

基于分子动力学模拟的橡胶改性沥青在集料表面的扩散特征研究

陈永昊¹, 张兴宇¹, 王 帅², 汤涵宇³

(1.中国市政工程华北设计研究总院有限公司,天津市 300074;2.陕西省交通规划设计研究院有限公司,陕西 西安 710061;

3.中电建(山东)勘测设计有限公司,山东 济南 250013)

摘 要: 橡胶改性沥青和集料之间的界面作用与沥青路面的耐久性、高温稳定性有着重要联系而现有研究对该界面作用的微观认知尚不够全面。基于分子动力学模拟,以 Materials Studio 软件为研究工具,构建由基质沥青、天然橡胶沥青、顺丁橡胶沥青、丁苯橡胶沥青(15%掺量)与集料的4种主要矿物组成(石英、方解石、钠长石、微斜长石)两两构成的界面模型,从分子尺度上探究不同沥青组分在4种矿物表面的扩散行为,分析得到不同橡胶类型对其扩散作用的影响规律。结果表明:轻质组分在各矿物表面的扩散作用强于重质组分,相对分子质量对沥青组分的扩散速率起到关键作用;在不同矿物表面,橡胶分子链的加入对于提升沥青各组分扩散系数多为积极作用,且不同类型橡胶作用规律有所不同。研究结果可为不同矿料类型制备适配的橡胶改性沥青提供参考依据。

关键词: 沥青组分;橡胶改性沥青;分子动力学模拟;均方位移;扩散特征

中图分类号: U414

文献标志码: A

文章编号: 1009-7716(2024)06-0235-05

0 引言

随着交通领域“双碳”目标的大力推进,固体废弃物的可再生利用得到了广泛关注。其中将废旧轮胎加工成橡胶粉作为沥青改性剂应用于道路铺设,可提升混合料耐久性、抗滑性、抗车辙性等路用性能,具有良好的发展前景^[1]。

橡胶沥青材料与集料界面的相互作用是影响沥青路面服役性能与使用寿命的关键因素,目前国内众多学者已对橡胶沥青/集料性能及界面作用开展了相关研究,成功积累了一定的经验,如孙瑜等^[2]、李海莲等^[3]基于表面能理论和黏附剥落模型,计算了沥青与集料的黏附功、剥落功,并评价了沥青混合料水稳定性;符策源等^[4]则以光电比色法和拉拔试验探究了不同老化状态下沥青与集料界面黏附性的变化规律,发现热氧老化导致沥青与集料之间的黏附性大幅下降,对改性沥青影响更为明显;此外随着分子动力学理论和仿真工具的逐步完善^[5-6],Gao 等^[7]、

Zheng 等^[8]、Xu 等^[9]采用分子动力学模型研究沥青与集料的界面黏附行为,认为集料岩性、老化程度及潮湿状态均对其界面黏附性产生影响。然而,上述研究多以沥青整体和沥青-矿物整体为研究对象,对沥青-集料黏附性进行评价,较难得知沥青不同组分在界面作用中的状态;针对微观尺度的相关研究则缺少胶粉掺入对沥青组分在集料表面作用程度的认知。

为解决以上问题,本文基于分子动力学模拟技术,运用 Materials Studio(MS)软件,构建基质沥青、橡胶改性沥青与矿物分子的界面模型,从微观层次探究不同沥青组分在矿物集料表面的扩散行为,得出橡胶改性沥青在不同集料表面的扩散特征规律,从而有利于针对性地提出改善橡胶沥青与集料黏结作用的方法,为实际工程应用提供参考。

1 模型构建

1.1 分子动力学基本原理

分子动力学模拟是一门综合物理、数学和化学的常用计算方法,目前已在化工材料、生物医学等领域广泛应用。该方法认为系统的总能量为系统中所有粒子的动能与势能之和,粒子几何坐标的势函数被称为力场。系统中所有粒子均遵循牛顿运动定律。以此为

收稿日期:2023-07-03

基金项目:天津市交通运输科技项目(2022-29);中国建设科技集团科技创新基金项目(Z2022Q08)

作者简介:陈永昊(1996-),男,硕士,助理工程师,从事路基路面工程方面的研究工作。

基础,分子动力学模拟通过分析模拟时间内系统所有粒子的运动轨迹,得出系统的力学、热力学、动力学等微观性能,进而预测材料的宏观性能。

1.2 基础分子模型构建

1.2.1 矿物集料分子模型建立

在沥青混合料中,通常使用的矿物集料有花岗岩、石灰岩和玄武岩等。不同集料所含矿物的种类和含量不同,其物理、化学、力学性质自然不同。据相关研究,上述集料的主要矿物组成为石英、方解石、钠长石^[10],此外微斜长石作为一种碱性长石,也是实际工程中常用到的材料。因此,本文分别选择这4种矿物,构建矿物集料分子模型。

以方解石为例。首先将其单个晶胞沿解理面切割,经几何优化变换为正交结构,在X、Y方向定量重复单元,延伸生成二维结构,然后在表面上方添加真空板创建具有三维周期性边界条件的超晶胞模型,其尺寸为: $a=40.479\text{ \AA}$ 、 $b=39.920\text{ \AA}$ 。图1为方解石分子超胞模型示意图。

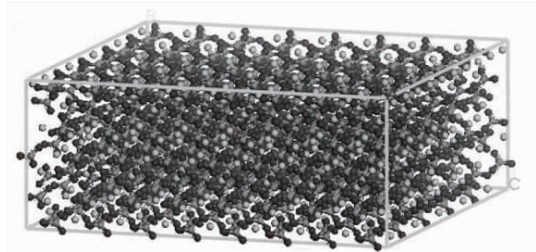


图1 方解石分子超胞模型示意图

1.2.2 沥青分子模型建立

本文采用组分分析法,借鉴 Derek^[11]提出的 SHRP AAA-1 型沥青材料模型建立初始基质沥青模型。AAA-1 沥青分子模型中四组分比例及相应分子个数见表1。通过 MS 软件加入对应数量的各组分分子,在垂直方向建立收缩边界条件的无定型晶胞,经过几何优化,并在正则系综 NVT 和等温等压系综 NPT 条件下经动力学优化 200 ps,时间步长为 1 fs,力场选用 COMPASS II,并设置截断半径为 15.5 $\text{\AA}$ 的周期性边界条件,得到 72 沥青分子模型,盒子尺寸为: $a=b=c=37.846\text{ \AA}$ 。沥青分子模型立面示意图见图2。

1.2.3 橡胶分子链模型建立

胶粉是指报废汽车轮胎经过粉碎和分离钢丝与纤维后所得的精细颗粒,主要包含天然橡胶(以下简称 NR)、顺丁橡胶(以下简称 BR)和丁苯橡胶(以下简称 SBR)的橡胶烃成分,还有一部分不易表示的物质如炭黑、灰分和丙酮抽出物等。本文仅考虑废胎胶

表1 AAA-1 沥青分子模型中四组分比例及相应分子个数

SARA 组分	分子	分子式	摩尔质量 / ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	质量分 数 /%	分子 个数
饱和分	Hopane	C35H62	483.0	10.7	4
	Squalane	C30H62	422.9		4
芳香分	PHPN	C35H44	464.8	38.1	11
	DOCHN	C30H46	406.8		13
	Quinolinhopane	C40H59N	554.0		4
	Thioisorenieratane	C40H60S	573.1		4
胶质	Trimethylbenzeneoxane	C29H50O	414.8	30.6	5
	Pyridinohopane	C36H57N	530.9		4
	Benzobisbenzothiophene	C18H10S2	290.4		15
	Phenol	C42H54O	575.0		3
	Pyrrole	C66H81N	888.5		2
沥青质	Thiophene	C51H62S	707.2	16.5	3

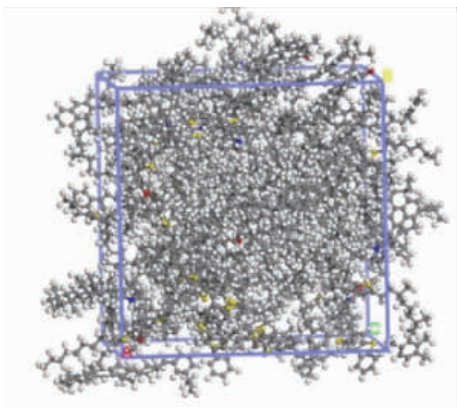


图2 沥青分子模型立面示意图

粉中的橡胶成分,即用纯橡胶表示废胎胶粉,并代替实际材料,忽略占比较小的分子结构,以此建立理想化的橡胶改性沥青模型。

另外,既有研究^[12-13]表明,胶粉掺量在 10%~20% 之间对于提升沥青路由性能最佳。因此本文将 3 种橡胶的外掺量均定为 15%,由此探究在胶粉掺量一定的条件下,不同胶粉类型对沥青与集料之间黏附作用的影响。3 种橡胶分子链模型示意图见图3。

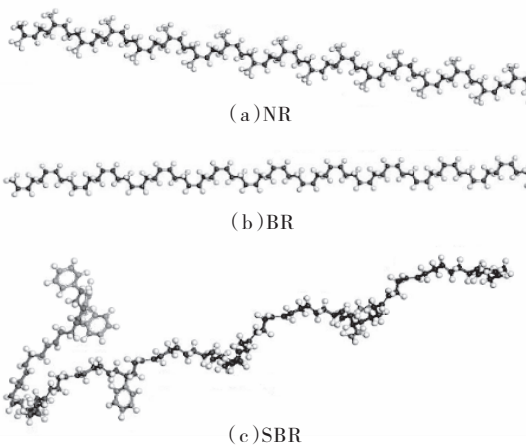


图3 橡胶分子链模型示意图

1.3 沥青与集料界面模型结构构建

根据前述内容,4种矿物分子、3种橡胶分子以及沥青分子模型均已建好。采用 Amorphous cell 模块进行系统的组装,将沥青分子模型放置于矿物分子模型之上,在 NVT 系综下逐步进行温度为 298 K,步长为 1 fs 的 200 ps 动力学优化,模拟后构成基质沥青/矿物集料界面模型和胶粉改性沥青/矿物集料界面模型。图 4 为沥青与石英界面模型示意图。

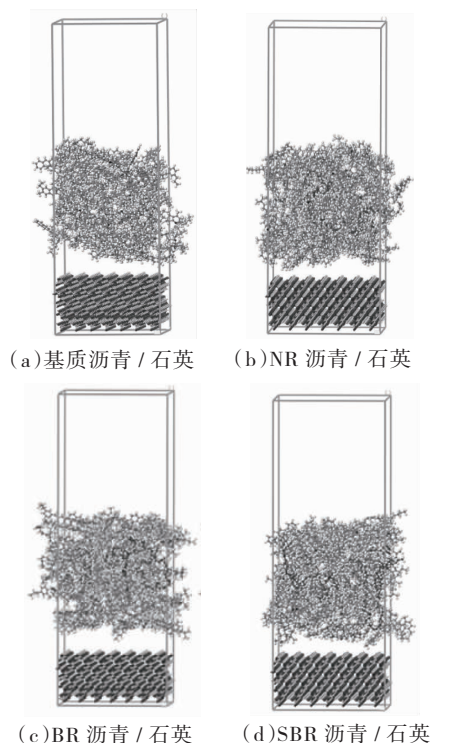


图 4 界面模型(以石英为例,动力学模拟之后)

2 研究方法

本文依据上文所构建的基质沥青/矿物集料、胶粉改性沥青/矿物集料界面模型,运用 MS 软件对界面模型轨迹文件中的稳定数据进行分析,逐个导出沥青各组分相对于所接触矿物分子的均方位移(MSD),该指标反映了一种粒子相对于另一种粒子扩散及运动的强烈程度,由此可对沥青组分在不同矿物表面的运动规律进行研究。

分子动力学计算系统中的原子由起始位置不停移动,每一瞬间各原子的位置皆不相同。分子动力学以均方位移 MSD 来记录分子的运动轨迹,其定义为粒子位移平方的均值,表示对系综进行平均或称为对模拟时间进行平均。MSD 的计算式为:

$$\text{MSD} = [r(t) - r(0)]^2 \quad (1)$$

式中: $r(t)$ 为粒子在运动时间 t 时的位置; $r(0)$ 为粒子的初始位置。

根据 Einstein 扩散模型,分子扩散系数 D 为:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left[\sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right] \quad (2)$$

式中: N 为体系的粒子数。

将式(1)代入式(2),可得分子扩散系数 D 为:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\text{MSD}}{dt} \quad (3)$$

式(3)的微分近似用 MSD 对时间微分的比率来代替,也就是 MSD 随时间变化曲线的斜率 a (单位为 $\text{\AA}^2/\text{ps}$ 或 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$)。因此分子扩散系数(速率)计算公式可以简化为:

$$D = \frac{a}{6} \quad (4)$$

3 沥青组分扩散特征分析

对每一个平衡状态界面模型的最后一次动力学模拟过程中产生的轨迹文件进行操作,通过菜单栏中的 Edit/Find Patterns 选项找到轨迹文件中每一种组分分子并进行命名,在轨迹文件中将每种组分定义完成之后,通过 Forcite/Analysis 中的均方位移 MSD 选项,设置每 5 ps 一个数据,即可得到 298 K 下,石英、方解石、钠长石、微斜长石表面沥青组分和橡胶分子的 MSD- t 曲线。图 5 为沥青各组分及橡胶分子在石英表面的 MSD- t 曲线。

通过观察界面模型 NVT 动力学平衡过程中的能量变化曲线,发现界面系统的能量一般在 30 ps 后达到稳定状态,因此对上述 30 ps 之后的 MSD 数据进行线性拟合,得到其随时间变化曲线的斜率 a ($\text{\AA}^2/\text{ps}$ 或 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$),然后根据式(4)计算出沥青各组分及橡胶分子在不同矿物表面的扩散系数,计算结果见表 2。

由表 2 可知:

(1)常温状态下,在沥青/矿物集料界面系统中,饱和分和芳香分在矿物表面的扩散系数多数情况大于胶质和沥青质。这一规律在沥青经过胶粉改性后也未发生显著变化。

(2)相较于基质沥青,掺入胶粉后改性沥青与矿物之间的扩散系数均发生了不同程度的改变,其中钠长石和微斜长石与沥青材料之间的扩散系数对胶粉改性的敏感度高于石英和方解石。

(3)在石英表面,NR 主要是增强芳香分和沥青质这 2 种组分的扩散作用,扩散系数相较于基质沥青分别提高了 11.5% 和 13.9%;BR 和 SBR 对增强饱和分和芳香分这 2 种轻质组分的扩散作用显著优于

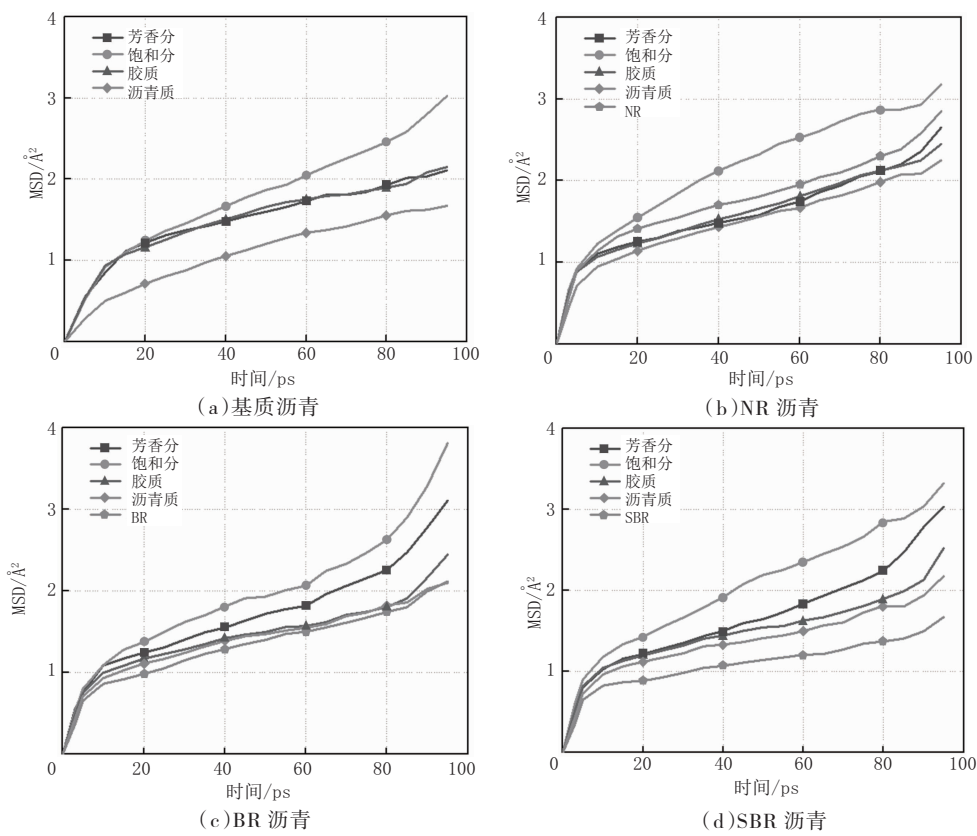


图5 沥青组分在石英表面的均方位移

表2 不同沥青材料在矿物集料表面的扩散系数D计算结果 单位:10⁻¹¹ cm²/s

界面模型		芳香分	饱和分	胶质	沥青质	橡胶
石英	基质沥青	2.758	4.198	2.783	2.598	
	NR 沥青	3.075	4.397	3.075	2.958	3.467
	BR 沥青	3.845	4.722	2.793	2.665	2.733
	SBR 沥青	3.830	4.517	2.828	2.573	1.908
方解石	基质沥青	4.163 3	3.878 3	3.261 7	3.375 0	
	NR 沥青	3.451 7	4.228 3	3.405 0	3.056 7	4.705 0
	BR 沥青	5.311 7	6.553 3	3.153 3	4.283 3	3.806 7
	SBR 沥青	3.890 0	3.915 0	5.025 0	3.718 3	3.761 7
钠长石	基质沥青	4.646 7	4.236 7	3.836 7	3.761 7	
	NR 沥青	3.410 0	2.443 3	3.176 7	2.973 3	3.181 7
	BR 沥青	6.305 0	5.931 7	5.173 3	4.485 0	4.803 3
	SBR 沥青	3.968 3	4.903 3	3.128 3	3.608 3	2.310 0
微斜长石	基质沥青	3.370 0	3.918 3	3.056 7	3.693 3	
	NR 沥青	4.586 7	4.835 0	5.153 3	3.228 3	6.256 7
	BR 沥青	7.503 3	6.581 7	6.588 3	5.416 7	5.745 0
	SBR 沥青	4.341 7	3.331 7	3.233 3	2.921 7	2.691 7

胶质和沥青质，且同为 15% 掺量的 BR 对轻质组分扩散速率的提高幅度大于 SBR。

(4)在方解石表面,饱和分对胶粉改性作用最为敏感,尤其当在沥青模型中加入 BR 分子链后,饱和分的扩散系数由 $3.8783 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 增大至 $6.5533 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$,变化了 69%;其次是胶质和芳香分,沥青质对胶粉改性的反应最小。

(5)在钠长石表面,NR 的掺入降低了沥青各组分的扩散系数,其中饱和分变化幅度最大(42.3%),其次是芳香分、沥青质和胶质;掺入 BR 后,沥青组分的扩散速率由大到小排序为:饱和分>芳香分>胶质>沥青质;掺入 SBR 后,仅有饱和分的扩散系数显示增大,由 $4.2367 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 增至 $4.9033 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$,提高了 15.7%。

(6)在微斜长石表面,掺入 NR 后,除了沥青质的扩散系数稍有降低,其余 3 种组分的扩散系数均出现了不同程度的增长,变化幅度由大到小排序为:胶质>芳香分>饱和分,且 NR 分子链的运动速率最大;掺入 BR 后,沥青各组分的扩散速率均显著增大;掺入 SBR 后,只有芳香分的扩散系数明显增加,而胶质组分的扩散系数仅有小幅度增大,沥青质和饱和分均有所降低。在 3 种改性沥青 / 微斜长石的界面系统中,SBR 对沥青组分在矿物表面运动速率的影响作用最小。

4 结 语

(1)常温状态下,在沥青 / 矿物集料界面系统中,饱和分和芳香分在矿物表面的扩散系数多数情况大于胶质和沥青质,说明轻质组分比重质组分在矿物表面的运动更为强烈,即相对分子质量越小,扩散速率越大。这一规律与胶粉改性和矿物类型之间关系较小。

(2)在不同的矿物表面,不同类型橡胶分子链的加入对于沥青各组分扩散系数的影响作用有所不同,但经过横纵向的综合比对,沥青各组分对 BR 胶粉改性作用最为敏感。因此,本文推荐选用 BR 来制备适配不同矿料类型的胶粉改性沥青。

参考文献:

- [1] CHEN Z, PEI J, WANG T, et al. High temperature rheological characteristics of activated crumb rubber modified asphalts[J]. Construction and Building Materials, 2019, 194: 122–131.
- [2] 孙瑜,李立寒.基于表面能理论的沥青混合料抗剥落性能[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(2): 285–291.
- [3] 李海莲,李波,王起才,等.基于表面能理论的老化温拌 SBS 改性沥青结合料的粘附性[J].材料导报, 2017, 31(16): 129–133, 149.
- [4] 符策源,张德文,资西阳,等.热氧老化对沥青与集料界面粘附性的影响[J].公路, 2023, 68(2): 25–32.
- [5] 汪海年,丁鹤洋,冯珀楠,等.沥青混合料分子模拟技术综述[J]. 交通运输工程学报, 2020, 20(2): 1–14.
- [6] CHEN Z, PEI J, RUI L, et al. Performance characteristics of asphalt materials based on molecular dynamics simulation – A review[J]. Construction and Building Materials, 2018, 189: 695–710.
- [7] GAO Y M, ZHANG Y Q, YANG Y, et al. Molecular dynamics investigation of interfacial adhesion between oxidized bitumen and mineral surfaces[J]. Applied Surface Science, 2019, 479: 449–462.
- [8] ZHENG C, SHAN C, LIU J, et al. Microscopic adhesion properties of asphalt – mineral aggregate interface in cold area based on molecular simulation technology[J]. Construction and Building Materials, 2020, 268(29): 121151.
- [9] XU Z, WANG Y, CAO J, et al. Adhesion between asphalt molecules and acid aggregates under extreme temperature: A ReaxFF reactive molecular dynamics study [J]. Construction and Building Materials, 2021, 285(19): 122882.
- [10] 刘欢.矿料特性对沥青和矿料交互作用的影响研究[D].西安:长安大学, 2020.
- [11] LI D D, GREENFIELD M L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations[J]. Fuel, 2014, 115(1): 347–356.
- [12] 陈栩,李丽,姜云天.改性沥青的发展综述[J].四川建材, 2018, 44(5): 2.
- [13] AIGNER E, LACKNER R, PICHLER C. Multiscale prediction of viscoelastic properties of asphalt concrete[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2009, 21(12): 771–780.

《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