

DOI:10.16799/j.cnki.esdqyfh.2023.01.054

分子动力学模拟老化沥青的再生机理

左贵强¹,朱晓东¹,刘晋周²,何佳¹

(1.中国市政工程华北设计研究总院有限公司,天津市300202;2.东南大学交通学院,江苏南京211189)

摘要:再生沥青路面(RAP)在使用过程中,通常会使用再生剂来保证其整体性能。然而,关于再生剂在RAP中的再生机理,很少有原子尺度的解释。现主要聚焦老化沥青再生行为的原子建模,分别构建了三种类型的沥青模型(新沥青、老化沥青和再生沥青),对比分析了其热力学、玻璃化转变行为、自由体积、自扩散和原子结构。结果表明,掺加10%再生剂后,老化沥青的自由体积增加了4.43%,玻璃态转变温度降低了11.82℃。再生剂通过增加RAP粘结剂的内聚力,以提高其抗裂性。沥青氧化老化后形成致密且平行堆积的沥青质结构,再生剂的引入起到解聚作用,扭转老化的负面影响,恢复粘结剂的微观结构和自由体积,从而恢复其部分性能。

关键词:分子动力学;再生沥青路面;再生机制;热力学性质;原子结构

中图分类号:U416.217

文献标志码:B

文章编号:1009-7716(2023)01-0219-05

0 引言

沥青路面具有耐磨性好、平整度高、性能优良等优点,在高速公路和城市道路建设中得到了很好的应用。经过近年来的建设和发展,由于交通负荷的不断增长和环境腐蚀(如紫外线辐射、温度、雨、雪等),不断使用的沥青路面不可避免地进入了养护阶段。根据美国养护机构的粗略估算,美国路面重铺加宽生产的再生沥青路面(RAP)平均年产量已达1亿吨^[1]。由于优质石材资源的枯竭,可以预见RAP的回收再利用具有潜在的经济和环境效益。为此,公路工程研究者开展了RAP在沥青混合料中的应用研究^[2,3],并致力于研究RAP的物理化学性质。由于自然老化,RAP沥青中的成分发生了变化^[4],其胶体结构和流变性能发生了不可逆转的变化^[5]。老化过程中酮、亚砷和醇的形成是沥青脆性和刚度的主要贡献者^[6],这往往会增加混合料在使用过程中疲劳失效和开裂的可能性。交通运输部门的通常做法是限制RAP的掺量^[7],并将其视为一种集料。此外,当使用更高比例的RAP时,除了混合新粘合剂外,还需要进行再生,这通常通过在老化沥青中添加一定成分的低粘度油(再生剂)来实现。沥青的再生受各种因素的影响,包括再生剂的类型、RAP的老化程度、RAP的含量和掺入方法。

尽管对老化沥青的再生进行了多次试验,但RAP和再生剂的混合是通过分子水平的扩散实现的。再生剂在老化沥青中再生效果的确定及其在新旧沥青混溶过程中的再生机理一直是困扰研究者的问题。由于再生剂在氧化和新沥青中的扩散是一个特别复杂的过程,同时难以在宏观尺度上进行测量,研究者在微观尺度上进行了大量的研究,包括扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)等方法来阐述再生剂在RAP中的再生机理。总体而言,微观测试费时费力,成本高昂,也难以实时跟踪和量化老化和新沥青的结合状态。随着计算机软硬件的发展,分子动力学(MD)技术逐渐应用于道路工程领域,从而为分析新沥青和老化沥青之间的相互作用提供了可能。通过应用牛顿力学原理,可以揭示物质分子随时间和空间的能量耗散过程^[8]。由于其强大而微妙的模拟功能,已经初步开展了沥青氧化老化行为^[6]、老化沥青与矿物的粘结^[9]、RAP的再生^[10]的研究。

近年来,国内外对再生剂在沥青中扩散的分子动力学研究较多,但大多侧重于研究再生剂的行为特性,而忽略了对沥青中组分的再生作用。需要对RAP与再生剂混合后再生沥青的热力学性能、扩散特性、纳米结构等方面建立系统、全面的认识,从而更好地认识再生剂对老化沥青的激活作用,这对于促进RAP的可行应用具有积极意义。

收稿日期:2022-03-15

作者简介:左贵强(1983—),男,学士,高级工程师,从事道路设计工作。

1 模拟的理论和细节

1.1 新旧沥青自扩散体系的建立

1.1.1 新沥青

MaterialsStudio (MS)2017R2 用以进行新、老化和再生沥青的建模。广泛使用的 12 组分沥青^[11],包括饱和物、芳烃、胶质和沥青质(SARA),在 MS 中使用无定形模块应用和构建。参考沥青模型的具体分子构型可在文献[11]中获得。表 1 记录了新沥青的相关分子组成。

表 1 基质沥青和老化沥青的分子组成一览表

| SARA | 模型数量 | 基质沥青 | | 老化沥青 | |
|------|------|--|---------|---|---------|
| | | 分子表达式 | 质量分数 /% | 分子表达式 | 质量分数 /% |
| 饱和 | 4 | C ₃₅ H ₆₂ | 11.1 | C ₃₅ H ₆₂ | 10.3 |
| | 4 | C ₃₀ H ₆₂ | | C ₃₀ H ₆₂ | |
| 芳烃 | 13 | C ₃₀ H ₄₆ | 31.9 | C ₃₀ H ₄₂ O ₂ | 32.4 |
| | 11 | C ₃₅ H ₄₄ | | C ₃₅ H ₃₆ O ₄ | |
| 胶质 | 4 | C ₄₀ H ₆₀ S | 39.8 | C ₄₀ H ₅₆ O ₃ S | 39.6 |
| | 4 | C ₃₆ H ₅₇ N | | C ₃₆ H ₅₃ NO ₂ | |
| | 4 | C ₄₀ H ₅₉ N | | C ₄₀ H ₅₅ NO ₂ | |
| | 15 | C ₁₈ H ₁₀ S ₂ | | C ₁₈ H ₁₀ O ₂ S ₂ | |
| | 5 | C ₂₉ H ₅₀ O | | C ₂₉ H ₄₈ O ₂ | |
| | 2 | C ₆₆ H ₈₁ N | | C ₆₆ H ₆₇ NO ₇ | |
| 沥青质 | 3 | C ₄₂ H ₅₄ O | 17.3 | C ₄₂ H ₄₆ O ₅ | 17.7 |
| | 3 | C ₅₁ H ₆₂ S | | C ₅₁ H ₅₄ O ₅₅ | |

1.1.2 老化沥青

氧化是沥青老化的主要原因。在氧化过程中,氧取代了附着在苜基碳上的氢原子,在苜基碳上生成酮,最终导致酮和亚砜的浓度增加,芳香化合物和饱和组分的含量下降,以及沥青质的增加。复杂的老化过程使沥青原有稳定的胶态结构失去了平衡。表 1 同样总结了老化沥青的分子组成,RAP 分子是由原沥青分子中的氧敏感官能团氧化而成,老化前后沥青组分的质量变化可在参考文献中所得^[12]。图 1 为这两个易感官能团及其氧化产物。值得注意的一点是,由于饱和酚类是长链烷烃,烷烃的性质相对稳定,其氧化作用可以忽略不计。因此在老化沥青模型中,假定饱和组分的分子构型在氧化过程中保持稳定^[13]。

1.1.3 再生沥青

与新沥青相比,RAP 中的芳烃和饱和成分有所减少,因此一般认为再生剂的选择应以结构简单、芳烃或饱和基小分子为主。Ethyltetralin 再生剂(C₁₂H₁₆)是一种广泛应用于 RAP 沥青混合料中的再生剂。Ethyltetralin 的分子模型很简单,仅包括一个

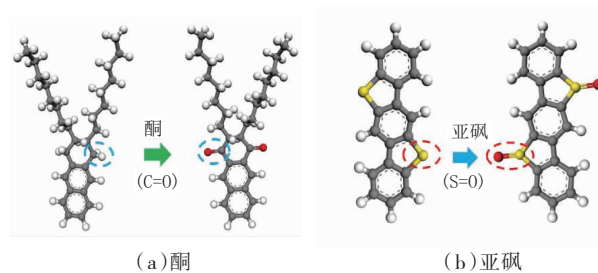


图 1 沥青老化过程中敏感官能团及相应氧化产物图示

带有甲基和亚甲基的苯环。为建立再生沥青模型,再生剂用量为 10%。这是实验室推荐的再生剂用量^[14],连同老化和新沥青,被随机放置在盒子里。其中新沥青和老化沥青的比例设定为 1 : 1,即 72 个新沥青分子、72 个老化沥青分子和 47 个再生剂分子被挤压成 0.1 g/cm³ 的立方体。

1.2 动力学模拟程序

以 0.1 g/cm³ 的初始密度将新沥青、老化沥青和再生沥青的分子分散在立方体中,以排除重叠和扭曲的影响。然后使用智能下降算法执行 5 000 次几何优化,以获得平衡的配置。然后,在恒定体积和温度(NVT)系统下,实施 500 ps 的动力学过程推动分子达到目标温度。随后在恒定压力和温度(NPT)系统下运行了 500 ps MD,以促进体系的混合并达到实际密度。最后对系统进行了 2 ns NVT 模拟,以计算和分析热力学特性。上述模拟是在 433.15 K,时间步长为 1 fs 的情况下进行的。同时,激活了 COMPASS II 力场,利用 Ewald 能量求和法计算静电相互作用,并通过基于原子的求和法计算范德华相互作用。在动力学模拟过程中,温度由 Nose-Hoover-Langevin (NHL) 恒温器控制,使用 Andersen 恒压器将压力设置为 1.0 atm。为了平衡计算效率和仿真精度,截断距离设置为 15.5 Å,每 500 步输出 1 帧。

1.3 热力学评估参数

1.3.1 内聚能密度和表面自由能

内聚能密度(CED)定义为单位体积 1 mol 凝析油在汽化时克服分子间作用力所需的平均能量,并用于估计沥青模型的内部吸引力。CED 可以通过式(1)得到。

$$\text{CED} = \delta^2 \quad (1)$$

$$\delta = \sqrt{\delta_{\text{vdw}}^2 + \delta_{\text{ele}}^2} \quad (2)$$

式中: δ 是溶解度参数; δ_{ele} 和 δ_{vdw} 分别表示沥青之间的静电溶解度和范德华溶解度。

一般来说,分子中所含基团的极性越高,代表分子间作用力越强,对应的 CED 越高,反之亦然。此

外,较小的溶解度参数对应于良好的相容性。动力学模拟结束后计算了三种沥青的 CED 和溶解度参数。

同样,表面自由能(SFE)是在真空中分离单位固体或液体产生新表面的功,通过式(3)可以计算。较高的 SFE 表示在创建新表面时需要更多的能量,这也意味着沥青具有出色的抗裂性。

$$\gamma_a = (E_{\text{film}} - E_{\text{bulk}}) / 2A \quad (3)$$

式中: γ_a 代表 SFE; E_{film} 代表约束沥青的势能; E_{bulk} 表示散装沥青的势能; A 为 x 和 y 方向沥青盒子的面积。

1.3.2 玻璃态转变温度

玻璃态转变温度(T_g)反映了沥青的粘弹性特性,与沥青的抗裂性密切相关。沥青在较低温度下呈脆性玻璃态,而在较高温度下转变为橡胶状。为了验证再生剂对老化沥青的玻璃态转变行为的恢复效果,在 183.15 K 至 393.15 K 之间以 30 K 的间隔对新、老化和再生沥青进行了 NPT 程序,并计算了三种沥青的玻璃态转变温度。

1.3.3 自由体积分数

自由体积理论的基本原理认为沥青的体积由分子固有的占有部分和热运动产生的自由体积组成。由于自由体积的存在,分子链可以旋转和移动。FFV 对于评价沥青的流变性能、扩散性能和玻璃态行为具有重要意义。因此计算了三种沥青的 FFV。自由体积分数计算如下。

$$\text{FFV} = \frac{V_{\text{free}}}{V} = \frac{V_{\text{free}}}{V_{\text{free}} + V_{\text{occupied}}} \quad (4)$$

式中:FFV 代表自由体积分数; V 是分子体积; V_{free} 和 V_{occupied} 分别代表扩散分子的自由体积和占据体积。

1.3.4 径向分布函数

SARA 组分的纳米结构与沥青的粘度、流变性和力学等性能高度相关。径向分布函数(RDF)表示相对于参考分子在径向距离 r 处捕获另一个分子的概率。为了探索再生剂在 RAP 上的再生机理,从仿真轨迹分析和描述了 SARA 成分的 RDFs。

2 结果和讨论

2.1 热力学性能

密度是沥青的基本热力学特性。动力学模拟后三种沥青的密度变化如图 2 所示。可以发现,沥青的密度在 50 ps 后逐渐稳定。选取整个动力学过程中最后 20 ps 的平均密度作为沥青分子的极限密度。结果表明新沥青的密度为 0.931 2 g/cm³。氧化老化增加

了新沥青的密度。由于氧原子的引入,老化沥青的密度增加了 7.69%。与再生剂混合后,再生沥青的密度为 0.951 2 g/cm³,它介于老化和新沥青的数值之间。表 2 中密度的模拟结果与以往文献的实验和模拟结果基本一致,也证明了模拟的有效性。值得一提的是,论文中模型的密度值略低,这可能是因为我们是在 433.15 K 的温度下进行了模拟。

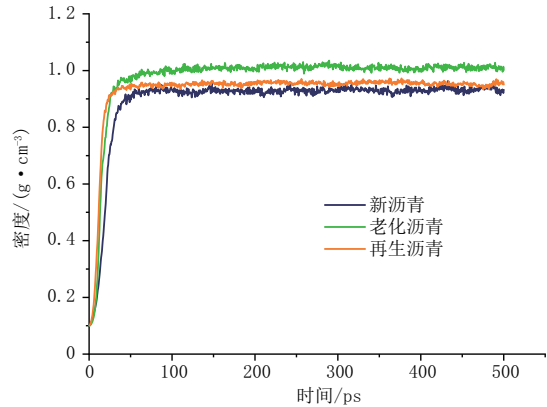


图 2 三种沥青模型的密度曲线图

表 2 沥青模型的密度, CED, δ 和 SFE 一览表

| 性质 | 新沥青 | Aged | Rejuvenated |
|--|---------|---------|-------------|
| 密度 / (433.15 kg·cm ⁻³) | 0.931 2 | 1.002 8 | 0.951 2 |
| CED / (10 ⁸ J·m ⁻³) | 2.662 | 3.155 | 2.844 |
| δ / [(J·cm ³) ^{1/2}] | 16.316 | 17.762 | 16.865 |
| δ_{vdw} / [(J·cm ³) ^{1/2}] | 16.260 | 17.204 | 16.576 |
| δ_{ele} / [(J·cm ³) ^{1/2}] | 1.351 | 4.416 | 3.108 |
| SFE / (mJ·m ⁻²) | 64.758 | 38.317 | 63.677 |

新、老化和再生沥青的其他热力学指标也总结在表 2 中。老化后 CED 增加,因为高极性氧原子的引入会产生更强的分子间相互作用。较大的 CED 在大多数情况下对应于较慢的扩散,因此外部分子难以渗透到老化沥青中,这在宏观上表现为沥青粘度的增加。同样,老化沥青的溶解度参数增加,这主要是由于静电相互作用的加强。与再生剂和新沥青混合后, CED 再生沥青的溶解度降低,芳香族再生剂小分子与 RAP 粘结剂有一定的相容性。

从表 2 可以看出,老化沥青的表面能低于新沥青,这表明老化沥青需要较少的能量来产生新的表面,并且具有较少的内聚功。这可能导致内聚破坏,换句话说,使老化的沥青易于开裂。添加 10% 的再生剂可以增加 RAP 沥青的内聚功,从而提高 RAP 沥青的抗裂性。再生沥青的 SFE 基本恢复到与新状态相近。

2.2 玻璃态转变行为

获得了在不同温度下模拟的沥青密度,三种沥

青的比容(即密度的倒数)随温度的变化如图3所示。此外,对不同区域的数据点进行了单独拟合。图3分别阐述了新沥青、老化沥青和再生沥青的 T_g 拟合曲线,并标出了玻璃态区间和粘弹性区间的交点。发现氧化老化会导致相对较高的 T_g ,这意味着对于老化的沥青,玻璃化转变将在较高的温度(较低的负温度)开始,然后导致较早的开裂。图3中沥青的氧化老化使玻璃化转变温度从271.96 K 提高到292.73 K。这意味着当路面温度不是很低时,沥青路面可能会出现裂缝。通过我们的建模研究,计算出10%的再生剂会使老化沥青的 T_g 降低11.82℃。

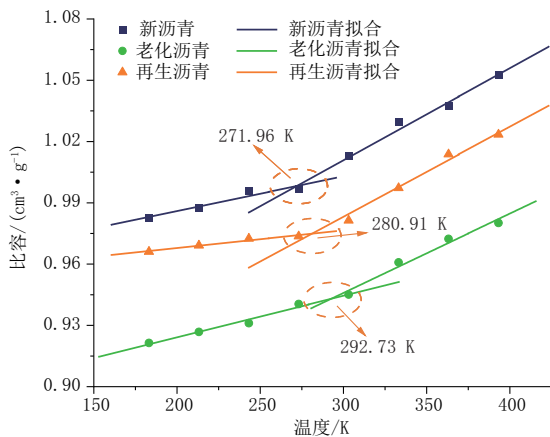


图3 新、老化和再生沥青的玻璃态转变行为曲线图

2.3 自由体积

自由体积可以提供对SARA组件扩散的视觉洞察。表3总结了占用和自由体积的值。老化后沥青的自由体积由36.25%下降到34.79%,这意味着沥青的结构变得更加致密,导致范德华体积增加,未填充分子之间的间隙减小。老化的一个关键原因是沥青中的自由体积减少,因此热运动长链结构的强度随着粘度的增加而减弱。再生剂的引入使老化沥青中的非极性或低极性芳烃含量富集,有利于自由体积的增加,从而影响沥青的流变性能。

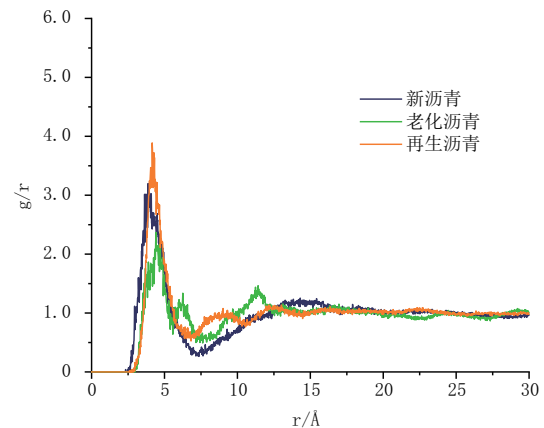
表3 三种沥青的FFV一览表

| 沥青类型 | 占据体积 | 自由体积 | FFV/% |
|------|-----------|-----------|-------|
| 新沥青 | 37 057.86 | 21 070.00 | 36.25 |
| 老化沥青 | 37 908.03 | 20 224.37 | 34.79 |
| 再生沥青 | 83 620.03 | 47 716.42 | 36.33 |

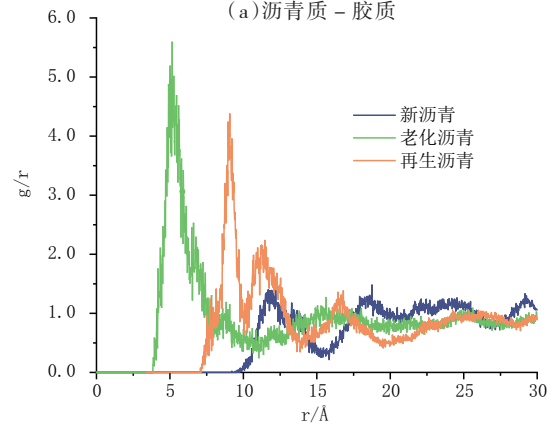
2.4 SARA 组分的原子结构

在沥青体系中,胶质起分散剂的作用,被沥青质吸收后分散在麦芽烯中,构成沥青胶体结构的来源。RDF是沥青结构的原子量度,可以为理解胶体结构和沥青质积累提供有希望的解释。图4(a)记录了氧化老化后沥青质-胶质的峰值坐标从初始位置

(3.87,3.193 61)移动到较低位置(4.41,2.368 77)。老化会降低沥青质在胶质中的相容性,导致沥青从溶胶-凝胶结构转变为凝胶结构,如图4(b)中沥青质的团聚趋势所证实的。这沥青质对的RDF峰在经历氧化老化后从初始状态(12.19,1.483 24)急剧上升到(5.15,5.585 02)点。氧化老化严重缩短了沥青质对之间的距离,导致内部结构发生变化。沥青氧化老化后沥青质尺寸增大,沥青质之间形成强烈的自缔合现象,胶质对沥青质的分散作用减弱,导致FFV变小,这意味着它不能为SARA分子的扩散提供足够空间,沥青的流动性受损。沥青的老化导致沥青分子极性和芳香性的增加,从而增强了分子间的缔合和相互作用力。



(a) 沥青质-胶质



(b) 沥青质-沥青质

图4 SARA 组件的RDF 曲线图

再生剂的加入使沥青质-胶质的峰值坐标恢复到(4.15,3.88 812),但并未完全恢复沥青的胶体结构。同时沥青质对的RDF峰值降低到(9.07,4.379 15)。再生剂的小分子结构可以穿透和填充沥青质的团聚空间,防止堆积,减少沥青质的自缔合。它还促进氧化沥青质分子的解聚和胶溶,导致自由体积FFV在一定程度上增加。也就是说,正是由于老化后沥青组分之间RDF的改变引起了沥青分子自由体积的变化,从而影响其流变特性。再生剂的加入并不是为了

逆转氧化老化。相反,它通过逆转老化的负面影响来恢复粘合剂的微观结构,从而恢复其部分性能。再生剂的小分子屏蔽了沥青质极性基团之间的强相互作用,从而削弱了分子间的分子间作用力,恢复了整体共混物的胶体平衡。

3 结 论

在这项研究中,使用分子动力学方法构建了表新沥青、老化沥青和与再生剂混合的再生沥青的分子模型。比较了三种沥青的热力学特性、自扩散和原子结构,研究了再生剂对老化沥青的再生机制。通过整个模拟研究,得出以下结论:

(1)老化沥青表面自由能的降低可能导致内聚破坏。再生剂增加了 RAP 粘合剂的内聚功,以提高其抗裂性。

(2)沥青氧化老化导致分子运动自由体积下降,玻璃化转变温度升高。与 10%的再生剂混合后,老化沥青的自由体积增加了 4.43%,玻璃化转变温度降低了 11.82℃。

(3)氧化老化后形成致密且平行堆积的沥青质结构。再生剂的引入起到解聚作用,扭转老化的负面影响,恢复粘结剂的微观结构和自由体积,从而恢复其部分性能。

参考文献:

[1] 徐金枝,郝培文,郭晓刚,李洪祥,张滨俊,乐宸.厂拌热再生沥青混合料组成设计方法综述[J].中国公路学报,2021,34(10):72-88.

[2] JAMSHIDI A, HAMZAH M O, SHAHADAN Z. Selection of reclaimed asphalt pavement sources and contents for asphalt mix production based on asphalt binder rheological properties, fuel requirements and greenhouse gas emissions[J]. JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, 2012, 23(1): 20-27.

[3] AGUIAR-MOYA J P, SALAZAR-DELGADO J, BALDI-SEVILLA

A. Effect of Aging on Adhesion Properties of Asphalt Mixtures with the Use of Bitumen Bond Strength and Surface Energy Measurement Tests[J]. TRANSPORTATION RESEARCH RECORD, 2015(2505): 57-65.

[4] MIRWALD J, WERKOVITS S, CAMARGO I. Understanding bitumen ageing by investigation of its polarity fractions[J]. Construction and Building Materials, 2020(250): 118809.

[5] FENG Z-G, YU J-Y, ZHANG H-L. Effect of ultraviolet aging on rheology, chemistry and morphology of ultraviolet absorber modified bitumen[J]. MATERIALS AND STRUCTURES, 2013, 46(7): 1123-1132.

[6] 邱延峻,苏婷,郑鹏飞等.基于分子模拟的沥青胶结料物理老化机理研究[J].建筑材料学报,2019: 1-11.

[7] MOKHTARI A, BOZORGZAD A, HASA E. Field implementation of WMA mixtures containing recycled asphalt shingles (RAS) [J]. Construction and Building Materials, 2020, 250: 118836.

[8] ZHANG L, GREENFIELD M L. Molecular orientation in model asphalts using molecular simulation[J]. ENERGY & FUELS, 2007, 21(2): 1102-1111.

[9] 刘晋周,张金生,于斌等.钢渣矿物组分与沥青黏附的分子模拟和试验研究[J].东南大学学报(自然科学版),2021,51(6):1009-1017.

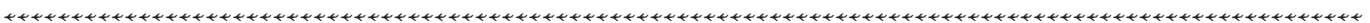
[10] 陈龙,何兆益,陈宏斌等.新-旧沥青界面再生流变特征及分子动力学模拟研究[J].中国公路学报,2019,32(3): 25-33.

[11] LI D D, GREENFIELD M L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations[J].Fuel,2014, 115: 347-356.

[12] SUN W, WANG H. Molecular dynamics simulation of diffusion coefficients between different types of rejuvenator and aged asphalt binder[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2020, 21(8): 966-976.

[13] LUO L, CHU L, FWA T F. Molecular dynamics analysis of oxidative aging effects on thermodynamic and interfacial bonding properties of asphalt mixtures[J].Construction and Building Materials,2021,269: 121299.

[14] MA T, HUANG X, ZHAO Y. Evaluation of the diffusion and distribution of the rejuvenator for hot asphalt recycling[J].Construction and Building Materials,2015(98): 530-536.



《城市道桥与防洪》杂志

是您合作的伙伴,为您提供平台,携手共同发展!

欢迎新老读者订阅期刊 欢迎新老客户刊登广告

投稿邮箱:cdq@smedi.com 电话:021-55008850 联系邮箱:cdq@smedi.com