guiding significance for improving the

收稿日期:2019-01-03;修回日期:2019-05-05

基金项目:湖北省重点实验室开放课题(STRZ2018004)

通信作者:江学为,博士,武汉纺织大学副教授、硕士生导师

dyeing process of the cellulose fiber.

**Key words:** Diffusion; Cellulose II; Molecular dynamics simulation; Dyeing; Unit cell parameters

再生纤维素纤维具有优异的吸湿透气性能,主要是由于具有比天然纤维素较低的结晶度及多孔性<sup>[1-2]</sup>。但是从微观结构角度出发,由于结晶区的存在依然是造成纤维素纤维染色中存在染色不均匀以及色牢度不强的原因。因此,为了进一步提高再生纤维素的吸湿透气、优化染色性能,从微观结构研究结晶区的扩散性质十分必要。纤维素 II 晶体由 origin 和 center 两条反平行链折叠组成,为单斜晶体,  $P2_1$  空间群。其晶胞参数分别为  $a=8.01\text{\AA}$ ,  $b=9.03\text{\AA}$ ,  $c=10.31\text{\AA}$ ,  $\gamma=117.1^\circ$ <sup>[3]</sup>。实验上, Topgaard 利用核磁共振方法研究了各项异性的纤维素的自扩散系数,一定程度描述了纤维的多孔网络信息,但是主要研究对象为纤维素<sup>[4-7]</sup>。而 Maurer 等利用分子动力学模拟研究纤维素 II 表面模型,提出纯水不足以在微观尺度上使纤维素膨胀,而在纤维素所有的表面上有吸附现象发生<sup>[8]</sup>。但其关注的是纤维素表面的吸附现象,而并没有将纤维素 II 晶型内部与外部以及 origin 和 center 链层间的扩散对比分析。

在实验上测量纤维素晶型的自扩散系数十分困难,通常是用溶剂的扩散来侧面反映。随机计算科学的发展,分子动力学方法能够得到定性和定量的纤维素微观结构信息而被广泛应用<sup>[9]</sup>。然而,对于分子动力学纤维素扩散的研究大多学者侧重于纤维素 I 晶型的研究<sup>[10-12]</sup>,而对于纤维素 II 晶型的分子动力学的扩散研究十分少见。本文针对于纤维素 II 结晶区染色扩散的困难等问题,利用分子动力学方法从分子水平对结晶区的不同方向、片层及内部和边缘进行探究,系统地分析其扩散性能。

## 1 纤维素 II 晶体模型

纤维素 II 由 center 和 origin 两条反平行链重复排列组成,该晶体单斜体。初始模型

中晶胞参数分别为  $a=8.100\text{\AA}$ ,  $b=9.030\text{\AA}$ ,  $c=10.310\text{\AA}$  (纤维素 II 轴向),  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=117.101^\circ$ 。根据实验结果获得纤维素 II 晶型的原子坐标,利用空间群及对称操作,构建  $6\times 6\times 10$  纤维素 II 晶体模型(如图 1)。

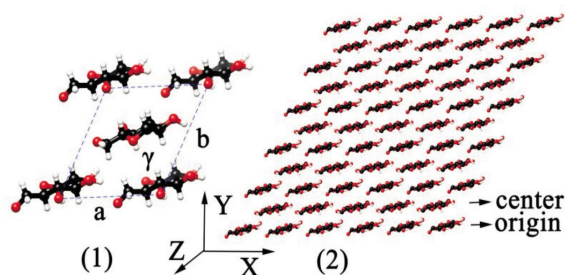


图 1 纤维素 II [(1) 晶胞参数, (2) 初始模型]

Fig.1 Cellulose II [(1) Cell parameters, (2) Initial model]

## 2 方法与验证

对建立的纤维素 II 晶体初始模型添加水溶剂,如图 2 (1)。为了模拟真实情况,利用力场 GLYCAM\_06j-1 进行分子动力学模拟,采用最陡下降法和共轭梯度法依次进行能量优化<sup>[13-14]</sup>。从 0K 开始分段加热到 300K,加热过程中的步长为  $0.5\text{fs}$ 。在模拟前,进行了 5ns 预平衡处理,成品模拟为 100ns,步长为  $2\text{fs}$ ,非键相互作用截断半径为  $12\text{\AA}$ 。分子动力学模拟后的模型如图 2 (2)。

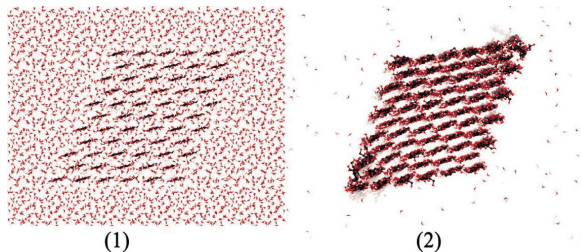


图 2 纤维素 II 模型 [(1) 加水后模型, (2) 模拟后模型]

Fig.2 The model of cellulose II [(1) Water-added model, (2) Simulated model]

晶胞参数是晶体的重复单元的参数表征。通过对计算分子动力学模型中原子组成的体系的轨迹结构,得到晶胞参数。并将模拟后的

晶胞参数与模拟前的晶胞参数对比, 以及将其与参考文献<sup>[3]</sup>进行对比, 如图 3。

由图 3 可知, 晶胞参数与初始模型进行对比 a 增加了 4.083%, b 减少了 2.399%, c 增加了 4.060%,  $\gamma$  增加了 0.915%。与实验参数进行对比 a 增加了 5.25%, b 减少了 2.507%, c 增加了 3.558%,  $\gamma$  增加了 0.915%。整体而言, 由于晶胞参数的微小变化, 表明所建模型是合理的。因此本文选取稳定后的轨迹, 从分子动力学形态结构的变化

来探究其吸湿透气、染色的性能。此外, 从模拟后可以观察到纤维素 II 边缘出现扭转的现象, 说明纤维素的链在运动, 因此对纤维素分子的扩散性质进行分析。

### 3 结果与讨论

纤维素分子的链运动对纤维素的机械性能及热稳定性有很大的影响, 纤维素链运动越是强烈, 纤维素的机械性能及热稳定性越差。扩散是由于分子热运动而产生的质量迁移的现象<sup>[15]</sup>。由 Einstein 关系式得出扩散公式如下(1)

$$D(t) = \frac{1}{2} \frac{dMSD(t)}{dt} \quad (1)$$

式中,  $t$  是关联时间,  $D$  为扩散系数, 也是扩散的运输系数, MSD (mean square displacement) 是均方根位移。利用扩散原理, 对纤维素 II 溶液进行分析。

#### 3.1 纤维素 II 晶体的溶液自扩散系数

对于整个纤维素 II 系统在不同方向的扩散如图 4。其中 R (Over MSD) 表示整体的平均扩散系数, X、Y、Z 分别表示三个方向的平均扩散。

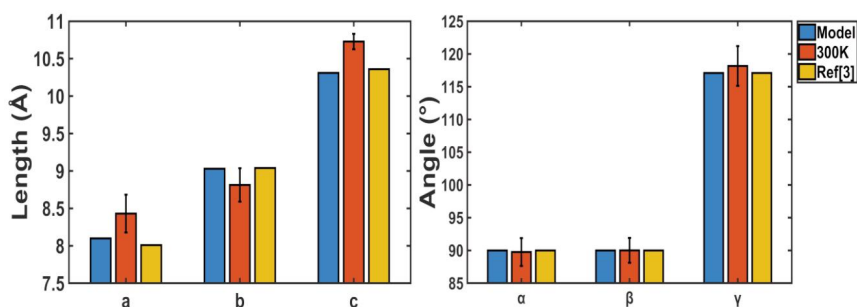


图 3 晶胞参数

Fig.3 Cell parameters

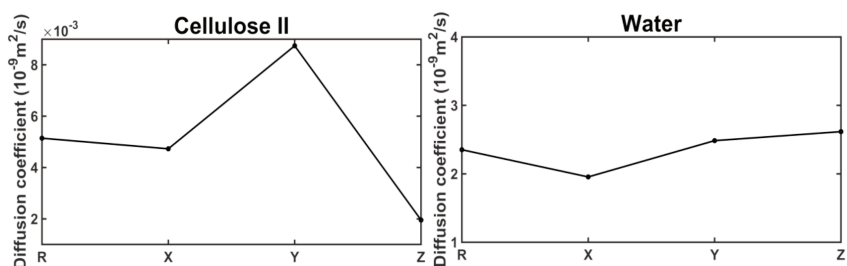


图 4 整体的扩散系数

Fig.4 All diffusion coefficients

由图 4 可知, 水分子的扩散是纤维素 II 晶体的扩散系数 457.413 倍。说明水分子受到的约束力远小于纤维素 II 分子, 其运动剧烈。纤维素 II 晶体的扩散系数如此小, 与它内部的相互作用如氢键、范德华作用等性质以及纤维素 II 分子结构有很大关系<sup>[16-17]</sup>, 相对于柔性的无定形区表现为刚性。就微观纤维素 II 晶体的扩散而言, 纤维素 II 晶体在 X、Y、Z 三个方向的扩散系数分别为  $4.729 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 、 $8.741 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$  和  $1.954 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ , 即在 Y 轴的方向最大, Z 轴最小。纤维素 II 晶体整体平均的自扩散系数  $5.142 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$  比实验上 Topgaard 对纤维素的扩散系数 ( $1.68 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ ) 小一个量级<sup>[5]</sup>, 这可能是由于实验上并不是纯的纤维素晶体, 是由其他物质的存在而造成的。溶剂水分子的扩散在 X、Y、Z 三个方向的扩散系数分别为  $1.955 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 、 $2.485 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  和  $2.626 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ , 即在 Z 轴的扩散系数最大, X 轴最小。而在我们在 300K 所得到的水的总平均扩散系数  $2.352 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ , 与娄彦敏水分子扩散系数趋势以及与所得结论  $2.30 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  非常接近<sup>[8, 12]</sup>。纤维素晶胞参

数在 a 和 c 方向增加而在 b 方向减少,与纤维素 II 在 X 和 Y 方向扩散明显大于 Z 轴相关。为了更全面分析扩散,将从不同的片层以及区域进行纤维素 II 扩散系数分析。

### 3.2 不同层的扩散

由于从模拟后观察到纤维素 II 晶体边缘处的分子出现扭转现象,考虑到可能是因为模拟后的边界效应影响。因此,从 origin 层和 center 层将纤维素 II 晶型分为内部和边缘两个区域,对纤维素 II 晶型的扩散进行更为细致的研究,如图 5。

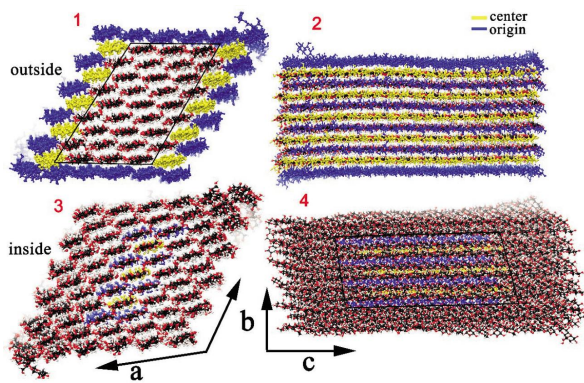


图 5 纤维素 II 中心部分和边缘区域划分 (1: 黑色方框外的蓝色和黄色区域表示边缘区域; 2: 边缘区域的侧面图; 3: 中心区域的正面图; 4: 黑色方框内为中心区域)

Fig.5 The outside and inside regions of cellulose II (1:The region outside the black box represents the edge area. 2: The side view of the edge area. 3: The front of the center area. 4: The center area in the black box)

划分中心区域和边缘区域后,对纤维素 II 晶体进行扩散性质的分析计算如图 6。

由图 6 可知,在边缘区域不同方向上的扩散系数的趋势与整体扩散趋势相同,均是 Y 方

向扩散系数最大,Z 方向扩散系数最小。但 R 值是整体纤维素 II 扩散系数的 1.189 倍。在边缘区域中,origin 层的扩散系数比 center 层的大 20.748%。在内部的不同方向的扩散也是 Y 方向上扩散系数最大,Z 方向上的最小。相对而言,此时的 Y 和 X 轴扩散系数相近。但内部 R 值却比边缘区域小 55.625%。同样,在 origin 层的扩散系数大于 center 的扩散系数。此时的 origin 层的扩散系数大于 center 层的 38.774%。

总之,纤维素 II 晶体边缘区域扩散大于内部扩散,且大于整体的扩散。在温度和压力一定下,纤维素 II 晶体的扩散与水分子在不同方向上的扩散是互补的。此外,所有的 origin 层的扩散系数大于 center 层 20~40%。在 Y 方向、边缘区域以及 origin 层扩散较大。

### 4 结论

本文利用 GLYCAM\_06j-1 力场对纤维素 II 晶体进行了分子动力学模拟,分析了其扩散性质。通过晶胞参数分析,验证模型合理性。研究结果表明纤维素 II 晶体中边缘处与 Y 轴方向更易于扩散,为染剂分子对纤维素 II 晶体染色的方向性提供一定的指导。由于研究时间限制,对不同温度下扩散性和不同纤维素 II 模型的扩散性没有进行分析和讨论,我们将在今后工作中进一步研究。

### 参考文献:

[1]Smart fibres, fabrics and clothing: fundamentals and

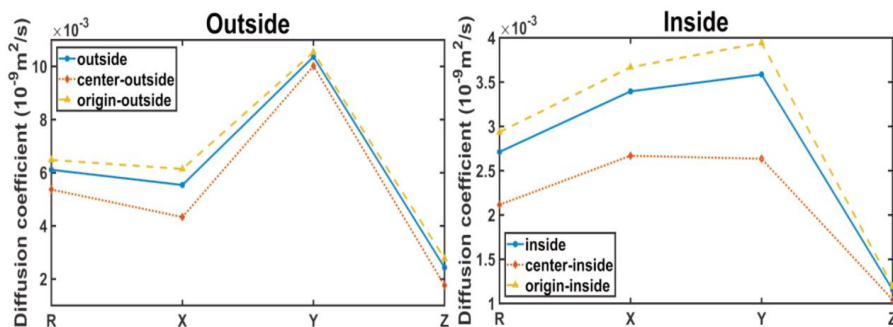


图 6 内部和外部的扩散

Fig.6 Internal and external proliferation

- applications[M]. Elsevier, 2001.
- [2]Nagarajan S, Skillen N C, Irvine J T S, et al. Cellulose II as bioethanol feedstock and its advantages over native cellulose [J].Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 77: 182-192.
- [3]Kolpak F J,Blackwell J.Determination of the structure of cellulose II [J]. Macromolecules, 1976, 9 (2): 273-278.
- [4]Topgaard D, S. derman O.Diffusion of water absorbed in cellulose fibers studied with  $^1\text{H-NMR}$ [J]. Langmuir, 2001, 17(9): 2694-2702.
- [5]Topgaard D, S. derman O.Self-diffusion in two-and three-dimensional powders of anisotropic domains: an NMR study of the diffusion of water in cellulose and starch [J].Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106 (46): 11887-11892.
- [6]Horvath A T, Horvath A E, Lindstro?m T, et al. Diffusion of cationic polyelectrolytes into cellulosic fibers[J]. Langmuir, 2008, 24(19): 10797-10806.
- [7]Nishiyama Y, Asaadi S, Ahvenainen P, et al.Water-induced crystallization and nano-scale spinodal decomposition of cellulose in NMMO and ionic liquid dope[J]. Cellulose, 2019, 26(1): 281-289.
- [8]Maurer R J, Sax A F, Ribitsch V.Molecular simulation of surface reorganization and wetting in crystalline cellulose I and II [J]. Cellulose, 2013, 20(1): 25-42.
- [9]陆小华,王俊,朱宇,等. 分子动力学模拟研究流体微观结构和扩散性质[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2002(1):7-11.  
LU Xiao-hua, Wang Jun, Zhu Yu, et al. Application of molecular dynamics in studying microstructure and diffusion coefficients of liquids [J]. Journal of Nanjing University(Natural Science Edition), 2002 (1): 7-11.
- [10]廖瑞金, 朱孟兆, 严家明, 等. 纤维素 I $\beta$  晶体热力学性质的分子动力学研究[J]. 化学学报, 2011(2): 163-168.  
LIAO Rui-Jin, Zhu Meng-zhao, Yan Jia-Ming, et al. Molecular Dynamics Study of Thermodynamic Properties of Cellulose I $\beta$  Crystal [J]. Acta Chimica Sinica, 2011(2):163-168.
- [11]Xu B, Chen Z. Formaldehyde diffusion within crystalline and amorphous cellulose at different temperatures and electric fields:A molecular dynamics study [J].Indoor and Built Environment, 2019, 28 (2): 175-185.
- [12]Sahputra I H, Alexiadis A, Adams M J. Effects of Moisture on the Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose and the Mobility of the Water Molecules as Studied by the Hybrid Molecular Mechanics -Molecular Dynamics Simulation Method [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2019,57,454-464.
- [13]Kirschner K N, Yongye A B, Tschampel S M, et al. GLYCAM06: a generalizable biomolecular force field. Carbohydrates [J].Journal of computational chemistry, 2008, 29(4): 622-655.
- [14]Gomes T C F, Skaf M S. Cellulose-Builder: A toolkit for building crystalline structures of cellulose [J]. Journal of computational chemistry, 2012, 33 (14): 1338-1346.
- [15]Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids [M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [16]Hori R, Wada M. The thermal expansion of cellulose II and III crystals[J]. Cellulose, 2006, 13(3): 281-290.
- [17]Miyamoto H, Abdullah R, Tokimura H, et al. Molecular dynamics simulation of dissociation behavior of various crystalline celluloses treated with hot-compressed water [J]. Cellulose, 2014, 21 (5): 3203-3215.
- [18]娄彦敏,刘娟红,周晓平,等.温度对水的粘度和扩散系数影响的研究[J].西南师范大学学报(自然科学版),2009,34(06):34-39.  
LOU Yan-Min, LIU Jun-hong, Zhou Xiao-ping, et al. Temperature on the Viscosity and Diffusion Coefficient of Water [J]. Journal of Southwest China Normal University(Natural Science Edition), 2009(6): 34-39.

(责任编辑:李强)