

纳米纤维素改性水泥基材料的分子动力学模拟

林子韵¹, 刘巧玲^{1,2}, 孙晓宇¹, 张一晨¹, 任 勇¹, 苏元鑫¹, 王 桢^{1,2}

(1. 山东建筑大学土木工程学院, 济南 250101;

2. 山东建筑大学建筑结构加固改进与地下空间工程教育部重点实验室, 济南 250101)

摘 要: 纳米纤维素对水泥基材料性能的优化常因界面作用机制不明确而受限。采用分子动力学模拟方法, 研究了水化硅酸钙(C-S-H)与羧基化改性前后的纳米纤维素之间的界面结构、动力学行为、能量特性与力学性能。通过将纳米纤维素嵌入 C-S-H 基体中, 构建了具有不同表面官能团的复合模型。模拟结果表明, 羧基化纳米纤维素中的—COOH 基团和羟基化纳米纤维素中的—OH 基团, 为 C-S-H 提供了大量氢键位点。界面结合能大小与官能团类型密切相关, 羧基化纳米纤维素的界面结合能明显高于羟基化纳米纤维素。此外, 羧基化纤维素中更多的非桥氧位点可与 C-S-H 中的钙离子形成更稳定的配位结构, 并构建更密的氢键网络。本工作从微观层面揭示了纳米纤维素对 C-S-H 的增强机制, 为设计高性能的绿色水泥基复合材料提供了理论支持与选材依据。

关键词: 纳米纤维素; 分子动力学模拟; 水泥基材料; 水化硅酸钙凝胶

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3628-10

网络出版时间: 2026-07-29



近十年来纳米材料在水泥基复合材料中的应用受到广泛关注。纳米材料的加入能够有效提升水泥基体的抗压、抗弯及断裂等力学性能。其中, 纳米纤维素作为一种生物质衍生的纳米材料, 具有来源广泛、可再生、性能优异等特点, 在水泥复合材料研究中展现出广阔前景^[1,2]。其表面携带的官能团可作为水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的成核位点, 生成更致密的水化产物, 有效细化孔隙结构。研究表明, 在水泥基材料中掺入纳米纤维素可有效降低胶凝材料用量, 从而减少施工过程中的碳排放, 符合当前建筑材料可持续发展的需求^[3]。在力学层面, 纳米纤维素通过纳米填充和桥联作用抑制微裂纹扩展, 协同改善水泥基材料的力学性能。更重要的是, 纳米纤维素表面携带的羟基官能团使其具有高比表面积, 能够与水泥水化产物(如 C-S-H 凝胶)形成密集的氢键网络。这种界面处的相互作用不仅显著提升复合材料的界面黏结性能, 还同时改善了其延展性、韧性、抗冲击性和柔韧性等力学性能。

目前, 已有学者对纳米纤维素在改善水泥基材

料性能方面的作用效果进行了研究。Hisseine 等^[4]指出, 掺入纳米纤维素可提高材料的承载能力与韧性; Alrekabi 等^[5]发现即使低掺量纳米纤维素也能显著提升抗弯强度, 抑制微裂纹扩展; Gómez Hoyos 等^[6]与 Sun 等^[7]研究表明, 纳米纤维素可提高基体密实度, 降低孔隙率, 从而改善界面过渡区力学性能。Akhlaghi 等^[8]与 Bhale Rao 等^[9]进一步提出, 纳米纤维素通过纳米填充、桥接微裂纹等机制增强水泥复合材料力学性能。聂苗苗^[10]发现当纳米纤维素掺量为 0.2%(质量分数)时, 显著提高了水泥砂浆的断裂韧性。邓方茜^[11]的研究表明适量纳米纤维素的掺入可有效提升界面处的水泥水化程度、微观结构致密性及元素分布均匀性。黄卓琳等^[12]证实适量纳米纤维素通过纳米填充作用细化基体孔隙以及通过桥接作用促进水化产物均匀分布, 从而提高基体致密性和抗收缩能力。

在影响水泥基复合材料性能的诸多因素中, 增强材料与基体间的界面黏结行为对材料最终力学性能具有决定性影响。C-S-H 凝胶作为主要水化产物,

收稿日期: 2025-10-16。 修订日期: 2025-12-21。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52078282)。

第一作者: 林子韵(2001—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 刘巧玲(1977—), 女, 教授;

王 桢(1991—), 女, 讲师。

Received date: 2025-10-16. Revised date: 2025-12-21.

First author: LIN Ziyun (2001—), female, Master candidate.

E-mail: 308550692@qq.com

Correspondent author: LIU Qiaoling (1977—), female, Ph.D., Professor.

WANG Zhen (1991—), female, Lecturer.

E-mail: lql263@163.com; zhenwang25@126.com

对水泥基材料的力学性能与耐久性能起关键作用。因此,揭示纳米纤维素与 C-S-H 凝胶在纳米尺度下的界面相互作用,对设计高性能水泥基复合材料至关重要。然而,受限于纳米尺度的观测难度,传统宏观材料实验与微观表征技术难以直接表征此类界面行为,导致对该类增强机制的理解尚不充分。

进一步研究^[13, 14]指出,纳米纤维素对水泥基体的增强作用主要源于其“短路扩散-桥接阻裂”双重微观机制,即纳米纤维素三维网络促进水泥水化的同时还可桥接微裂纹,这可能是其增强力学性能的主要机制。为从机理上验证该假设,本工作采用分子动力学模拟方法,建立纳米纤维素与 C-S-H 复合模型,从原子尺度研究其界面结构、相互作用及失效行为。

尽管已有研究尝试通过分子模拟探讨纳米纤维素与 C-S-H 的界面结合能,如樊其昌等^[15]基于 Tobermorite 晶体模型构建分层复合体系,并计算界面吸附能,但其缺乏对 C-S-H 与非晶纳米纤维素之间的界面间相互作用的研究。

为此,本工作提出一种新的分子动力学建模策略,采用蒙特卡罗法,基于 C-S-H 结构构建嵌入式纤维素/C-S-H 复合模型。通过该模型系统研究复合体系的应力-应变行为、界面相互作用能、氢键演化以及界面破坏机制,从而揭示纳米纤维素在水泥基体中的增强机理。

1 模型构建

C-S-H 凝胶作为水泥水化过程的核心产物(约占总体积 60%~70%)^[16],其纳米尺度的结构有序性与介观尺度的力学响应直接影响着水泥基材料的宏观性能以及与其他材料之间的界面性能。该凝胶相呈现典型的“层状-颗粒”复合构型:由短程有序的 Ca—O 层与无规堆叠的硅氧四面体链以及层间游离的钙阳离子和水分子共同构成^[17]。C-S-H 的多相异质结构与拓扑无序性^[18]直接影响了硬化浆体的离子传输通道、机械强度及微观孔隙分布,进而成为决定水泥基材料的应变硬化、抗渗性、抗裂性等耐久性指标的核心因素。

1.1 C-S-H 模型构建

为了探究 C-S-H 与纳米纤维素纤维的界面相互作用,采用 Pellenq 等^[19]提出的化学组成为 $(\text{CaO})_{1.65}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.75}$ 的真实模型构建 C-S-H 凝胶结构。该模型基于已有的核磁共振(NMR)、透射电子显微镜(TEM)和小角中子散射(SANS)等实验测定

^[20] 的 C-S-H 密度(约为 2.6 g/cm^3)和 Ca/Si 比(1.6~1.8),通过蒙特卡罗模拟法(GCMC)优化原子位置,建立了符合实验数据的 C-S-H 真实模型。与传统的晶体学模型(如 11Å Tobermorite)不同, Pellenq 模型更真实地复现了实际水泥浆体中 C-S-H 的空间异质结构与拓扑无序性。

详细建模过程:首先,以 Hamid 的 11Å Tobermorite (Ca/Si=0.75)晶体模型为初始结构并进行正交超胞化。为了使其能够满足实际的 C-S-H 的 Ca/Si 比,随机删除层间硅链的中部或者端部的硅氧四面体,从而得到有缺陷的干硅酸钙骨架。将模型放到室温(298 K)下吸水饱和,得到吸满水的 C-S-H 模型,整个过程如图 1 所示。

采用多步骤能量优化和动力学弛豫方法对模型进行处理。首先,将体系势能最小化,电荷分布通过电荷平衡方法(QEq)计算,确保模型中各原子电荷与力场参数自洽。随后,在 COMPASS 力场下采用恒温恒压(NPT)系综分子动力学优化:温度维持在 298 K,模拟时间为 120 ps,时间步长为 1 fs。该动力学弛豫过程旨在消除初始构象应力,使体系达到热力学平衡状态,确保模型满足后续分析要求。

1.2 纤维素模型的构建

已有文献表明,天然纤维素主要由 2 种结晶相(I_α 和 I_β)及无定形区域组成^[21]。然而,在纤维素的制备与处理过程中,机械或化学作用常导致结晶区结构破坏^[22]。

为了更好地验证纤维素与 C-S-H 之间的相互作用,选择无定形纤维素模型。纤维二糖(由 2 个 β -D-吡喃葡萄糖环组成)可以被认为是纤维素的重复单元,用于构建纤维素链。纤维二糖的化学结构如图 2 所示。

使用模拟软件搭建纤维素基本重复单元 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$,该单体包含 12 个碳原子,10 个氧原子和 22 个氢原子;随后指定重复单元的头原子(O_5)和尾原子(C_4),如图 3 所示。接着构建二聚体(Chain length=20),并使用 COMPASS 力场进行几何优化(收敛阈值为 0.001 kcal/mol)。构建三维周期模型,设置晶胞尺寸为 $43.0 \text{ Å} \times 43.0 \text{ Å} \times 22.0 \text{ Å}$ (与已建立的 C-S-H 晶胞各边长偏差 $<5\%$),采用 GCMC 随机填充 5 条链得到初始构象,如图 4 所示。然后通过 NVT 系综进行动力学弛豫(298 K, 100 ps, 时间步长 1 fs)消除初始内应力。

为确保模型可靠性,通过计算, C-S-H 密度为 1.32 g/cm^3 ^[23, 24],与实验值吻合,并确认体系能量波动 $<5\%$ 。该建模方法有效保证了纤维素模型与

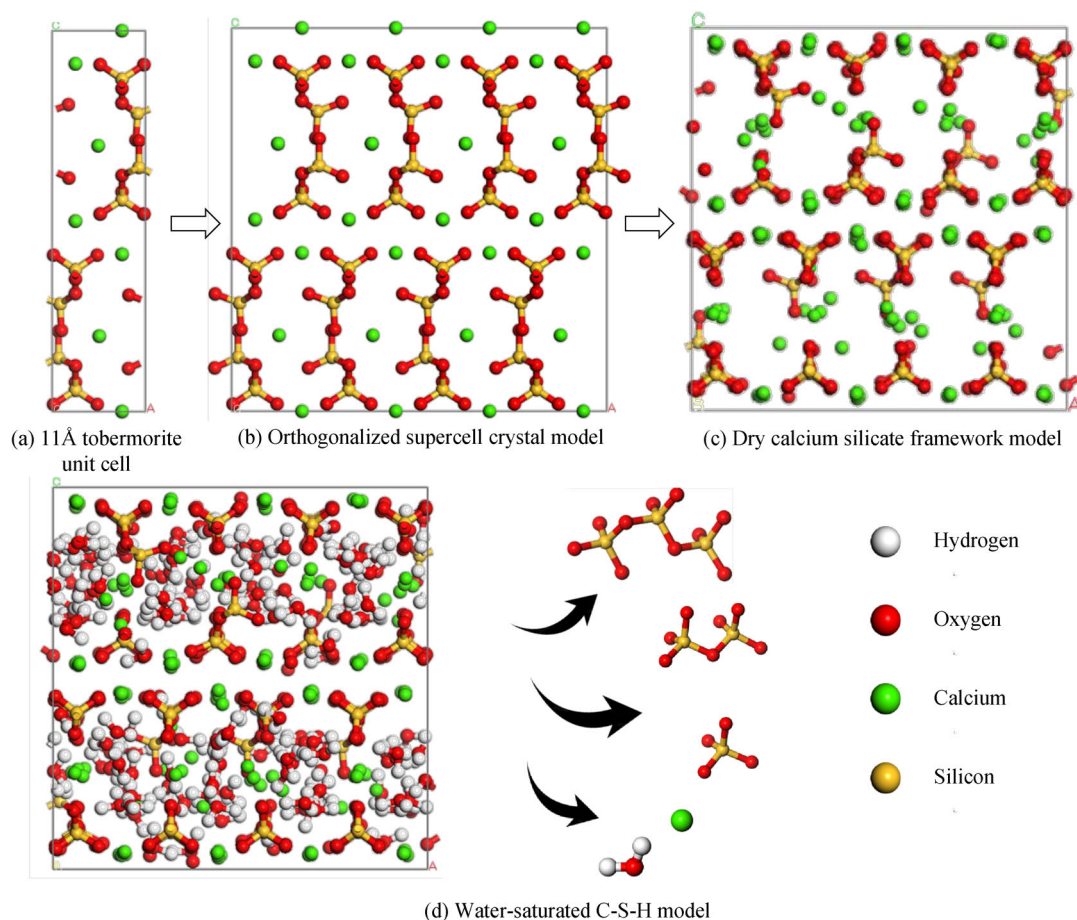


图1 C-S-H 的建模过程

Fig. 1 Modeling process of C-S-H

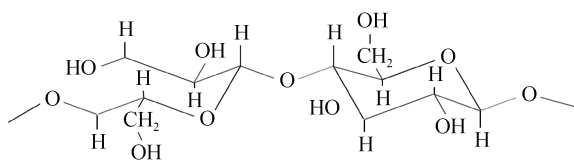


图2 纤维二糖的化学结构

Fig. 2 Chemical structure of cellobiose

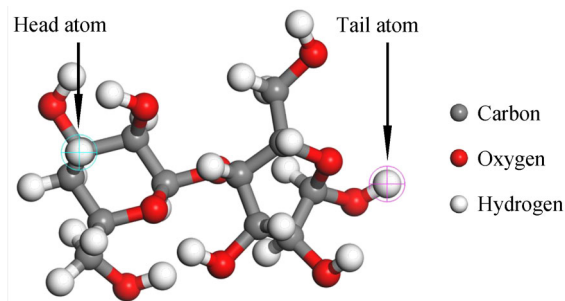


图3 纤维素单体建模

Fig. 3 Cellulose repeat unit

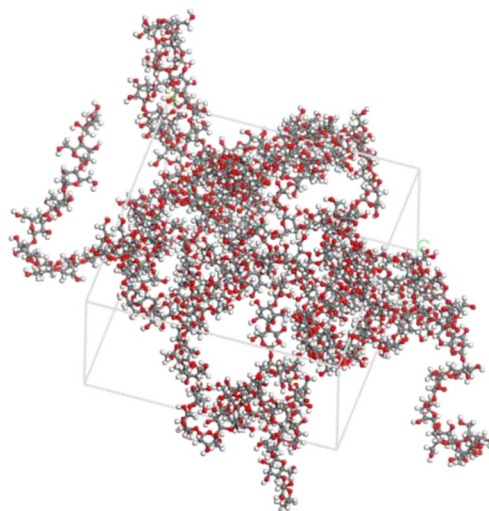


图4 Atmosphere Cell 法构建的纤维素晶胞

Fig. 4 Cellulose unit cell constructed using the Atmosphere Cell method

1.3 C-S-H/纤维素复合模型构建

采用多尺度建模方法构建了 C-S-H/纤维素复合体系，重点解决了非晶-晶体界面的原子匹配难题。

C-S-H 凝胶的界面匹配(XYZ 方向错配度<5%), 为后续界面相互作用研究奠定了基础。

首先基于前期优化的 C-S-H 晶胞(密度为 2.45 g/cm^3) 和非晶纤维素模型, 建立尺寸为 $43 \text{ Å} \times 43 \text{ Å} \times 120 \text{ Å}$ 的立方模拟盒子, 将非晶纤维素的 AC 盒子插入 C-S-H 层间, 并设置 5 Å 的真空层以避免初始原子重叠, 如图 5a 所示。在进行正式分子动力学模拟之前, 采用几何动力学优化以及分子动力学优化来控制初始构型的能量稳定。首先, 通过几何优化对初始结构进行能量最小化。采用 smart 算法(结

合了最陡下降法、共轭梯度法和牛顿-拉弗森法), 收敛标准为能量容差 $1.0 \times 10^{-4} \text{ kcal/mol}$ ($1 \text{ kcal/mol} = 4.184 \text{ kJ/mol}$) 和最大力容差 $0.001 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{Å})$ 。此步骤消除了初始模型中的空间位阻冲突或不合理的键应变。在能量最小化之后, 体系在 NVT 条件($T = 298 \text{ K}$) 下平衡 100 ps , 运动方程的积分使用 1 fs 的步长。此平衡阶段确保了体系达到热力学平衡状态, 平衡状态的复合模型如图 5b 所示。

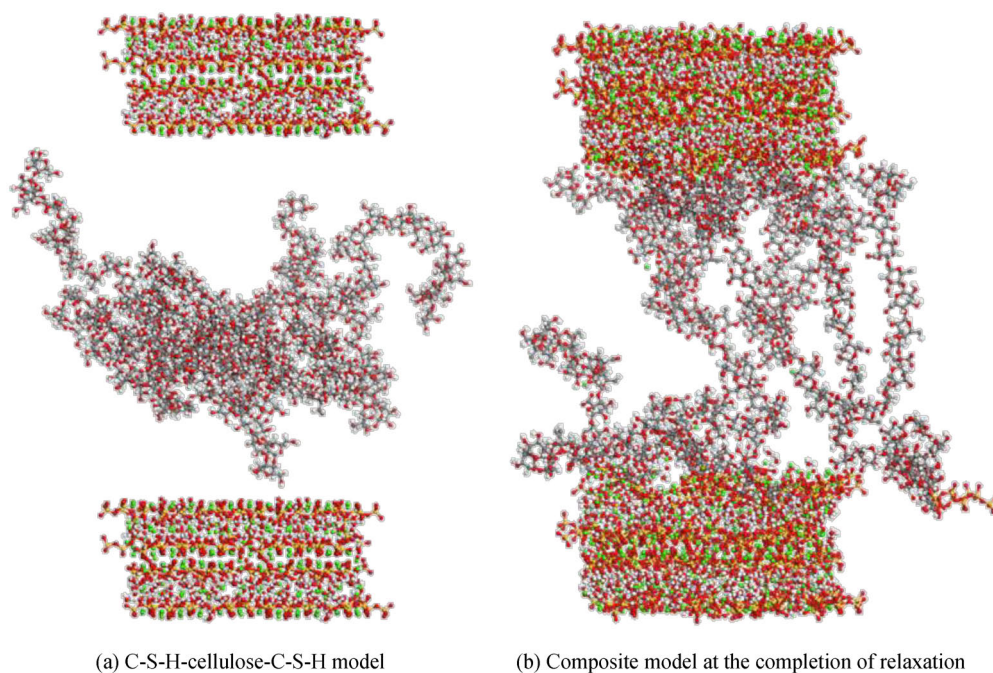


图 5 弛豫前后的复合模型

Fig. 5 Composite model pre- and post-relaxation

2 结果与讨论

通过分子动力学模拟, 深入探究了羧基化纤维素(Cellulose-COOH)与普通羟基纤维素(Cellulose-OH)在 C-S-H 基体中的界面相互作用机理及其对复合材料宏观力学性能的影响。模拟结果揭示, 羧基的引入显著增强了纤维素与 C-S-H 基体的界面结合强度, 从而实现了复合材料性能的优化。

其增强机制主要从以下 3 个方面来探讨:

2.1 C-S-H 模型分析

2.1.1 不同钙硅比的 C-S-H 模型分析 通过减少硅氧四面体的数量以及缩短硅链长度来控制 C-S-H 模型的钙硅比, 从而探究了不同钙硅摩尔比($\text{Ca/Si} = 0.75, 1.31, 1.48, 1.67$)下 C-S-H 凝胶的机械性能。图 6 示意性地说明了消除桥接硅氧四面体, 断开长硅链连接可以增大体系的钙硅比。Pellenq 等^[19]提出通过 Q_n 表示与 n 个桥连氧键合的硅原子的分数

化学位移(the fractional chemical shift)。因此, Q_0 是单个四面体(硅酸盐单体)的分数, Q_1 是在链末端的四面体的分数(硅酸盐二聚体将具有 2 个 Q_1), Q_2 是在链中间的四面体的分数(硅酸盐五聚体将具有 3 个 Q_2), Q_n 在 C-S-H 模型中的分布形态如图 7 所示。

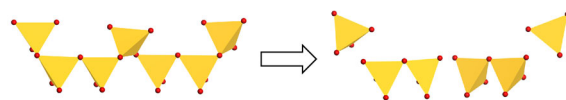
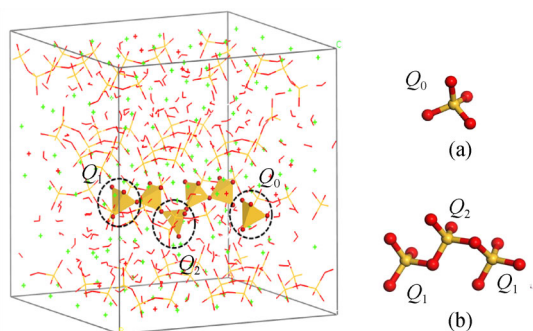


图 6 硅氧四面体短链形成示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the formation of short chains of silica tetrahedra

通过蒙特卡罗法建立的 C-S-H 模型($\text{Ca/Si} = 1.67$)最终密度控制在 2.44 g/cm^3 , 此时硅链的 Q_n 分布($Q_0 = 11.6\%$, $Q_1 = 65.12\%$, $Q_2 = 20\%$), 接近实际 C-S-H 凝胶的分子模型^[25]。随着 Ca/Si 从 0.75 增至 1.67, 其硅氧四面体结构发生规律性演变, 聚合度逐渐降低, 见表 1 所示。

图7 C-S-H模型各类 Q_n (Ca/Si=1.67)Fig. 7 Various types of Q_n (Ca/Si=1.67) for the C-S-H model表1 随着钙硅比增大 Q_0 、 Q_1 、 Q_2 的含量变化Table 1 Variation of Q_0 , Q_1 , Q_2 contents with change in Ca:Si ratio

Ca/Si ratio	$Q_0/\%$	$Q_1/\%$	$Q_2/\%$	Quantity of atom			Density/(g·cm ⁻³)
				Ca	Si	H	
0.75	0	0	100.0	108	144	112	2.40
1.31	0.01	60.00	38.1	144	110	168	2.50
1.48	0	71.60	25.3	141	95	144	2.30
1.67	11.60	65.12	20.0	144	86	290	2.44

2.1.2 拉伸模拟(单轴拉伸) 纯的 C-S-H 凝胶和 2 种 C-S-H/聚合物是通过先前的操作获得的, 并在软件中进行了单轴拉伸模拟, 如图 8 所示。首先,

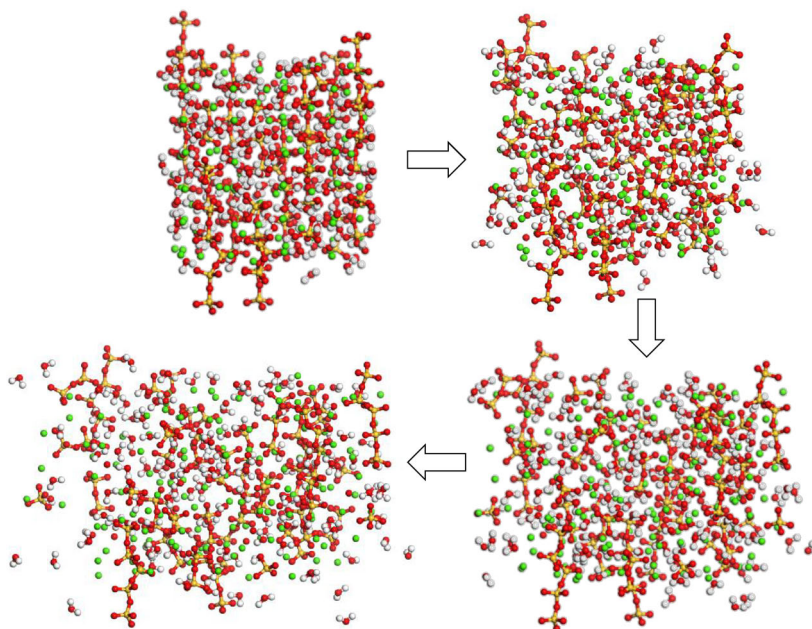


图8 C-S-H在拉伸过程中的快照

Fig. 8 Snapshots of C-S-H during extension

通过分子动力学模拟对 3 种晶向(X 、 Y 、 Z)分别进行单轴拉伸测试, 发现力学性能呈现显著的方向依赖性: Z 方向(垂直于硅氧四面体层)的拉伸强度和

采用 NVT 系综, 在 298 K 和 0 Paralong 下, XYZ 方向上, 使用 Berendsen 温控器和 Verlet 积分方案, 时间步长为 1 fs, 对 C-S-H 模型进行了 100 ps 的松弛。随后, 以 Z 方向拉伸为例, 通过沿 Z 方向对 C-S-H 模型匀速拉长, 对其施加单轴拉伸应变。在拉伸过程中, X 和 Y 方向的应力为零, 以考虑泊松效应。最后绘制了应力-应变曲线。此外, 杨氏模量以及描述刚度的破坏强度通过单轴拉伸试验获得。

杨氏模量和拉伸强度是 C-S-H 凝胶力学性能的重要参数, 可以通过应力-应变曲线获得。可以采用整个拉应力加载过程中的应力-应变关系来评价 C-S-H 结构的力学性能。该结构在层间依靠氢键等弱相互作用维持, 而层内则以共价键结合。因此当拉应力持续增大直至峰值时, 由于氢键本质上是一种弱相互作用, C-S-H 凝胶在受到拉伸荷载时更容易在 Z 方向发生断裂^[26](从此处开始讨论的包含 C-S-H 模型的内容均为 Ca/Si=1.67 时的 C-S-H 模型)。

在沿 Z 方向的拉伸过程中, 应力-应变关系包括 3 个阶段: 阶段一是在应变为 0.1 时, 应力增加到最大值 0.99 GPa; 阶段二是在应变为 0.32 时, 应力缓慢降低到接近 0.69 GPa; 阶段三是在应变为 0.6 时, 应力逐渐退化为 0 GPa。该曲线在破坏前后的变化表明了 C-S-H 凝胶在层间方向上的脆性特征^[27]。

杨氏模量普遍最低, 而 X/Y 方向的力学性能相对较高。随着 Ca/Si 比的增大, C-S-H 在 X 、 Y 和 Z 3 个方向上的杨氏模量均呈现下降趋势, 该变化规律与

Abdolhosseini Qomi 等^[28]的研究结果一致。由图 9 可见, 当 Ca/Si 比为 1.67 时, C-S-H 模型在 X 、 Y 和 Z 方向上的杨氏模量值介于 10~30 GPa 之间, 与纳米压痕实验测得的合成 C-S-H 凝胶结果相符^[29]。此外, 所有 C-S-H 模型在 Y 方向上的杨氏模量均小于 X 和

Z 方向, 这一现象与 Hou 等^[30]的结论一致。其原因可归结为, Y 方向的杨氏模量主要受硅酸盐链结构的主导, 而 X 和 Z 方向则主要由断裂的氢键网络贡献。该研究为通过组分设计调控水泥基材料力学性能提供了理论依据。

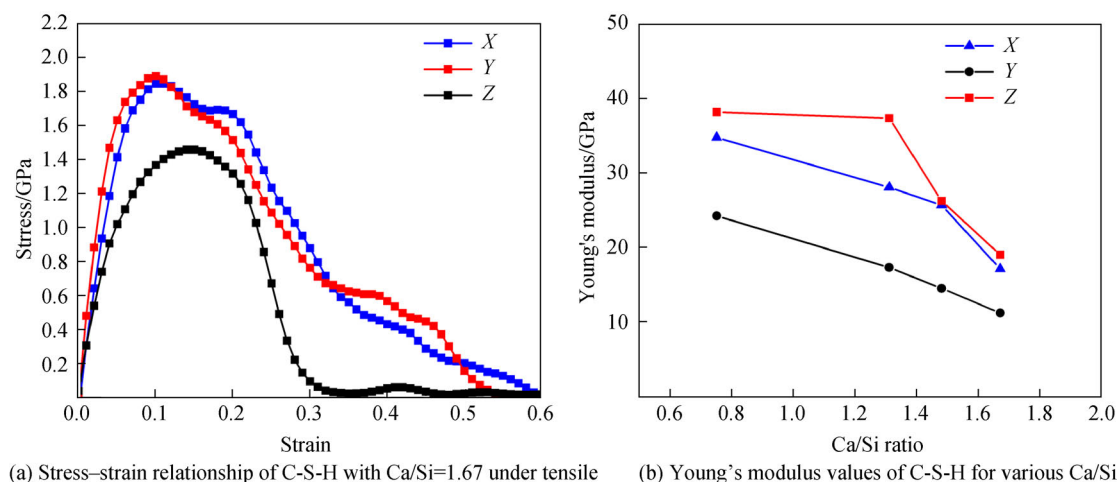


图 9 C-S-H 的力学性能
Fig. 9 Mechanical properties of C-S-H

2.2 界面间相互作用

纳米复合材料的界面构型与动力学行为显著依赖于聚合物与基体间的相互作用特性。本工作通过界面结合能的强弱并结合径向分布函数(RDF)分析了界面处的原子堆叠情况与键合环境, 评估了改性前后纤维素与 C-S-H 基体间相互作用的强弱。二者共同阐述了复合模型中观察到的构象变化的机理。

2.2.1 界面相互作用能 在纤维增强复合材料体系中, 纤维与基体间的界面性能主要由相互作用能及氢键网络共同调控, 二者协同作用直接影响材料的结合强度与宏观力学行为。为深入探究纳米纤维素与水泥水化产物 C-S-H 间的界面特性, 下文将对两者之间的界面相互作用能及氢键数量进行定量计算。

界面相互作用能通过模拟系统的总势能与各组分单独势能之差求得, 具体表达式为:

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{C-S-H}} + E_{\text{CNF}}) \quad (1)$$

其中: E_{inter} 表示界面相互作用能; E_{total} 为复合体系的总势能; $E_{\text{C-S-H}}$ 和 E_{CNF} 分别为 C-S-H 模型和纳米纤维素模型的势能。

表 2 结果表明, 2 种材料与 C-S-H 的界面相互作用能都为负值, 在分子动力学模拟中, 当 $E_{\text{inter}} < 0$ 时, 表明复合体系的总能量低于各孤立组分能量之和, 两相结合时会释放能量, 界面可以自发吸附而成且处于热力学稳定状态。CNF_{COOH} 和 C-S-H 之间

的界面相互作用能的绝对值大于 CNF_{OH} 和 C-S-H 之间的界面相互作用能。毫无疑问, CNF_{COOH} 和 C-S-H 之间存在更强的自发吸附行为, 界面结合更紧密。可以推断, CNF 与 C-S-H 之间的相互作用受表面官能团类型的影响。该值为 2 种材料间的非键相互作用且为负值, 表明 2 种材料之间存在自发吸附行为。在复合材料体系中, 界面相互作用能主要由静电相互作用和范德华力构成。通过对两种体系中能量占比统计(图 10)可知, 静电相互作用能是界面相互作用能的主要来源, 其贡献远大于范德华力。

表 2 2 种纤维素/C-S-H 模型的界面相互作用能模拟结果
Table 2 Simulation results of interfacial adsorption energy for two cellulose/C-S-H models

Model	$E_{\text{total}}/(10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{C-S-H}}/(10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{CNF}}/(10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{inter}}/(10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C-S-H-CNFOH	-668.02	-690.97	23.67	-0.73
C-S-H-CNF _{COOH}	-679.09	-690.22	12.83	-1.70

同时由图 11 可见, C-S-H 内部、纤维素内部以及 C-S-H 与纤维素之间都形成了氢键。在 C-S-H 的交界处, 纤维素主要与 H₂O、OH 和硅氧四面体上的氢原子和氧原子形成氢键, 有助于纤维素与 C-S-H 之间的界面相互作用。而羧基化纤维素中携带的羟基会与 C-S-H 形成氢键, 大量的氢键也增强了纤维素与 C-S-H 之间的界面相互作用能。

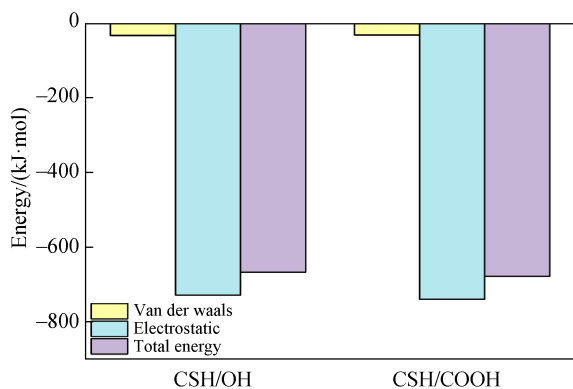


图 10 范德华力, 静电相互作用能以及总能量的柱状图对比
Fig. 10 Comparison of the bar charts of van der Waals force, electrostatic interaction energy, and total energy

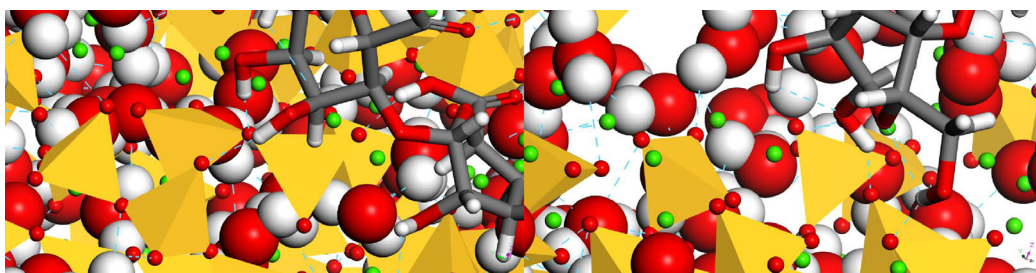


图 11 氢键在模型中的分布图(蓝色虚线为氢键)
Fig. 11 Distribution diagram of hydrogen bonds in the model (blue dotted lines are hydrogen bonds)

在原子间的空间关系方面, RDF 分析表明界面吸附主要依赖于氢键的形成。根据 Sanchez 等^[27]的研究, 氢键的范围通常为 2.0~3.0 Å, 典型键长约为 2.5 Å。基于该研究, 本工作对 0~5 Å 区间内的 RDF 曲线进行了分析。在该区间中, 位于约 1 Å 处的信号峰可归因于—OH 基团中的 O—H 键; 而介于 1.25~2.50 Å 之间的峰则与氢键的形成有关。

从 RDF 谱图(图 12)可见, 氧原子与 C-S-H 中氢原子分别在 0.97 Å 和 2.05 Å 处出现特征峰, 说明其原子间距小于氢键截断距离 2.5 Å。含有双键氧的羧基与氢的关联更强, 羧基体系显示出更显著的峰型, 可归因于羧基作为供体也作为氢键受体参与成键。表明其羧基氧与界面氢成键能力更强。

在模拟过程中, 每个原子都在运动。MSD 表征原子在模拟时间内相对于其初始位置平均偏移量。其值越大, 表明原子运动越剧烈, 所受约束越弱。MSD 值的计算遵循式(2):

$$\text{MSD} = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

其中: $\mathbf{r}_i(0)$ 为第 i 个粒子的初始位置; $\mathbf{r}_i(t)$ 为第 i 个粒子在 t 时刻的位置向量。

为综合探究界面稳定性, 分析了 500 ps 内,

而氢键分析表明, 在 C-S-H/羧基化纳米纤维素复合模型界面区域贡献了 56.1 个氢键, 相当于平均每平方纳米界面分布有 3.12 个氢键。作为对照, 计算了羟基化纳米纤维素与 C-S-H 之间的界面性能, 其界面处氢键个数为 25.7 个, 氢键密度为 1.43 个/nm²。该值明显低于羧基化纳米纤维素。

上述结果表明, 氢键的存在有助于形成强效的界面键合, 对界面相互作用有增强效果。

2.2.2 径向分布函数(RDF)及均方位移(MSD) 纳米纤维素与 C-S-H 复合体系的界面特性可通过 RDF 和 MSD 进行表征, 分别从成键结构和原子运动 2 个角度揭示界面相互作用机制。

C-S-H 凝胶中 Ca、Si 和 O 原子在不同界面处的 MSD(图 13)。结果表明, 在 CNF_{OH} 与 C-S-H 界面处,

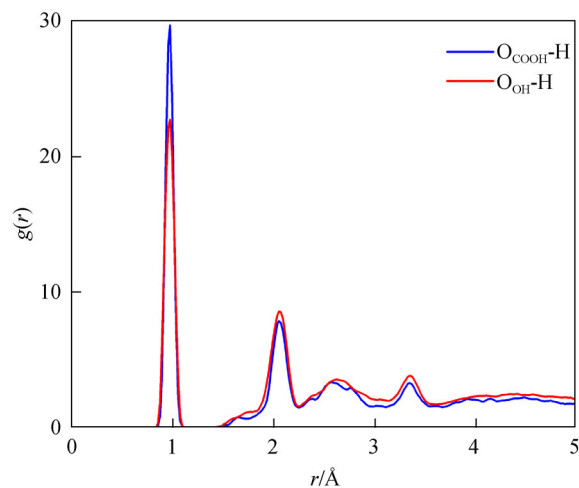


图 12 2 种复合模型的界面原子径向分布函数
Fig. 12 Radial distribution function of interface atoms of two composite models

各原子的 MSD 值均显著低于其在 CNF_{COOH} 与 C-S-H 界面处的对应值。这一现象表明, 前者界面处的原子受到了更强的约束, 运动自由度更低。

该结果与第 2.2 节计算的吸附能高度吻合: 吸

附能更强的 CNF_{COOH} 与 C-S-H 界面, 其原子 MSD 值更小。界面形成了更强、更密集的化学键(如氢

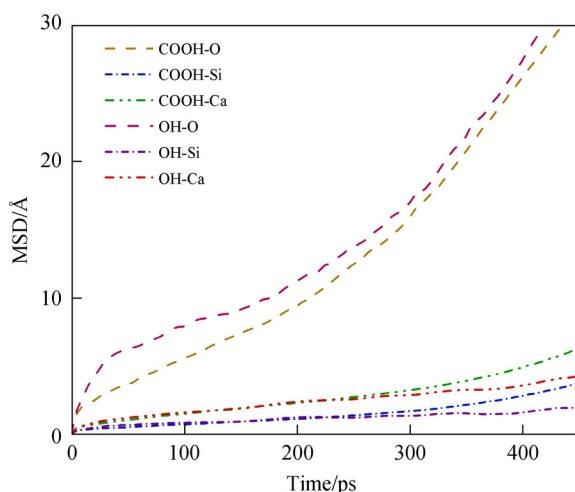


图13 界面原子的MSD演变

Fig. 13 Evolution of MSD of interfacial atoms

键), 将 C-S-H 表面的原子更牢固地“锁定”在纳米材料周围。原子迁移率的受限性有效提升了界面的结构稳定性, 使其在外力作用下能抵抗更大的扰动, 从而更有效地将应力从基体传递至增强相。因此, 增强的界面稳定性是导致复合砂浆宏观力学性能与耐久性改善的根本原因之一。

通过对比不同复合体系的界面能可看出, 羧基化纤维素与 C-S-H 的界面结合能力显著高于普通羟基纤维素。这种更强的界面相互作用直接转化为复合材料更优异的宏观力学性能, 表现为更高的拉伸强度、弹性模量和断裂能。本工作从原子尺度证实, 通过对生物质材料进行羧基化改性, 是大幅提升水泥基复合材料力学性能和界面性能的一种极具潜力的策略。

3 结论

采用分子动力学模拟的方法对水化硅酸钙(C-S-H)-纳米纤维素复合材料界面特性、能量、氢键和力学性能进行了研究, 主要结论为:

1) 通过蒙特卡罗法建立的 C-S-H 模型 ($\text{Ca/Si}=1.67$) 最终密度控制在 2.44 g/cm^3 , 可以得到硅链的 Q_n 分布 ($Q_0=11.6\%$, $Q_1=65.12\%$, $Q_2=20\%$), 接近实际 C-S-H 凝胶的分子模型。随着 Ca/Si 从 0.75 增至 1.67, 其硅氧四面体结构发生规律性演变, 聚合度降低 (Q_2 含量从 100% 降至 20%), 且 3 个方向的杨氏模量均随 Ca/Si 增大而下降。

2) 纳米纤维素与 C-S-H 界面处存在自发吸附行为。纳米纤维素表面的基团能够与 H_2O 、 OH^- 以

及硅氧四面体结构中的氢、氧原子形成氢键, 从而促进其界面结合, 并且羧基化纳米纤维素与 C-S-H 在界面处形成的氢键个数明显大于羟基化纳米纤维素。

3) 羧基化纳米纤维素和羟基化纳米纤维素均对 C-S-H 有增强作用。而羧基化纳米纤维素与 C-S-H 之间的界面相互作用能约为 $-1.70 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$, 高于未改性羟基纳米纤维素, 这些能量主要由范德华力和静电相互作用能组成, 其中静电能对总吸附能的贡献超过 90%。由此表明羧基化改性纳米纤维素对界面间的增强效果更加显著。

参考文献:

- [1] 黄春龙, 王栋民, 白亚飞. 纳米微晶纤维素应用于水泥基材料研究综述[J]. 材料导报, 2018, 32(z1): 462-465.
HUANG Chunlong, WANG Dongmin, BAI Yafei. Mater Rep, 2018, 32(z1): 462-465.
- [2] TRACHE D, TARCHOUN A F, ABDELAZIZ A, et al. A comprehensive review on processing, characteristics, and applications of cellulose nanofibrils/graphene hybrid-based nanocomposites: Toward a synergy between two-star nanomaterials[J]. Int J Biol Macromol, 2024, 268: 131633.
- [3] AL-ASKARY A S J, KOPECSKÓ K, OKTAY D. Cellulose nanocrystals and their utilization in cement-based composites: A comprehensive review[J]. Case Stud Constr Mater, 2025, 23: e05550.
- [4] HISSEINE O A, WILSON W, SORELLI L, et al. Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems[J]. Constr Build Mater, 2019, 206: 84-96.
- [5] ALREKABI S, CUNDY A B, LAMPROPOULOS A, et al. Mechanical performance of novel cement-based composites prepared with nano-fibres, and hybrid nano- and micro-fibres[J]. Compos Struct, 2017, 178: 145-156.
- [6] GÓMEZ HOYOS C, CRISTIA E, VÁZQUEZ A. Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement based composites[J]. Mater Des, 2013, 51: 810-818.
- [7] SUN X X, WU Q L, LEE S, et al. Cellulose nanofibers as a modifier for rheology, curing and mechanical performance of oil well cement[J]. Sci Rep, 2016, 6: 31654.
- [8] AKHLAGHI M A, BAGHERPOUR R, KALHORI H. Application of bacterial nanocellulose fibers as reinforcement in cement composites[J]. Constr Build Mater, 2020, 241: 118061.
- [9] BHALERAO N, WAYAL A S, PATIL P G, et al. A review on effect of nano cellulose on concrete[J]. Int J Civ Struct Eng Res, 2015, 3(1): 251-254.
- [10] 聂苗苗. 纳米纤维素改性水泥基材料力学性能研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2023.
NIE Miaomiao. Research on the mechanical properties of cement-based materials modified with nanofibrillated cellulose[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2023.
- [11] 邓方茜, 唐可, 曹聪, 等. 纳米纤维素改性的再生混凝土骨料-基体界面微结构表征[J]. 水泥, 2024(11): 8-13.
DENG Fangqian, TANG Ke, CAO Cong, et al. Cement, 2024(11): 8-13.

- [12] 黄卓琳, 田冬梅, 尹健, 等. 纳米纤维素对 UHPC 收缩性能的影响及机理[J]. 铁道科学与工程学报, 2025, 22(12): 5389–5397.
HUANG Zhuolin, TIAN Dongmei, YIN Jian, et al. J Railway Sci Eng, 2025, 22(12): 5389–5397.
- [13] CAO Y Z, ZAVATERRI P, YOUNGBLOOD J, et al. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste[J]. Cem Concr Compos, 2015, 56: 73–83.
- [14] 张静, 刘巧玲, 张姣, 等. 纳米纤维素改性水泥砂浆收缩变形性能研究[J]. 混凝土, 2025(3): 172–176.
ZHANG Jing, LIU Qiaoling, ZHANG Jiao, et al. Concrete, 2025(3): 172–176.
- [15] 樊其昌, 王展鹏, 孟雪, 等. 纤维素纳米晶须水泥基复合材料试验及分子动力学模拟[J]. 复合材料学报, 2023, 40(9): 5315–5329.
FAN Qichang, WANG Zhanpeng, MENG Xue, et al. Acta Mater Compos Sin, 2023, 40(9): 5315–5329.
- [16] BASQUIROTO DE SOUZA F, SAGOE-CRENTSIL K, DUAN W H. A century of research on calcium silicate hydrate (C–S–H): Leaping from structural characterization to nanoengineering[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(5): 3081–3099.
- [17] MASOUMI S, EBRAHIMI D, VALIPOUR H, et al. Nanolayered attributes of calcium-silicate-hydrate gels[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(1): 541–557.
- [18] BAUCHY M, QOMI M J A, BICHARA C, et al. Rigidity transition in materials: Hardness is driven by weak atomic constraints[J]. Phys Rev Lett, 2015, 114(12): 125502.
- [19] PELLENQ R J M, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2009, 106(38): 16102–16107.
- [20] CONG X D, JAMES KIRKPATRICK R. ^{17}O and ^{29}Si MAS NMR study of β - C_2S hydration and the structure of calcium-silicate hydrates[J]. Cem Concr Res, 1993, 23(5): 1065–1077.
- [21] NISHIYAMA Y, LANGAN P, CHANZY H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(31): 9074–9082.
- [22] IOELOVICH M. Preparation, characterization and application of amorphized cellulose: A review[J]. Polymers, 2021, 13(24): 4313.
- [23] MAZEAU K, HEUX L. Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structures of cellulose[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(10): 2394–2403.
- [24] CHEN W, LICKFIELD G C, YANG C Q. Molecular modeling of cellulose in amorphous state. Part I: Model building and plastic deformation study[J]. Polymer, 2004, 45(3): 1063–1071.
- [25] CHEN J J, THOMAS J J, TAYLOR H F W, et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1499–1519.
- [26] RAMASAMY J, AMANULLAH M. Nanocellulose for oil and gas field drilling and cementing applications[J]. J Petrol Sci Eng, 2020, 184: 106292.
- [27] SANCHEZ F, ZHANG L. Molecular dynamics modeling of the interface between surface functionalized graphitic structures and calcium–silicate–hydrate: Interaction energies, structure, and dynamics[J]. J Colloid Interface Sci, 2008, 323(2): 349–358.
- [28] ABDOLHOSSEINI QOMI M J, KRAKOWIAK K J, BAUCHY M, et al. Combinatorial molecular optimization of cement hydrates[J]. Nat Commun, 2014, 5: 4960.
- [29] HOU D S, ZHAO T J, MA H Y, et al. Reactive molecular simulation on water confined in the nanopores of the calcium silicate hydrate gel: Structure, reactivity, and mechanical properties[J]. J Phys Chem C, 2015, 119(3): 1346–1358.
- [30] HOU D S, ZHAO T J, JIN Z Q, et al. Molecular simulation of calcium silicate composites: Structure, dynamics, and mechanical properties[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(3): 758–769.

作者贡献声明:

- 林子韵**: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿、软件使用、验证、绘制图表
刘巧玲: 获取资助、项目管理、数据管理、分析/综合数据并推导结论
孙晓宇: 验证、绘制图表、审阅与修订
张一晨: 提供资源、审阅与修订
任 勇: 审阅与修订
苏元鑫: 审阅与修订
王 桢: 数据管理、分析/综合数据并推导结论、监督指导

Molecular Dynamics Simulation of Nanocellulose-Modified Cement-Based Materials

LIN Ziyun¹, LIU Qiaoling^{1,2}, SUN Xiaoyu¹, ZHANG Yichen¹, REN Yong¹, SU Yuanxin¹, WANG Zhen^{1,2}

(1. School of Civil Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2. Key Laboratory of Building Structural Retrofitting and Underground Space Engineering, Ministry of Education, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Extended abstract

Introduction The application of nanomaterials in cement-based composites has attracted considerable research interest in recent years, because of their ability to enhance mechanical properties such as compressive, flexural, and fracture strength. Among these materials, nanocellulose, a bio-derived nanomaterial obtained from abundant renewable resources and characterized by excellent properties, has considerable potential for use in cement composites. Its surface functional groups can act as nucleation sites for calcium silicate hydrate (C–S–H) gel, leading to the formation of denser hydration products and refined pore structures. Furthermore, nanocellulose inhibits microcrack propagation through nano-filling and bridging effects, thereby synergistically improving the mechanical performance of cement-based materials. Despite these advances, the interfacial bonding behavior between nanocellulose and C–S–H gel at the nanoscale is not well understood because of limitations in conventional macroscopic experiments and microscopic characterization techniques. The reinforcing effect of nanocellulose has been proposed to arise primarily from a dual micromechanism of “short-circuit diffusion and bridging crack resistance”. However, direct atomistic evidence supporting this

hypothesis is lacking. In particular, the influence of nanocellulose surface functionalization (*e.g.*, carboxylation) on interfacial interactions has not been systematically investigated. In this study, molecular dynamics (MD) simulations were used to investigate the interfacial structure, interaction energy, hydrogen bonding evolution, and failure behaviors of nanocellulose/C-S-H composites. A novel embedded composite model was constructed using a Monte Carlo-based strategy. The effects of hydroxylated and carboxylated nanocellulose on interfacial binding and mechanical performance were systematically compared.

Methods The C-S-H gel model with a chemical composition of $(\text{CaO})_{1.65}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.75}$ was constructed following the realistic disordered structure proposed by Pellenq *et al.*, which matches the experimental density ($\sim 2.6 \text{ g/cm}^3$) and Ca/Si ratio (1.6–1.8). The modeling process started from the 11 Å tobermorite crystal structure, followed by random removal of bridging silicate tetrahedra, water saturation at 298 K, and subsequent energy minimization and NPT dynamic relaxation (298 K, 120 ps, 1 fs timestep) using the COMPASS force field. C-S-H models with different Ca/Si ratios (0.75, 1.31, 1.48, and 1.67) were also constructed by controlling the removal of silicate tetrahedra. Amorphous cellulose models (both hydroxylated and carboxylated) were built using cellobiose as the repeating unit. A three-dimensional periodic amorphous cellulose model ($43.0 \text{ Å} \times 43.0 \text{ Å} \times 22.0 \text{ Å}$) was constructed by randomly packing five cellulose chains using the Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) method, followed by NVT relaxation (298 K, 100 ps, 1 fs timestep). The final density of 1.32 g/cm^3 agreed well with experimental values. The C-S-H/cellulose composite model was constructed by inserting the amorphous cellulose box into the interlayer of C-S-H, with a 5 Å vacuum layer to avoid initial atomic overlap. The system was first energy-minimized using the smart algorithm (energy tolerance $1.0 \times 10^{-4} \text{ kcal/mol}$, force tolerance 0.001 kcal/mol/Å), followed by NVT equilibration (298 K, 100 ps, 1 fs timestep). Uniaxial tensile simulations were performed along *X*, *Y*, and *Z* directions to obtain stress-strain curves, Young's modulus and tensile strength. Interfacial interaction energy was calculated as $E_{\text{inter}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{C-S-H}} + E_{\text{CNF}})$. Hydrogen bonding, radial distribution functions (RDF) and mean squared displacement (MSD) were also analyzed.

Results and discussion With increasing Ca/Si ratio from 0.75 to 1.67, the degree of polymerization of silicate chains decreased systematically, as evidenced by the decrease in Q_2 content from 100% to 20%. The C-S-H model with Ca/Si = 1.67 yielded a density of 2.44 g/cm^3 and Q_n distribution ($Q_0 = 11.6\%$, $Q_1 = 65.12\%$, $Q_2 = 20\%$), which closely matched the real molecular structure of C-S-H gel. Uniaxial tensile simulations revealed that Young's modulus decreased with increasing Ca/Si ratio in all three directions (*X*, *Y*, *Z*). For Ca/Si = 1.67, Young's modulus values ranged between 10–30 GPa, consistent with nanoindentation experimental results. The *Y*-direction exhibited the highest modulus due to the dominant contribution of silicate chains, while the *X* and *Z* directions were governed by the fractured hydrogen bond network. The interfacial interaction energies for both hydroxylated and carboxylated nanocellulose with C-S-H were negative, indicating spontaneous adsorption and thermodynamically stable interfaces. The absolute value of interfacial interaction energy for carboxylated nanocellulose/C-S-H ($-1.70 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$) was significantly larger than that for hydroxylated nanocellulose/C-S-H ($-0.73 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$), demonstrating stronger spontaneous adsorption and tighter interfacial bonding after carboxylation. The interaction energy mainly consisted of van der Waals and electrostatic contributions, with electrostatic energy accounting for over 90% of the total adsorption energy. Hydrogen bond analysis showed that in the C-S-H/carboxylated nanocellulose composite model, 56.1 hydrogen bonds were formed in the interfacial region, corresponding to a hydrogen bond density of 3.12 bonds/nm^2 . In contrast, the hydroxylated nanocellulose/C-S-H interface gave only 25.7 hydrogen bonds with a density of 1.43 bonds/nm^2 . The significantly higher hydrogen bond density after carboxylation strongly enhanced interfacial binding. RDF analysis revealed characteristic peaks at 0.97 Å and 2.05 Å for oxygen and hydrogen atoms in C-S-H, with atomic distances smaller than the hydrogen bond cutoff distance of 2.5 Å. The carboxylated system exhibited more pronounced peaks, indicating stronger bonding ability of carboxyl oxygen with interfacial hydrogen. MSD analysis showed that atoms at the interface of the carboxylated nanocellulose/C-S-H composite had lower MSD values than those in the hydroxylated system, indicating stronger atomic constraints and lower motional freedom. This enhanced interfacial stability enabled more effective stress transfer from the matrix to the reinforcing phase.

Conclusions In this work, molecular dynamics simulations were used to investigate the interfacial interaction and reinforcement mechanism between nanocellulose and C-S-H. The results showed that the C-S-H model with a Ca/Si ratio of 1.67 constructed by the Monte Carlo method yielded a density of 2.44 g/cm^3 and a Q_n distribution ($Q_0 = 11.6\%$, $Q_1 = 65.12\%$, $Q_2 = 20\%$) that closely matches actual C-S-H gel. As the Ca/Si ratio increases from 0.75 to 1.67, the degree of polymerization of silicate chains decreases, and Young's modulus in all three directions decreases accordingly. Spontaneous adsorption occurs at the nanocellulose/C-S-H interface, where functional groups on the nanocellulose surface form hydrogen bonds to promote interfacial bonding. The number of hydrogen bonds formed at the interface of carboxylated nanocellulose/C-S-H (56.1) was significantly greater than that of hydroxylated nanocellulose/C-S-H (25.7). Both types of nanocellulose reinforce C-S-H, but the interfacial interaction energy of carboxylated nanocellulose/C-S-H (approximately $-1.70 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$) is higher than that of hydroxylated nanocellulose, with electrostatic energy contributing over 90% of the total adsorption energy. These findings demonstrate that carboxylation modification significantly enhances interfacial bonding, providing an atomistic-scale theoretical basis for designing high-performance cement-based composites.

Keywords nanocellulose; molecular dynamics simulations; cement-based materials; calcium silicate hydrate gel