

DOI:10.16799/j.cnki.csdqyh.2023.09.061

# 矿物性质对沥青黏附性影响的分子模拟研究

黄婷<sup>1</sup>,唐德金<sup>1</sup>,高广路<sup>1</sup>,王雯佳<sup>1</sup>,王浩安<sup>2</sup>

(1.山东金衢设计咨询集团有限公司,山东 济南 250000; 2.河海大学,江苏 南京 210098)

**摘要:** 现有基于分子模拟的沥青-集料黏附性研究通常忽略了矿物表面性质对沥青-集料黏附性的影响。针对这一问题,基于两种不同的表面悬键补偿方式构建了具有不同表面性质的SiO<sub>2</sub>及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>矿物模型,从矿物表面电荷和矿物表面基团两个角度探究矿物表面性质对沥青-集料黏附性的影响。分子模拟结果表明,矿物表面原子及其电荷决定了沥青与矿物间的静电相互作用,同时影响沥青分子的分布及空间构型。此外,矿物表面羟基化对沥青-矿物模型的总结合能影响较小,但能够显著提高沥青与矿物模型间的范德华相互作用,同时显著降低二者间的静电相互作用。

**关键词:** 沥青-集料黏附;矿物表面电荷;矿物表面基团;分子模拟

**中图分类号:** U414

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1009-7716(2023)09-0261-07

## 0 引言

水损害是沥青路面服役期间常见的病害形式,指在水分的作用下,沥青与集料之间的黏附性变差,进而导致沥青从集料表面剥落的过程<sup>[1]</sup>。沥青与集料间的黏附性是沥青路面水损害问题的主要影响因素。随着对沥青-集料黏附机理研究的不断深入,产生了诸如水煮法试验、剪切黏附性试验、表面自由能试验等评价沥青集料黏附性的方法<sup>[2-3]</sup>。但是,由于沥青-集料界面的复杂性,上述方法均未能全面地解释沥青与集料之间的黏附机理。

为了进行更深入的探究,许多学者利用分子模拟技术,从化学组成、分子间相互作用等角度来解释沥青与集料的黏附机理<sup>[4-7]</sup>。Zhang等<sup>[6]</sup>利用三组分沥青模型(沥青质、胶质、饱和分)研究沥青组分与二氧化硅的界面行为,结果表明沥青质和胶质均在25℃时与二氧化硅表面拥有最强的黏附性。Shishebor等<sup>[7]</sup>通过反应分子动力学研究沥青四组分与SiO<sub>2</sub>矿物之间的黏附性,结果表明,80℃时芳香分和胶质与SiO<sub>2</sub>间的相互作用较强,而饱和分与SiO<sub>2</sub>间的相互作用最弱。进一步地,影响沥青分子与矿物模型黏附的诸多因素也得到了相应的研究。Gao等<sup>[8]</sup>利用分子动力学模拟研究矿物类型和水分对沥青-矿物黏附和脱黏行为的影响,结果发现,在

干燥和潮湿条件下,四种矿物与沥青的黏附力排序为:微斜长石>钠长石>方解石>石英。Chu等<sup>[9]</sup>利用分子动力学模拟研究集料矿物表面各向异性对沥青-集料界面黏结性能的影响,构建了石英(001)、(100)、(101)以及方解石(104)、(214)、(018)切面模型,结果表明集料矿物的切面对沥青-矿物的黏结性能有显著影响。在现实情况中,矿物破碎产生新表面的同时会产生表面悬键,表面悬键会与其他离子或分子结合从而实现电荷的补偿。表面悬键不同的补偿方式决定了矿物表面具有不同的性质,进而直接影响沥青分子与矿物模型间的相互作用。然而,现有分子模拟相关研究中通常忽略了这一问题。

因此,本研究基于两种不同的表面悬键补偿方式构建具有不同表面性质的矿物模型,从矿物表面电荷和矿物表面基团两个角度出发,探究矿物表面性质对沥青-集料黏附性的影响。

## 1 模型构建及模拟参数设置

本节详细描述沥青分子模型、矿物表面模型、沥青-集料黏附模型的选取、构建过程以及模拟过程中的参数设置。

### 1.1 沥青分子模型

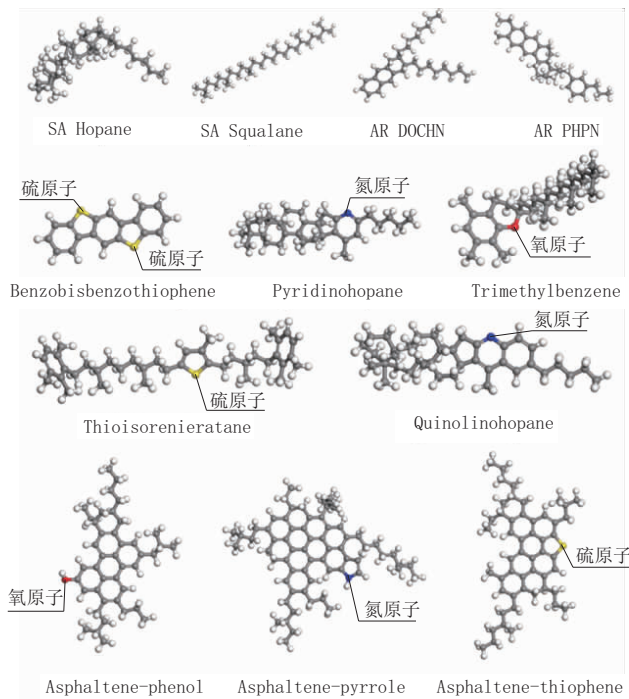
沥青作为一种极其复杂的混合物,其化学组成中的部分化合物的物理、化学性质十分相近,为此,沥青被划分为许多不同的组分。沥青组分分析方法的提出极大地推动了沥青分子模型的研究<sup>[10]</sup>。2014年,Li和Greenfield<sup>[11]</sup>基于沥青四组分提出了用于构建AAA-1、

收稿日期:2022-10-28

作者简介:黄婷(1986年—),女,工学学士,助理工程师,从事公路工程相关工作。

AAK-1 以及 AAM-1 沥青的 12 分子模型。结果表明,他们所提出的沥青分子模型的密度、热膨胀系数等参数较以往的沥青分子模型更接近实验数据。

因此,本文采用 Li 和 Greenfield 所提出的沥青(四组分)12 分子模型用以组装 AAA-1 沥青分子。AAA-1 沥青分子的 12 分子模型如图 1 所示,AAA-1 沥青分子中各小分子的数量及组分、特征见表 1。



注:图中灰色表示碳原子,白色表示氢原子,后文中所有沥青分子模型均符合上述设置。

图 1 沥青 12 分子模型

从表 1 可知,AAA-1 沥青分子模型中绝大部分组分的质量比例与实验值的偏差都在 1.5 % 以内,这表明所建沥青分子模型足够精确。然而,绝大部分模型组分的质量比例均大于实验值,这是由于在实验溶解沥青的过程中,不可避免地会产生部分材料损失,各组分质量比例的实验值之和小于 100%。

根据表 1 所示内容,本研究利用 Materials studio 软件中的聚合物构建工具 Amorphous Cell Tools 在 298.15 K (25 °C) 下将上述一定数目的小分子置于立方体盒子内,初始密度设置为 0.1 g/cm<sup>3</sup>。AAA-1 沥青分子模型构建期间将检查分子扭转、环刺效应以及系统的总能量。构建过程中系统将不断尝试各种堆积方式,直至构建出无不合理接触并且满足所设约束条件的结构。模型构建完成后随即进行 1 000 步的几何优化,采用 Smart(智能)优化算法。此外,为了弛豫 AAA-1 沥青分子模型的初始结构,对模型进行 100 ps 的 NVT 系综分子动力学模拟,模拟温度为 298.15 K。弛豫完成后,在温度 298.15 K、压强 1 atm 下对 AAA-1 沥青分子模型进行 500 ps 的 NPT 系综分子动力学模拟,以获得 AAA-1 沥青分子在 298.15 K、1 atm 下的平衡密度。AAA-1 沥青分子的初步构建模型、模拟过程中沥青的密度变化以及沥青分子的最终构象如图 2 所示。

### 1.2 矿物表面模型

本研究选取 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种矿物分子模型,首先使用 Materials studio 软件从剑桥结构数据库系统

表 1 AAA-1 沥青分子的组成及特征

| 组分  | 分子名称                   | 分子式  | 分子质量  | 数量 | 组分质量     | 组分质量比例 |                     |
|-----|------------------------|--|-------|----|----------|--------|---------------------|
|     |                        |  |       |    |          | 模型     | 实验值 <sup>[12]</sup> |
| 饱和分 | Squalane               | C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>                | 422.9 | 4  | 3 623.6  | 11.1%  | 10.6%               |
|     | Hopane                 | C <sub>35</sub> H <sub>62</sub>                | 483.0 | 4  |          |        |                     |
| 芳香分 | PHPN                   | C <sub>35</sub> H <sub>44</sub>                | 464.8 | 11 | 10 401.2 | 31.8%  | 31.8%               |
|     | DOCHN                  | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub>                | 406.8 | 13 |          |        |                     |
| 胶质  | Quinolinhopane         | C <sub>40</sub> H <sub>59</sub> N              | 554.0 | 4  | 13 062.0 | 39.9%  | 37.3%               |
|     | Thioisorenieratane     | C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> S              | 573.1 | 4  |          |        |                     |
|     | Trimethylbenzeneoxane  | C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O              | 414.8 | 5  |          |        |                     |
|     | Pyridinohopane         | C <sub>36</sub> H <sub>57</sub> N              | 530.9 | 4  |          |        |                     |
|     | Benzobisbenzothiophene | C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> | 290.4 | 15 |          |        |                     |
| 沥青质 | Asphaltene-phenol      | C <sub>42</sub> H <sub>54</sub> O              | 575.0 | 3  | 5 623.6  | 17.2%  | 16.2%               |

(The Cambridge Structural Database System) 中导入 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分子结构, SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶胞结构如图 3 所示, SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶胞参数见表 2。

在晶胞导入完成后,利用软件中的 Cleave Surface

工具对晶胞进行表面切割。一个合理的切面应该是晶体的解理面、裂理面或者低指数晶面,本研究切取了两个晶胞的(001)表面,如图 4 所示。考虑到截断半径的影响以及只有表面少数几层的原子会和沥青发生

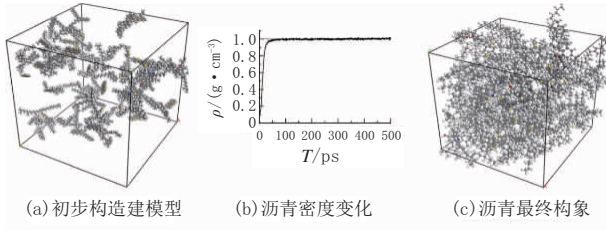


图 2 沥青分子模型

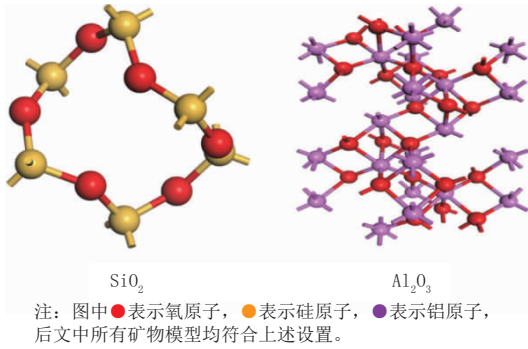


图 3 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶胞结构

表 2 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶胞参数

| 参数   | SiO <sub>2</sub>             |         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |         |
|------|------------------------------|---------|--------------------------------|---------|
| 长度   | a=b= 4.909996Å,<br>c= 5.402Å |         | a=b=4.759Å,<br>c=12.991Å       |         |
| 角度   | α=β=90°, γ=120°              |         | α=β=90°, γ=120°                |         |
| 元素   | Si                           | O       | Al                             | O       |
| 力场类型 | si4o                         | o_si    | al3o                           | o_al    |
| 原子电荷 | 1.000e                       | -0.500e | 1.200e                         | -0.800e |

相互作用,本研究中切割厚度均设置在 35Å左右。

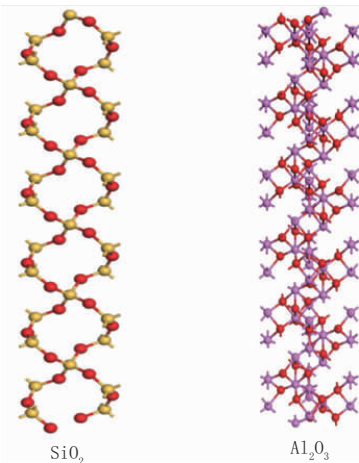


图 4 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的(001)切面

然后,为了后期双层模型的构建工作,需要扩大矿物表面。本研究使用软件中的 Super Cell 工具,将切取的矿物(001)切面在 XY 方向扩大相同的倍数,使得超晶胞表面尺寸与沥青盒子尺寸相近,便于后期双层模型的构建。

最后,构建完成的超晶胞仍处于二维状态,仅在 XY 方向上具有周期性,Z 方向上不具有周期性。为

了将超晶胞的周期性从 2D 转变为 3D,在超晶胞 Z 方向上添加 0Å 的真空层,完成周期性转变的同时不改变超晶胞的尺寸。构建完成的两种矿物表面模型如图 5 所示。

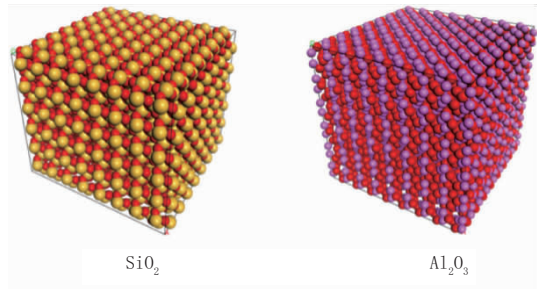


图 5 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面模型

### 1.3 沥青 - 集料黏附模型

沥青 - 集料黏附模型共由三层构成,利用软件中的 Build Layers 工具,第一层设置为构建完成的矿物表面模型,其上第二层设置为沥青分子的约束层模型。为了避免周期性边界条件的影响,即避免双层模型中的沥青分子与其上部镜像中的矿物表面发生相互作用,在第二层(沥青分子约束层模型)上部添加 70Å 的真空层。双层模型界面的尺寸及角度均与矿物表面模型保持一致。两种黏附模型均参照上述设置构建,构建完成的沥青 - 集料黏附模型如图 6 所示。

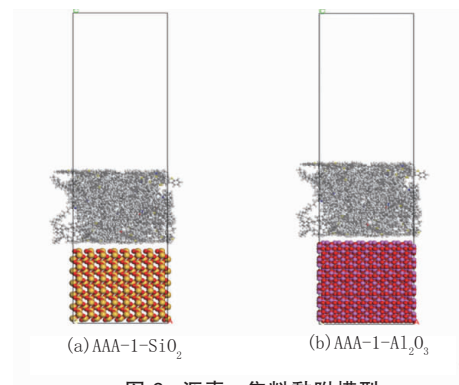


图 6 沥青 - 集料黏附模型

### 1.4 模拟过程参数设置

首先对构建完成的沥青 - 集料黏附模型进行几何优化,避免动力学模拟初始构象能量过高导致动力学模拟失败。采用 Smart 智能算法,优化步数 5 000 步。几何优化完成后,对沥青 - 集料黏附模型进行 200 ps NVT 系综的分子动力学模拟使模型达到平衡。模拟温度 298.15 K,控温器选择 Nosé-Hoover 恒温器。

本研究中所有的计算均在 COMPASS II 力场中进行,静电能求和法采用 Ewald 求和法,范德华能求和法采用 Atom based(基于原子的)求和法,截断半

径为 12.5,并且应用了长程校正。

## 2 分析与讨论

### 2.1 矿物表面电荷

若矿物表面悬键没有得到补偿,悬键的存在就会影响矿物表面原子的电荷。为了探究矿物表面电荷对沥青-集料黏附模型模拟结果的影响及其影响机理,选择高静电能 AAA-1-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面的沥青-矿物界面模型进行模拟。如图 7 所示,建立的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 矿物模型表面为 Al 原子。

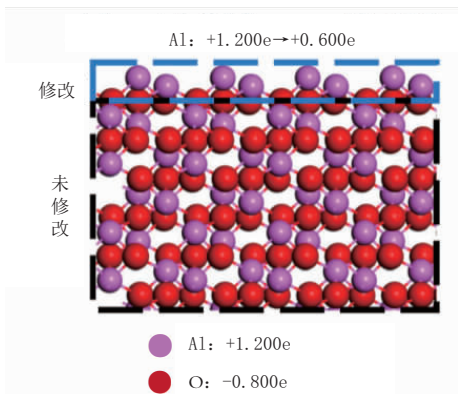


图 7 沥青-矿物界面模型中矿物表面原子电荷情况

在 COMPASS II 力场中 Al 原子默认的电荷值为 +1.200e,由于表面悬键的存在根据键增量重新计算得到此时 Al 原子的电荷值应为 +0.600e。依据式(1)分别计算了电荷修改前后的两种沥青-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 矿物黏附模型的结合能,计算结果见表 3。

表 3 修改电荷前后两种模型的结合能

| 结合能 /<br>(kcal·mol <sup>-1</sup> ) | AAA-1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |           |
|------------------------------------|--------------------------------------|-----------|
|                                    | 修改前                                  | 修改后       |
| 总结合能                               | 1 909.874                            | 1 199.586 |
| 范德华能                               | 824.043                              | 609.595   |
| 静电能                                | 1 085.831                            | 589.991   |

$$E_{\text{binding}} = -E_{\text{interaction}} = -[E_{\text{total}} - (E_{\text{a}} + E_{\text{ag}})] \quad (1)$$

式中: $E_{\text{total}}$  为沥青分子与矿物表面组成的分子系统的总势能; $E_{\text{a}}$  即  $E_{\text{asphalt}}$ , 为沥青分子的势能; $E_{\text{ag}}$  即  $E_{\text{aggregate}}$ , 为矿物表面的势能; $E_{\text{interaction}}$  为沥青分子与矿物表面的相互作用能,定义为二者组成系统的总势能与二者势能之和的差值; $E_{\text{binding}}$  为沥青分子与矿物表面间的结合能。

由表 3 可知,对于静电能水平较高的 AAA-1-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面,在修改电荷后模型的结合能明显下降,这主要归因于静电能的大幅(45.7%)降低。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面两层 Al 原子使得矿物表面整体带有较高的正电荷,表面原子电荷的修改使得表面整体的带电量大

幅下降,进而导致沥青分子与矿物间静电能显著降低。而在修改矿物表面原子电荷后,范德华能也出现了 26% 的下降,该现象的原因是矿物表面原子的电荷直接影响沥青与矿物间的静电相互作用,并导致沥青分子的构型发生变化,而沥青分子构型的变化又进一步影响了沥青与矿物间的范德华作用。因此,对于矿物表面沥青分子构型的研究将有助于解释矿物表面原子电荷变化对于沥青-矿物黏附作用的影响机理。此外,本研究还计算了修改电荷前后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面沥青四组分的相对浓度分布,如图 8 所示。

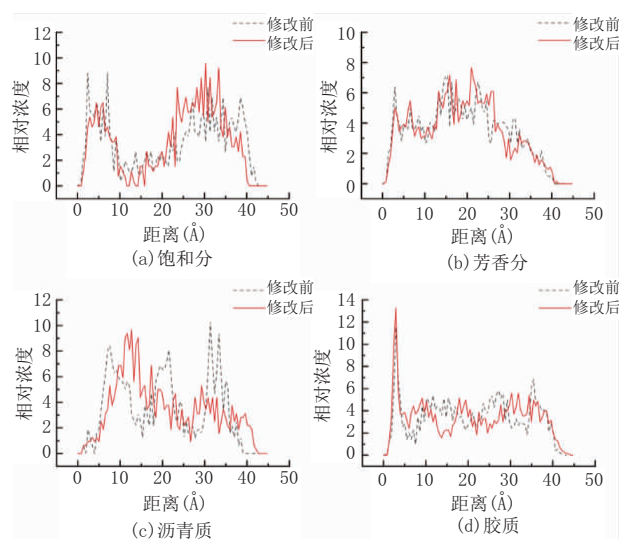


图 8 修改电荷前后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面沥青四组分的浓度分布

图 8 表明,在修改表面原子电荷前后,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面饱和分和沥青质的浓度分布发生了较为明显的变化,胶质浓度分布仅在小范围内发生了微小波动,芳香分的浓度分布则基本未发生变化。其中,沥青质的浓度分布变化最为显著,在修改电荷前,沥青质的相对浓度分布曲线存在三个较为显著的峰,在修改电荷后变成了一大一小两个峰,表面附近的沥青质发生了明显的远离,远处(30Å以外)的沥青质也表现为向更远处扩散,这表明矿物表面原子电荷的降低导致矿物模型对沥青质分子的吸引程度有所减弱。而饱和分浓度分布的变化主要是远处(20Å之外)的饱和分整体向矿物表面靠近,这很大程度上是由于矿物表面原子电荷减小导致的部分沥青质的远离,这也说明沥青质对于矿物表面原子的电荷最为敏感。

为了进一步解释上述现象,本研究计算了修改电荷前后沥青质中三种小分子的相对浓度分布(如图 9 所示)和偶极矩(见表 4)。

图 9 表明,沥青质中的苯酚和噻吩总是位于矿

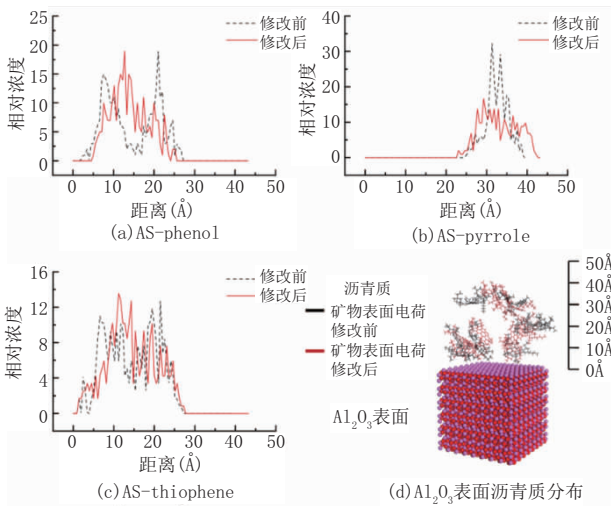


图 9 修改电荷前后三种沥青质分子的浓度分布

表 4 修改电荷前后沥青质三种小分子的偶极矩

| 沥青质分子          | 偶极矩(D) |       |          |
|----------------|--------|-------|----------|
|                | 修改电荷前  | 修改电荷后 | $\Delta$ |
| Phenol-1       | 1.967  | 1.133 | -42.40%  |
| 苯酚 Phenol-2    | 1.438  | 1.218 | -15.26%  |
| Phenol-3       | 1.923  | 0.919 | -52.24%  |
| 吡咯 Pyrrole-1   | 2.047  | 0.505 | -75.33%  |
| 吡咯 Pyrrole-2   | 1.909  | 0.370 | -80.63%  |
| Thiophene-1    | 1.486  | 1.358 | -8.62%   |
| 噻吩 Thiophene-2 | 1.249  | 0.895 | -28.33%  |
| Thiophene-3    | 1.340  | 0.535 | -60.07%  |

注:表中同种类型的沥青质分子顺序根据该分子到矿物表面的距离排列。

物表面附近,而沥青质-吡咯则分布在较远距离处。在修改电荷后,矿物表面附近的沥青质-苯酚及噻吩发生了明显的远离,位于较远距离处的沥青质-吡咯也表现为向更远处扩散。

此外,根据表 4 可得,在矿物表面原子电荷修改后,各沥青质小分子的偶极矩均发生了明显下降。这表明矿物表面原子电荷的变化同样会影响沥青质分子的极性。

因此,对于静电能水平较高的沥青-矿物界面,矿物表面原子电荷对于沥青-矿物间相互作用的影响过程如下:矿物表面原子电荷的降低首先使矿物原子与沥青分子间的静电相互作用减弱,这导致沥青分子中的极性组分(主要是沥青质)远离矿物表面;与此同时,极性分子本身的极性也会降低,这进一步弱化了沥青分子与矿物表面间的静电及范德华相互作用。

综上所述,矿物表面的电荷性质及水平对模拟

结果中的静电能起决定作用,合理的原子电荷设置对于正确的模拟结果是至关重要的。

## 2.2 矿物表面基团

在自然条件下,表面悬键的补偿大多是通过结合外部介质中的离子或分子来实现的<sup>[13]</sup>。矿物最常接触的外部介质是空气中的水分,当石英与水接触时,表面会发生羟基化反应。羟基化反应原理示意图如图 10 所示。

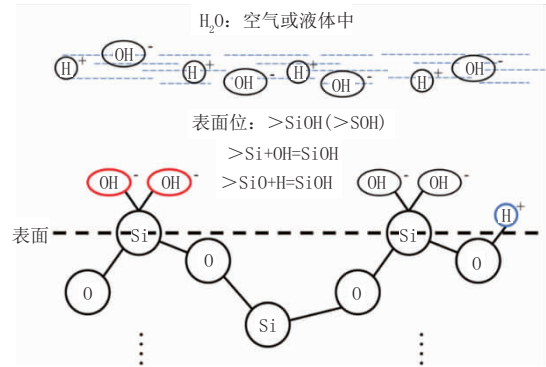


图 10 羟基化反应原理示意图

羟基化 SiO<sub>2</sub> 表面已经被用于沥青与集料黏附的水敏感性研究中<sup>[14-15]</sup>。在此将结合对本质的认知进一步改进矿物表面的羟基化处理方法,主要讨论羟基的密度以及羟基中原子的电荷。如图 11 所示,SiO<sub>2</sub> 晶体的(001)表面上的羟基密度为 9.58 OH/nm<sup>2</sup>,与矿物表面悬键的密度相同,并且本文通过模拟获得的羟基密度值与 Koretsky 等<sup>[16]</sup>的测试结果非常接近。

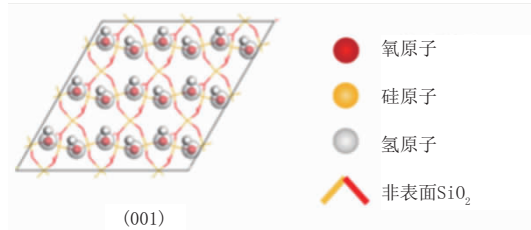


图 11 SiO<sub>2</sub> 的羟基化表面

建议羟基的几何参数采用如下设置:羟基中 H 与 O 原子间的键长设置为 1 Å, Si-O-H 之间的键角为 109.47°, 上述两个参数在模拟过程中保持固定。在之前的研究中,原子的电荷存在较大差异<sup>[17-18]</sup>。羟基中氢原子的电荷多采用水分子中 H 原子电荷,本文中同样采用该设置,H 原子电荷为 0.41e,而氧原子的电荷则采用键增量计算,为 -0.66e。表面的非饱和和硅原子此时被饱和,电荷应为 1.000e。

为了探究矿物表面羟基对于沥青-矿物黏附作用的影响机理,采用上述设置构建了羟基化 SiO<sub>2</sub> (001)表面与 AAA-1 沥青组成的界面模型并运行模拟。除此之外,还模拟了未羟基化的 SiO<sub>2</sub>(001)表面

与 AAA-1 沥青组成的界面模型,该模型中表面硅原子的电荷采用键增量重新计算以表征矿物表面悬键未得到补偿的状态。模拟完成后计算两个模型的结合能,结果见表 5。

表 5 羟基化前后 AAA-1-SiO<sub>2</sub> 模型的结合能

| 结合能 / (kcal·mol <sup>-1</sup> ) | 未羟基化    | 羟基化     | Δ       |
|---------------------------------|---------|---------|---------|
| 总结合能                            | 649.475 | 595.240 | -8.35%  |
| 范德华能                            | 452.368 | 574.844 | 27.07%  |
| 静电能                             | 197.107 | 20.395  | -89.65% |

表 5 中的结果表明,羟基化后模型整体的结合能并未发生明显变化,但该结果是由范德华能的明显升高以及静电能的显著降低共同导致的,这意味着矿物表面的羟基对沥青-矿物间的相互作用有着重要影响。

为了进一步探明该现象的原因,同样计算两种 SiO<sub>2</sub> 表面上方四组分的浓度分布,如图 12 所示。总的来说,矿物表面羟基化后,沥青的四组分在整体上均表现为向表面靠近,这表明矿物表面的羟基对于沥青中的极性和非极性分子都有更强的吸引作用。相关的基础研究同样表明,矿物表面的羟基可以为沥青中许多类型的官能团(酮、羧酸等)提供吸附位点,沥青中的非极性烷烃和芳香族分子由于矿物表面羟基的存在也很容易吸附在矿物表面<sup>[19]</sup>。特别的是,尽管矿物表面羟基使得沥青分子更加靠近矿物表面,沥青分子与矿物表面间的静电能却还是出现了大幅下降,这是由于羟基化后 SiO<sub>2</sub> 表面硅原子被饱和,硅烷醇(Si-OH)基团整体呈电中性导致的。

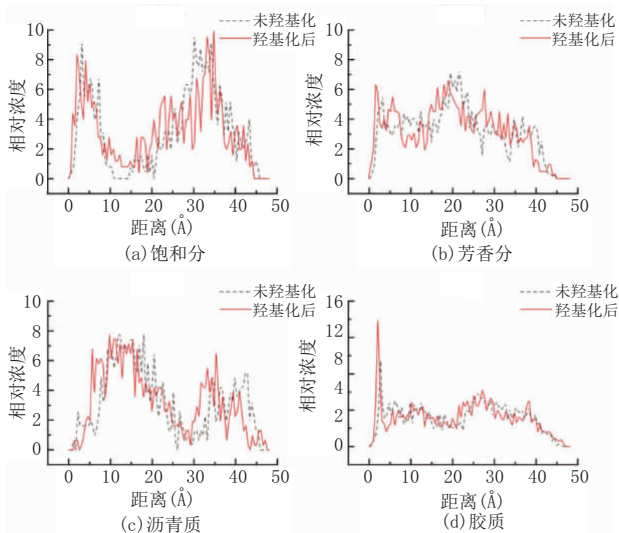


图 12 矿物表面羟基化前后沥青四组分浓度分布

综上所述,矿物表面羟基的存在增强了矿物表面与沥青分子间的范德华相互作用,使沥青分子更

加靠近矿物,而当矿物表面存在较高水平的电荷密度时,羟基的存在也将会导致静电相互作用显著下降。

尽管羟基化 SiO<sub>2</sub> 表面使得沥青分子整体上更加靠近,其对于小分子构型的影响仍尚不明确。因此,本研究计算了 SiO<sub>2</sub> 表面羟基化前后相对浓度变化最为明显的沥青质中三种小分子的偶极矩,结果见表 6。其中 3 个沥青质-苯酚分子的偶极矩均表现为下降,而 3 个沥青质-噻吩分子的偶极矩则出现了不同程度的上升,两种分子均处于矿物表面附近,但分子的极性却呈现完全相反的变化趋势。这是由于羟基化后,羟基中 O 原子较强的电负性使得羟基化的 SiO<sub>2</sub> 表面带有较低水平的负电荷,与未羟基化 SiO<sub>2</sub> 表面由于 Si 原子导致的较高水平的正电荷完全相反。因此,对于带有 O 原子(负电)的沥青质-苯酚分子,其与羟基化矿物表面间的静电相互作用更弱;而对于带有 S 原子(正电)的沥青质-噻吩分子,其与羟基化矿物表面间的静电相互作用则更强。沥青质-吡咯分子由于距离矿物表面距离较远,两个分子的极性变化趋势并无明显规律。

表 6 矿物表面羟基化前后沥青质分子偶极矩

| 沥青质分子 | 偶极矩(D)      |       |       |         |
|-------|-------------|-------|-------|---------|
|       | 羟基化前        | 羟基化后  | Δ     |         |
| 苯酚    | Phenol-1    | 1.288 | 1.000 | -22.31% |
|       | Phenol-2    | 1.132 | 0.820 | -27.58% |
|       | Phenol-3    | 1.203 | 0.817 | -32.15% |
| 吡咯    | Pyrrole-1   | 0.809 | 0.491 | -39.24% |
|       | Pyrrole-2   | 0.639 | 0.823 | 28.83%  |
| 噻吩    | Thiophene-1 | 0.735 | 0.802 | 9.19%   |
|       | Thiophene-2 | 0.502 | 0.627 | 24.89%  |
|       | Thiophene-3 | 0.482 | 0.687 | 42.55%  |

注:表中同种类型的沥青质分子顺序根据该分子到矿物表面的距离排列。

需要进一步说明的是,羟基化反应后,生成的 >SiOH(常写为 >SOH)称为石英的表面位,在水存在的情况下,这些表面位类似于化学物质的基团,将发生表面离子化反应,常见的离子化反应有: >SOH+H+=SOH<sup>+</sup> 以及 >SO<sup>-</sup>+H+=SOH。自然条件下,离子化的表面会与介质中的其他无机离子或有机络离子进一步发生配位或配合反应,因此,羟基化的矿物表面并不稳定,最终矿物表面的基团及电性通常受外部介质的 PH 值影响。同样的,在 COMPASS 力场中无法考虑上述反应的发生,因此,矿物表面的羟

基化只是一种折衷的处理方法。在沥青 - 集料体系中, 可以结合羟基化方法以及手动分配原子电荷的方式构建更加合理的矿物模型。

### 3 结 论

本研究基于分子模拟技术从矿物表面电荷和矿物表面基团两个角度出发探究矿物表面性质对沥青 - 集料黏附性的影响, 得到如下主要结论:

(1) 矿物表面原子及其电荷决定了沥青与矿物间的静电相互作用, 并将进一步影响沥青分子的分布及空间构型。

(2) 矿物表面较高的剩余电荷能够增强沥青与矿物间的黏附性, 吸引沥青中极性分子靠近矿物表面的同时还能够增强沥青极性分子本身的极性。

(3) 矿物模型表面羟基化能够显著提高沥青与矿物模型间的范德华相互作用, 但同时使得静电相互作用大幅降低, 对沥青与矿物模型间总结合能的影响并不明显。

#### 参考文献:

[1] Kakar M R, Hamzah M O, Valentin J. A review on moisture damages of hot and warm mix asphalt and related investigations [J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 99: 39-58.

[2] 杨成忠, 邹启贤. 沥青路面水损害机理与防治措施的研究[J]. 筑路机械与施工机械化, 2003, 20(4): 7-9.

[3] 肖春发, 罗卫, 张仕, 等. 沥青与玄武岩粗集料黏附性水煮法试验及评价方法的改进[J]. 中外公路, 2020, 40(2): 290-293.

[4] 于维钊, 乔贵民, 张军, 等. 沥青质在石英表面吸附行为的分子动力学模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(1): 76-82.

[5] 徐霏. 基于分子动力学的沥青与集料界面行为虚拟实验研究[D]. 长安大学, 2013.

[6] Zhang J, Chen Z, Du H, et al. Study on interface behavior between asphalt and silica in aggregate based on molecular dynamics [C]. Washington D.C.: Transportation Research Board 95th Annual Meeting, 2016.

[7] Shishehbor M, Pouranian M R, Imaninasab R. Evaluating the adhesion properties of crude oil fractions on mineral aggregates at different temperatures through reactive molecular dynamics [J]. Petroleum

Science and Technology, 2018, 36(24): 2084-2090.

[8] Gao Y, Zhang Y, Gu F, et al. Impact of minerals and water on bitumen-mineral adhesion and debonding behaviors using molecular dynamics simulations [J]. Construction and Building Materials, 2018, 171: 214-222.

[9] Chu L, Luo L, Fwa T F. Effects of aggregate mineral surface anisotropy on asphalt-aggregate interfacial bonding using molecular dynamics (MD) simulation [J]. Construction and Building Materials, 2019, 225: 1-12.

[10] 周新星, 吴少鹏, 张翥, 等. 基于分子尺度的沥青材料设计[J]. 材料导报, 2018, 32(3): 483-495.

[11] Li D D, Greenfield M L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations [J]. Fuel, 2014, 115(July): 347-356.

[12] Jones D R. SHRP materials reference library: Asphalt cements: A concise data compilation [M]. Washington DC: Strategic Highway Research Program, National Research Council, 1993.

[13] 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 等. 矿物表面基团与表面作用[J]. 高校地质学报, 2000(2): 225-232.

[14] Xu G, Wang H. Molecular dynamics study of oxidative aging effect on asphalt binder properties [J]. Fuel, 2017, 188: 1-10.

[15] Sun W, Wang H. Moisture effect on nanostructure and adhesion energy of asphalt on aggregate surface: A molecular dynamics study [J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145435.

[16] Koretsky C M, Sverjensky D A, Sahai N. A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: Implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics [J]. American Journal of Science, 1998, 298(5): 349-438.

[17] Ho T A, Argyris D, Papavassiliou D V, et al. Interfacial water on crystalline silica: A comparative molecular dynamics simulation study [J]. Molecular Simulation, 2011, 37(3): 172-195.

[18] Puibasset J, Pellenq R J M. Grand canonical Monte Carlo simulation study of water structure on hydrophilic mesoporous and plane silica substrates [J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 119(17): 9226-9232.

[19] Petersen J C, Plancher H. Model studies and interpretive review of the competitive adsorption and water displacement of petroleum asphalt chemical functionalities on mineral aggregate surfaces [J]. Petroleum Science and Technology, 1998, 16(1-2): 89-131.

## 《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

投稿网站: <http://www.csdqyfh.com> 电话: 021-55008850 联系邮箱: [cdq@smedi.com](mailto:cdq@smedi.com)