

氨分子对纤维素 I β 性能影响的分子动力学模拟*

黄双 孙以泽** 徐洋 孟焯

(东华大学机械工程学院 上海 201620)

摘要 以纤维素 I β 为研究对象,通过分子模拟的方法,分别对其在有氨环境和无氨环境下的性能变化进行了仿真分析,主要包括对纤维素末端距、氨分子的扩散运动及氨分子与纤维素的氢键作用的研究.结果表明:氨分子的加入使得纤维素链的末端距增大,改善了纤维素链的柔顺性,合理的解释了“液氨整理可以用来改善棉麻纤维的柔顺性”的普遍共识;氨分子在纤维素中的均方位移和扩散系数随着温度的提高而变大,温度从 298 K 升高到 398 K,氨分子的扩散系数增大 87.8%,所以液氨整理过程中相应升高温度可以减少浸泡时间,提高生产效率;氨分子与纤维素形成的氢键,使得系统内的氢键总数增加,纤维素链内氢键数基本不变,但削弱了纤维素链间的氢键作用,加剧了纤维素链的运动,体现出良好的溶胀性能.

关键词 纤维素 I β , 分子动力学, 柔顺性, 扩散, 氢键

随着经济快速发展,人们越来越偏爱具有优良穿着服用性能的天然纤维.天然纤维的棉麻织物虽然有很多优点,如自然舒适、吸湿性好等,但起皱和缩水等缺陷却制约了棉麻产品高档化的发展.

棉麻纤维中,纤维素是其重要组成部分,是地球上最丰富、储量最大的可再生资源^[1-3].至今发现,固态下的纤维素存在 5 种结晶变体:纤维素 I, II, III, IV, X, V^[4].纤维素 I 是天然存在的纤维素形式,包括细菌纤维素、海藻和高等植物细胞中存在的纤维素.纤维素 I 存在两种不同的结晶相——I α 和 I β : I α 晶胞是三斜晶胞模型,主要存在于细菌纤维素中;而 I β 是单斜晶胞模型,主要存在于高等被子植物和动物纤维中^[5,6].由于棉麻纤维主要来源于高等被子植物,故本文取纤维素 I β 作为研究对象.

液氨整理是棉麻改性的一种重要方式.液氨整理后,棉麻纤维的天然转曲基本消除、截面变圆、内腔变小、表面平滑,性能上表现为纤维及织物的尺寸稳定,柔软性好,缩水率变小^[7].而氨分子的行为(如扩散速率、扩散过程中的相互作用)都会影响到纤维素晶型的转化,进而可能影响织物的柔软性、尺寸稳定性等,故研究氨分子对纤维素 I β 性能影响是十分重要的.

虽然很多学者从实验的角度揭示了氨作用后

纤维素性能变化^[8,9],但氨分子与纤维素之间的微观机理至今还没有得到清楚的解释.而分子动力学模拟技术的发展为研究上述问题提供了新的研究思路和方法^[10].本文将利用分子动力学模拟,分析氨分子对纤维素 I β 的性能影响研究,探究氨分子与纤维素的作用机理.

1 建模及仿真

1.1 建立模型

根据 Nishiyama^[11]给出 X 衍射和中子衍射实验数据,纤维素 I β 晶胞参数如下: $a = 0.7784$ nm, $b = 0.8201$ nm, $c = 1.038$ nm, $\gamma = 96.5^\circ$,空间群为 P21.采用 Materials Studio (MS) 5.5 分子模拟软件包对纤维素 I β 晶胞进行建模,可获得如图 1 所示的纤维素 I β 晶胞模型.图 1 中,纤维素 I β 晶胞模型包括 4 条角链和 1 条中心链.为了分析氨分子对纤维素 I β 性能的影响,取纤维素 I β 的 5 条链,每条链包括 6 个晶胞单元,并利用 Amorphous Cell 模块建立两个模型:有氨环境和无氨环境,目标密度为 $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[12],所建模拟体系如图 2 所示.

1.2 力场

1.2.1 力场的选择

力场是分子动力学模拟的基础,计算的结果

* 2013-05-29 收稿,2013-08-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 51175075)和长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT1220)资助.

** 通讯联系人, E-mail: sunyz@dhu.edu.cn

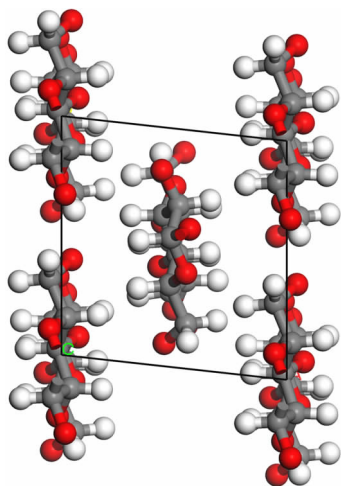


Fig. 1 The microcrystal of cellulose Iβ

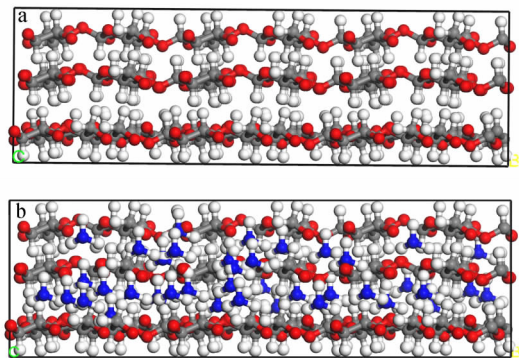


Fig. 2 The simulation systems: (a) the non-ammonia system and (b) the ammonia system

可靠性与选用的力场密切相关. 随着计算系统的增大,所使用的力场也有最简单的范德瓦尔斯作用逐步变得复杂. 力场分为许多不同的形式,在不同的使用范围有着他们本身的优越性与局限性. 对有机分子的分子动力学模拟,常见的力场有 COMPASS,PCFF 和 CVFF. 本文所有的模拟过程均采用的是 PCFF^[13] 力场,PCFF (Polymer Consistent Force Field)力场是在 CFF91 力场上发展起来的,侧重于对高分子和高分子材料的研究,诸如聚碳酸酯、多聚糖、碳水化合物、脂类和核酸等. 该力场已经被证实非常适合计算有机化合物,尤其是天然高分子材料.

1.2.2 力场的验证

为了验证力场的正确性,本文分别计算了纤维素 Iβ 的热膨胀系数. 利用 MS 软件 Forcite/Dynamic 模块,计算了 300 ~ 550 K 区间晶格参数 *a* 和 *b* 的变化,每隔 50 K 采样一次. 模拟计算在 NPT 系综下完成,压力为 0.0001 GPa,模拟时间

为 500 ps,步长为 1 fs.

热膨胀系数的计算公式为:

$$\alpha = \frac{1}{l_{T=273\text{ K}}} \frac{dl}{dT} \tag{1}$$

其中 α 为热膨胀系数, l 为 *a* 或 *b* 方向的单元长度, T 为系统温度. 随温度变化的晶格参数如图 3 所示,实验数据来自 Wada^[14] 等. 热膨胀系数的值如表 1 所示,表中模拟数据与实验数据的误差均不超过 9%,可以认为该力场的选择是合适的,同时也验证了步长选择是合理的.

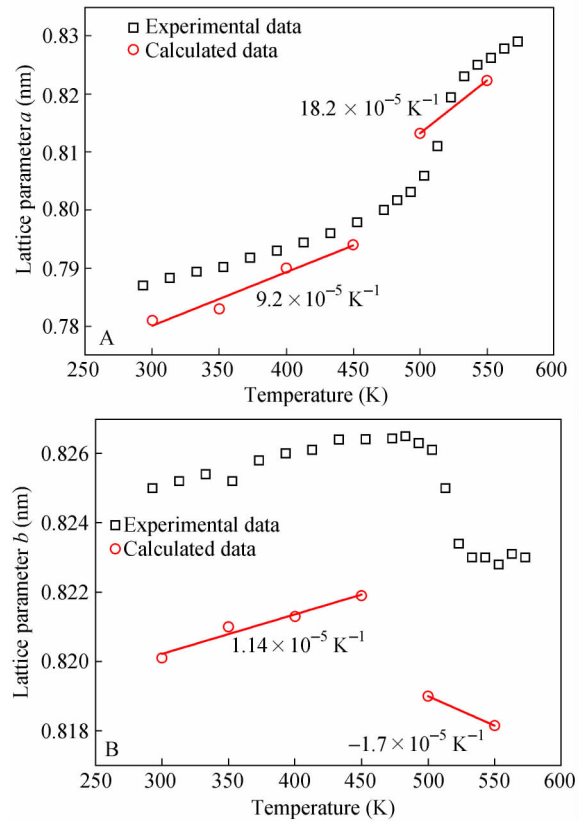


Fig. 3 The variation of lattice parameters *a* (A) and *b* (B) with temperature

1.3 动力学模拟

在进行分子动力学模拟之前,需先对所构建的模型进行动力学弛豫. 本文分别对有氨模型和无氨模型进行了能量优化和退火处理. 首先在 298 K 和 101.325 kPa 下运行 100 ps 的 NVT 模拟和 100 ps 的 NPT 模拟,使模型得到初步松弛. 为了减少体系势能面上局部极小值间的能垒,需要对体系进行退火处理. 模拟退火的压力为 0.0001 GPa,初始温度为 300 K,每 50 K 升温一次,直到最高温度 600 K,然后每 50 K 降温一次,直到降为 300 K,5 次循环. 整个过程中,各分子初始速度按

Table 1 Thermal expansion coefficients

Temperature (K)	The thermal expansion coefficients of <i>a</i>			The thermal expansion coefficients of <i>b</i>		
	cell dimension (10 ⁻⁵ ·K ⁻¹)			cell dimension (10 ⁻⁵ ·K ⁻¹)		
	Calculated data	Experimental data ^[14]	Deviation	Calculated data	Experimental data ^[14]	Deviation
300 ~ 450 K	9.2	9.8	6.12%	1.14	1.2	6%
450 ~ 550 K	18.2	19.8	8.08%	-1.7	-1.6	6.25%

Maxwell 分布取样,温度控制采用 Andersen^[15] 热浴法,压强采用 Berendsen^[16] 控制方法,静电相互作用采用 Ewald^[17] 加和方法,范德瓦尔斯作用采用 Atom based 计算方法,整个模拟退火过程 30 × 10⁴ 步. 经过这一系列优化后,体系中的能量达到最小值,内部应力减小,体系得到收敛,局部不合理结构基本消除.

上述模型优化后,采用粒子数、压强、温度一定的 NPT 动力学模拟,模拟时间为 500 ps,每隔 0.25 ps 收集一次体系内各原子的动力学运行轨迹以用来分析. 模拟步长的选取决定模拟的时间和准确性;太长的时间步长会造成分子间的激烈碰撞,体系数据溢出;太短的时间步长会降低模拟过程搜索相空间的能力. 参考国内外文献^[18-25],将步长设置为 1 fs. 由于范德瓦尔斯作用力在原子相距 0.9 nm 以上贡献较小,本论文为了保证精确性,截断半径为 0.95 nm^[25,26]; Spline 宽度为 0.1 nm,缓冲宽度为 0.05 nm. 本文模拟的温度范围从 298 K 到 398 K,每隔 20 K 为一个模拟温度.

2 计算过程与结果分析

2.1 氨分子对纤维素的柔顺性影响

纤维素末端距是纤维素柔顺性的一个重要表征. 图 4 中为有氨和无氨环境下,一条纤维素分子链的末端距分布. 图 4 中 $P(r)$ 为末端距分布函数,表征末端距分布的密度. 从图 4 中可以看出,在无氨环境中,纤维素链大部分的末端距集中在 0.935 ~ 0.945 nm;有氨环境中,纤维素链大部分的末端距集中在 0.95 ~ 0.965 nm. 本文在利用 MS 软件的计算过程中,关于末端距分布函数的误差,参数设置为 0.001 nm,因此所得到的数据为末端距变化数值,不属于误差范畴. 对比二者末端距数据可知,在有氨环境下,纤维素链的末端距比无氨环境下大,但差距不显著. 而由于本文选取的每条链包含 6 个晶胞,聚合度为 6,实际纤维素分子聚合度达数千至万,所以根据粗略累加能推测氨分子的加入确实增大了纤维素末端距,对纤维

素链的构象产生了很大的影响,使得纤维素链的卷曲程度降低. 这个结论不仅可以合理的解释“液氨整理可以用来改善棉麻纤维的柔顺性”的普遍共识,与实际情况相符合,同时也间接证明了分析结果的正确性.

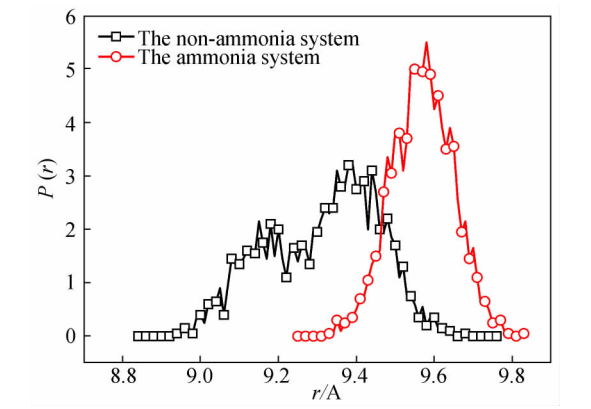


Fig. 4 The distribution of end-to-end distance of a cellulose chain

2.2 氨分子在纤维素 Iβ 中的运动

均方位移 MSD (mean square displacement) 可以用来表征分子的运动,其表示 t 时刻所有粒子离各自初始点的距离的平均值.

$$MSD = \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \tag{4}$$

其中 $\vec{r}_i(t)$ 和 $\vec{r}_i(0)$ 分别表示 t 时刻和 0 时刻时 i 原子的位置向量.

分子扩散系数 D 是表示物质扩散能力的物理量,并被广泛用来描述扩散行为. 按照均方位移 MSD 与时间的关系^[27]:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle = \frac{MSD}{6t} = \frac{k}{6} \tag{5}$$

其中 N 为系统原子总数, k 是 MSD 曲线的斜率.

图 5 给出了不同温度下氨分子在纤维素中的均方位移. 利用 Origin 软件,对图 5 中的整段曲线 (模拟时间为 500 ps,数据点为 2000 个) 进行线性拟合,得到了斜率 k ,进而得到不同温度下氨分子的扩散系数 D ,如表 2 所示. 表 2 中,各模型中的

Table 2 Diffusion coefficients of ammonia

Parameter	Temperatures					
	298 K	318 K	338 K	358 K	378 K	398 K
$D(10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	12.64	12.93	13.625	14.303	23.071	23.738
Goodness of fit	0.97564	0.93452	0.94201	0.92317	0.97568	0.96574

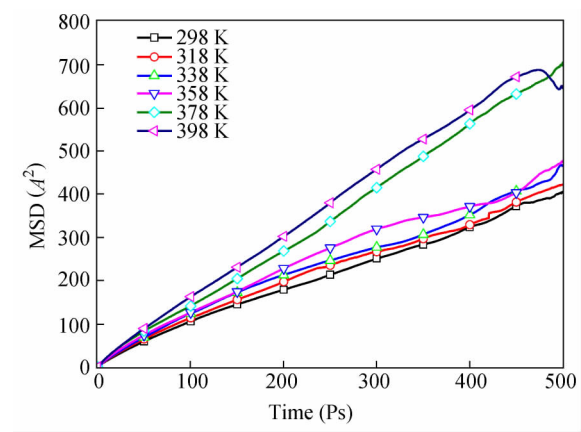


Fig. 5 The MSDs of ammonia at different temperatures

拟合优度几乎都是 0.9 以上,因此拟合数值可信.从表 2 中各温度下的扩散系数可知,氨分子在纤维素中的扩散系数随温度的升高而增大,温度从 298 K 增加到 398 K,氨分子的扩散系数增大了 87.8%.因为氨的密度、黏度和表面张力很小,因而极易渗入到纤维素内部甚至中等侧序区域.温度的升高引起氨分子自身热能增大,分子热运动加剧,更容易渗透进纤维素中.在液氨整理中,在不影响处理效果下,应相应的提高温度,使得氨分子与纤维素充分的结合,有利于提高生产效率.

2.3 氨分子与纤维素的氢键作用

氢键是电负性较强的原子与另一个电负性原子共价结合的氢原子之间形成的键.纤维素的溶胀、吸附、裂解等等都是从氢键网络的断裂与形成开始的,故氢键对研究纤维素性能具有重要意义.而纤维素分子内的氢键数决定其分子结构的稳定性,分子间的氢键数决定了其性能的稳定性^[28],本文还将研究氨分子加入后对纤维素分子链间和分子链内的氢键数的影响.

本文利用 MS 软件中 Calculate Hydrogen Bonds 工具计算氢键数目,氢键数的统计工作由自编程序脚本 perl 完成.计算氢键条件与 Nishiyama^[11]等在计算纤维素氢键时的条件相同:形成氢键的氢原子和受主之间的距离小于 0.2 nm,施主、氢原子和受主形成的角大于 110°.表 3 和表 4 分别表示无氨和有氨环境下的氢键

数.

对比表 3 和表 4 中氢键总数可知,随着温度从 298 K 增加到 398 K,氢键总数减少不到 15%.这说明纤维素内的氢键对温度不是很敏感,纤维素有一定的耐热性.加入氨分子后,模拟体系中氢键总数增加.这是由于纤维素中有游离的羟基,极易与极性氨分子形成氢键,新形成的氢键使得系统内的氢键总数增加,增加了整个织物的稳定性.另外,对比表 3 和表 4 中分子内氢键可知:加入氨分子后,纤维素分子内的氢键基本保持不变,保持了纤维链的结构稳定性.而纤维素分子链间的氢键数比无氨环境下明显减少,氨分子破坏了原有纤维素分子链间建立的氢键网络,使得纤维素分子链活动加剧,纤维素分子链的间距增大,体现出很好的溶胀性能.此外,这一现象也解释了在有氨环境下纤维素末端距增大的原因.

Table 3 Hydrogen bonds in non-ammonia environment

Temperatures (K)	Total hydrogen bonds	Cellulose-Cellulose	
		Intrachain	Interchain
298	62.784	30.81	31.974
318	60.31	37.392	22.917
338	57.432	34.459	22.972
358	56.301	32.645	23.646
378	55.017	30.81	24.207
398	53.125	27.625	25.5

Table 4 Hydrogen bonds in ammonia environment

Temperatures (K)	Total hydrogen bonds	Ammonia-Cellulose	Cellulose-Cellulose	
			Intrachain	Interchain
298	114.028	34.995	27.146	6.786
318	113.096	34.841	29.003	6.968
338	111.054	34.774	29.055	6.995
358	109.731	32.797	29.273	7.01
378	110.212	30.315	28.578	7.212
398	109.155	31.341	28.809	7.484

3 结论

本文运用分子模拟软件 Materials Studio 对纤维素 Iβ 的有氨环境和无氨环境进行了模拟,得到如下结论:

(1)通过对纤维素链末端距的分析,发现由

于氨分子的作用,削弱了纤维素分子链间的氢键作用,纤维素卷曲程度降低,改善了纤维的柔顺性.

(2)通过对氨分子在纤维素 $\text{I}\beta$ 的扩散运动分析,发现温度从 298 K 升高到 398 K,氨分子的扩散系数增大了 87.8%. 这说明,在液氨整理过程

中,适当的提升温度,有利于氨分子迅速渗透到纤维素中,提高生产效率.

(3)通过统计有氨环境 and 无氨环境中的氢键数量,发现氨分子与纤维素形成了大量的氢键,破坏了纤维素分子链间的氢键,重构了氢键网络.

REFERENCES

1 Li X F, Ding E Y, Li G K. Chinese J Polym Sci, 2001, 3(19): 291 ~ 296

2 Zhang Jinming(张金明), Zhang Jun(张军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (12): 1376 ~ 1398

3 Lv Ang(吕昂), Zhang Lina(张俐娜). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (10): 937 ~ 944

4 Zhan Huaiyu(詹怀宇), Li Zhiqiang(李志强), Cai Zaisheng(蔡再生). Cellulose Chemistry and Physics(纤维素化学与物理). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2005. 97

5 Finkenstad T, Millane R. Macromolecules, 1998, 31(22): 7776 ~ 7783

6 Sugiyama J, Okano T, Yamamoto H, Horii F. Macromolecules, 1990, 23(12): 3196 ~ 3198

7 Lewin M, Raur O, Sello S B. Tex Res J, 1974, 44(9): 680 ~ 686

8 Zhang Hua(张华), Feng Jiahao(冯家好), Li Jun(李俊), Zhang Jianchun(张建春). Journal of Textile Research(纺织学报), 2008, 29(6): 68 ~ 72

9 Dornyi B, Csiszar E, Somlai C, Sajo I. Tex Res J, 2006, 76(8): 639 ~ 636

10 Wu R L, Li T, Nies E. Chinese J Polym Sci, 2013, 31(1): 21 ~ 38

11 Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H. J Am Chem Soc, 2002, 124(31): 9074 ~ 9082

12 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer Handbook. New York: Wiley Interscience Publication, 1999. 476 ~ 479

13 Maple J R, Hwang M J, Stockfisch T P, Dinur U, Waldman M, Ewig C S, Hagler A T. J Comput Chem, 1994, 15(2): 162 ~ 182

14 Wada M, Hori R, Kim U, Sasaki S. Polym Degrad Stab, 2010, 95(8): 1330 ~ 1334

15 Andrea T A, Swope W C, Andersen H C. J Chem Phys, 1983, 79(9): 4576 ~ 4585

16 Berendsen H J C, Postma J P M, Funsteren W F. J Chem Phys, 1984, 81(4): 3684 ~ 3690

17 Ewald P P. Annalen der Physik, 1921, 369(3): 253 ~ 287

18 James F. M, Cathy E S, Philip E. M, Pierfrancesco Z, Robert W T, Junji S, Michael E H, John W B. Carbohydr Res, 2006, 341: 138 ~ 152

19 Mazeau K, Heux L. J Phys Chem B, 2003, 107: 2394 ~ 2403

20 Malin B, Lars A B, Karim M. J Phys Chem B, 2007, 111: 9138 ~ 9145

21 Liao R J, Zhu M Z, Yang L J, Zhou X, Gong C Y. Phys B, 2011, 406: 1162 ~ 1168

22 Chen M, Yannick J B, Michael E H, John W B. Carbohydr Res, 2012, 349: 73 ~ 77

23 Barry J H, Anatole S. Polymer, 1996, 37: 1833 ~ 1839

24 Zhu Mengzhao(朱孟兆), Liao Ruijin(廖瑞金), Yang Lijun(杨丽君), Hu Jian(胡舰). Journal of Xi'an Jiaotong University(西安交通大学学报), 2009, 4(43): 111 ~ 115

25 Vishal A, George W H, W. Curtis C, Scott M A. J Chem Phys, 2011, 135: 134506 ~ 134518

26 Liu Qingzhi(刘清芝), Yang Dengfeng(杨登峰), Hu Yangdong(胡仰栋). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2009, 3(30): 568 ~ 572

27 Allenm P, Tiledsley D J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 192 ~ 195

28 Mike J. Nature, 2003, 426: 611 ~ 612

Studies on Influence of Ammonia on Properties of Cellulose
I β Based on Molecular Dynamics Simulation

Shuang Huang, Yi-ze Sun^{*}, Yang Xu, Zhuo Meng

(College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract The performance changes of cellulose I β in the ammonia environment and non-ammonia environment were studied based on molecular dynamics simulation. The end-to-end distance of one cellulose chain, the diffusion behavior of ammonia in cellulose and hydrogen bonds between cellulose and ammonia were investigated. The results indicated that the end-to-end distance of the cellulose chain in ammonia environment got longer than that in non-ammonia condition with improving the flexibility of cellulose chain, which could reasonably interpret the common sense that “The treatment of liquid ammonia can be used to improve fiber flexibility”. The mean square displacements (MSDs) and diffusion coefficients of ammonia rose with increasing temperatures. When the temperature rose from 298 K to 398 K, the diffusion coefficients of ammonia increased by 87.8%. So the appropriate elevated temperature could reduce the soak time and thus the production efficiency in treatment of liquid ammonia could be improved. The total number of hydrogen bonds in ammonia environment increased due to the forming of hydrogen bonds between ammonia and cellulose I β . By adding ammonia, the number of intrachain hydrogen bonds in a cellulose chain remained unchanged, but interchain hydrogen bonds among cellulose chains were weakened, contributing to the stronger movement of cellulose chains and showing a good swelling property of cellulose.

Keywords Cellulose I β , Molecular dynamics simulation, Flexibility, Diffusion, Hydrogen bonds

^{*} Corresponding author: Yi-ze Sun, E-mail: sunyz@dhu.edu.cn