

文章编号:1007-9629(2021)05-1105-05

基于分子动力学模拟的再生剂-老化沥青 扩散机理

崔亚楠^{1,2}, 李雪杉^{1,2}, 张淑艳^{1,2}

(1. 内蒙古工业大学 土木工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051;

2. 内蒙古工业大学 内蒙古自治区土木工程结构与力学重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要:采用 Materials Studio (MS) 分子动力学模拟软件对再生剂-老化沥青扩散体系进行研究. 以沥青四组分试验为基础, 选取 12 种分子模型构建再生剂分子组、复合水老化沥青分子组和复合紫外老化沥青分子组. 针对在不同模拟时间、模拟温度和沥青成分条件下的老化沥青扩散体系进行模拟, 得到扩散体系的扩散系数. 结果表明: 随着模拟时间的延长, 再生剂在老化沥青扩散体系中的扩散系数变小, 同时在复合紫外老化沥青扩散体系中的扩散系数小于复合水老化沥青扩散体系; 随着扩散温度的增加, 扩散系数增速逐渐变缓; 再生剂中油性成分(芳香分和饱和分)的扩散系数大于极性成分(胶质和沥青质), 芳香分由于多为链状且相对分子质量较小, 其扩散速率在 4 种组分中最快.

关键词:分子动力学; 四组分试验; 老化沥青; 扩散系数

中图分类号: U414

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.028

Diffusion Mechanism of Regenerant Aged Asphalt Based on Molecular Dynamics Simulation

CUI Yanan^{1,2}, LI Xueshan^{1,2}, ZHANG Shuyan^{1,2}

(1. School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

2. Key Laboratory of Civil Engineering Structure and Mechanics of Inner Mongolia Autonomous Region, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The diffusion system of recycled asphalt was studied by using materials studio (MS) molecular dynamics simulation software. Based on the four component test of asphalt, 12 molecular models were selected to construct the molecular groups of regenerant, the composite water aged asphalt and the composite UV aging asphalt. The diffusion coefficient of the diffusion system was obtained by simulating the aging asphalt diffusion system under different simulation time, simulated temperature and asphalt composition. The results show that the diffusion coefficient of the regenerant in the aging asphalt diffusion system decreases with the increase of the simulation time, and the diffusion coefficient of the composite UV aging asphalt diffusion system is smaller than that of the composite water aging asphalt diffusion system; with the increase of diffusion temperature, the growth rate of diffusion coefficient gradually slows; the diffusion coefficient of aromatic and saturated components of oil component in the regenerant is larger than that of polar component gum and asphaltene. Because the aromatic components are mostly chain and the relative molecular weight is small, the diffusion rate of the oil component is the fastest among the four components.

Key words: molecular dynamics; four component test; aged asphalt; diffusion coefficient

收稿日期: 2020-06-22; 修订日期: 2020-09-08

基金项目: 内蒙古自治区高等学校“青年科技英才计划”项目(NJYT-19-A19); 内蒙古自然科学基金资助项目(2018MS05053)

第一作者: 崔亚楠(1974—), 女, 内蒙古乌兰察布人, 内蒙古工业大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: nmgcuiyanan@163.com

近年来,中国公路网逐步完善,由于重载超载的问题,大量沥青路面的使用寿命大大缩短.所产生的大量废料不仅占用耕地,还对环境造成严重污染,因此很多学者开始研究如何回收利用废弃的沥青混合料.而在回收利用废旧沥青混合料时,再生剂在沥青中的扩散作用是不可忽视的.目前,针对再生剂在老化沥青中的扩散行为研究方法主要分为以下2大类:一类是基于扩散模型和传质模型,通过老化沥青在掺入再生剂后的针入度、黏度及质量变化等来评价再生剂的扩散效果,如詹从明等^[1]通过动态剪切流变(DSR)试验发现,改性再生剂不仅可以降低车辙,而且对扩散的均匀性有良好改善;另一类是物理化学分析方法,如分子动力学(md)模拟法、染色法、沥青胶体结构的电导率评价法等,如Ding等^[2]采用md建立了老化沥青模型.模拟结果表明,大分子在沥青中的扩散更易受温度变化的影响,是影响再生剂扩散的关键因素.王业飞^[3]利用Materials Studio (MS)软件对再生剂在不同程度老化沥青中的扩散行为进行了分子动力学模拟,发现在相同温度下,随着沥青老化程度的加深,2种再生剂的扩散系数逐渐减小.

目前,国内外关于再生剂-老化沥青扩散体系的研究大多是以沥青三组分或沥青四组分中的4种代表分子进行的建模研究.本文以沥青的四组分试验为基础,结合内蒙古地区复杂气候因素,同时考虑光照和降雨的影响,选取12种分子模型,构建了再生剂分子组、复合水老化沥青分子组和复合紫外老化沥青分子组,通过使用更加符合再生剂-老化沥青扩散体系的COMPASS II力场,对盘锦90[#]基质沥青进行了复合老化情况下的再生剂扩散研究.计算得到再生剂在老化沥青中的扩散系数,并以此来研究不同扩散温度、时间和沥青成分条件下再生剂在老化沥青中的扩散机理.

1 试验

1.1 原材料及老化沥青制备

1.1.1 原材料

试验用沥青材料为盘锦90[#]基质沥青,按照JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》对90[#]基质沥青性能进行评价,具体指标如表1所示.再生剂采用常州信拓路面改性材料有限公司产XT-1型沥青再生剂,其基本性能见表2.

1.1.2 复合老化沥青的制备

(1)复合水老化沥青试样制备 以内蒙古地区的降雨量为依据,将经过短期老化后的沥青样本表

表1 90[#]基质沥青基本指标
Table 1 Basic indicator of 90[#] base asphalt

Technical index	Measured value
Penetration(25 °C, 5 s, 100 g)/(0.1 mm)	88
Penetration index(PI)	-1.78
Ductility(10 °C, 5 cm/min)/cm	>100
Softening point/°C	47
Flash point/°C	290
Density(25 °C)/(g·cm ⁻³)	1.042
ω (saturated phenol)/%	27.3
ω (aromatic phenol)/%	39.4
ω (colloid)/%	20.6
ω (asphaltene)/%	12.7

表2 XT-1型沥青再生剂基本性能
Table 2 Basic performance of XT-1 asphalt regenerant

Technical index	Measured value
Viscosity at 60 °C/(m ² ·s ⁻¹)	1.95×10 ⁻⁴
Flash point/°C	226
ω (saturated phenol)/%	49.2
ω (aromatic phenol)/%	36.4
ω (colloid)/%	16.1
ω (asphaltene)/%	0.1

面均匀喷淋8.5 mL的水分,作用于压力老化(PAV)前1/4阶段,用来模拟长期水老化.设定温度为100 °C,老化时长为20 h,其余参数按照JTG E20—2011中的T 0630—2011进行设定.

(2)复合紫外(UV)老化沥青试样制备 将长期压力老化沥青样本再进行室内UV加速老化,以模拟长期复合紫外老化对沥青的影响.设备具体参数如下:光源选择1 000 W汞灯,每盘老化沥青质量为(30.0±0.5) g,试样表面距光源35 cm,根据内蒙古地区1 a紫外光辐射量,测算得到沥青老化时长为120 h.为最大程度体现光老化,将试验温度选为接近于路面温度的50 °C.为加快试验进程,紫外老化箱保持20 h持续光照,并定时改变试样位置,以达到均匀照射要求.

1.2 分子动力学模拟

由于沥青是一种极为复杂的混合物,其中包含上千种分子,若运用单一的沥青分子平均模型,难以描述沥青的特性,因此本文选用沥青的四组分模型,并细化为12种分子来描述其分子结构.四组分中的饱和分和芳香分主要根据Lu等^[4]和Oldenburg等^[5]的研究.沥青质和胶质的单元模型参考Li等^[6]、Koopmans等^[7]和2个独立课题组^[8-9]的研究结果.

综上所述,在MS软件中建立沥青四组分分子模型.由于建模后的分子结构扁平,且含有较大的能量,采用MS建模后分子处于不稳定状态,因此需要对12种分子进行几何优化,以降低各分子结构的能量.采用Group based算法不仅可以保证精确度,还可以节省大量时间,最大迭代步数为500,每种分子在进行200次左右模拟时能量即可达到最小状态.

根据JTJG E20—2011中T0618—1993规定,对复合水老化沥青和复合紫外老化沥青进行四组分分析,结果见表3.

对比表1、3可知,经过复合水老化和复合紫外老化后,沥青的四组分质量分数发生了变化.经过长期紫外光照射后,沥青的结构和组分均会发生变化.饱和分作为沥青中的轻质组分,受光照辐射的影响较大,由于其中的C—C、C—H、C=C等是沥青的高能键,在波长为290~400 nm的紫外光照射下,高分子

Component	Composite water aged asphalt	Composite UV aged asphalt
$w(\text{saturated phenol})/\%$	24.0	14.6
$w(\text{aromatic phenol})/\%$	28.7	30.9
$w(\text{colloid})/\%$	31.6	32.1
$w(\text{asphaltene})/\%$	15.7	22.4

链中的化学键断裂,逐渐转换为极性分子,使得沥青中的饱和分减少而沥青质增多.

根据表3中的质量分数,在MS软件Amorphous Cell模块中添加经分子优化后的饱和分、芳香分、沥青质和胶质分子模型,建立再生剂和老化沥青分子组模型,建模温度为300 K,同时进行1 000步的动力学模拟来降低体系能量.图1为再生剂与老化沥青模型.

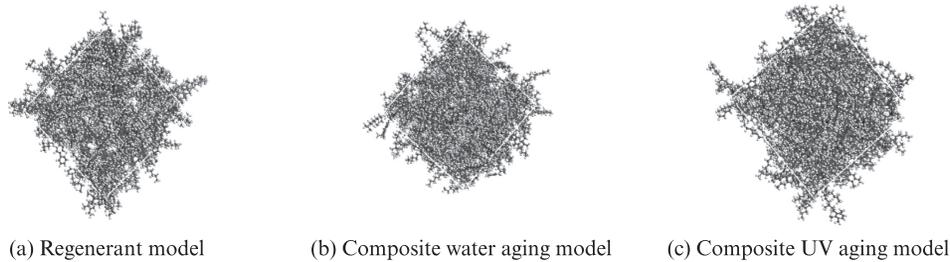


图1 再生剂与老化沥青模型

Fig. 1 Regenerant and aged asphalt model

在经过几何优化之后,沥青分子的密度稳定在 $0.97\sim 1.05\text{ g/cm}^3$,与真实基质沥青密度 1.04 g/cm^3 相接近;再生剂分子的密度稳定在 $0.90\sim 1.00\text{ g/cm}^3$,与真实的再生剂分子密度 0.97 g/cm^3 相接近.因此可以判断所建模型是可靠且具有合理性的.

由于再生剂与老化沥青的建模温度为300 K,而试验设计温度分别为373、393、413 K,因此在建立扩散体系时需要对体系升温.本文采用分子动力学模块Dynamic进行模拟扩散,在正则系综(NVT)下分别对再生剂、老化沥青模型进行20 ps模拟,使其温度上升到试验所需温度.之后,先构建再生剂和老化沥青的扩散体系,再通过Build功能中的Build layers命令建立扩散模型.

2 计算结果分析

2.1 模拟时间对扩散结果的影响

对413 K时等温等压系综(NPT)下的再生剂扩散系数随模拟时间的变化进行分析,结果如图2所示.

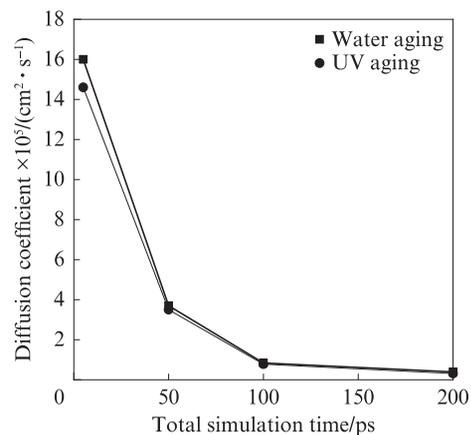


图2 扩散系数随模拟时间变化曲线

Fig. 2 Diffusion coefficient curve with simulation time

由图2可知,随着模拟时间的增加,复合紫外老化沥青扩散体系中的扩散系数要小于复合水老化沥青扩散体系.这是由于在水分的作用下沥青逐渐变硬且沥青抵抗变形的能力有所增加,但是沥青的相位角增大,蠕变回复率逐渐变低,表明水分的存在导致沥青黏性成分增加,弹性成分有所减小^[10],使得扩

散系数减小.而复合紫外老化沥青由于受到紫外光的照射使得分子内的极性分子增加,沥青质分子和胶质分子逐渐变多,使得体系内的大分子结构和苯环结构超出原本的数量,这不利于再生剂向老化沥青中扩散,导致扩散过程困难,扩散系数变小.结合表2可知:经过复合水老化后的沥青组分中饱和分比例大于复合紫外老化沥青,同时沥青质的比例低一些.而沥青中饱和分这类油分更加容易扩散,沥青质这类极性分子却不利于扩散.所以,复合水老化沥青扩散体系中受沥青质的影响相对于复合紫外老化沥青弱导致紫外老化沥青扩散体系中的扩散系数小于水老化沥青扩散体系的扩散系数.

2.2 温度对扩散结果的影响

温度是影响再生剂在老化沥青中扩散的主要因素之一.选择 373 K(100 °C)、393 K(120 °C)、413 K(140 °C)3个温度的扩散过程进行NPT系综下200 ps的分子动力学模拟研究,结果如图3所示.

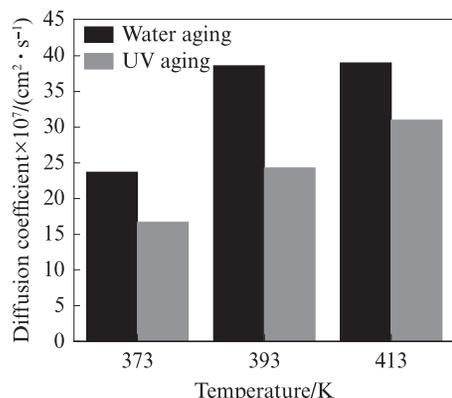


图3 不同温度下的扩散系数

Fig. 3 Diffusion coefficient at different temperatures

由图3可知,随着扩散温度的增加,2种体系的扩散系数均逐渐增加.这是由于温度升高使得分子的热运动加剧,体系动能增加,加快了分子间的扩散进程,导致扩散系数变大.此外,当温度升高时,再生剂与老化沥青的黏度均会逐渐减小,从而利于体系间的扩散,使得扩散系数增大.但当温度达到一定程度后,再生剂可能会发生挥发现象,影响扩散的进行.且随着扩散温度的增加,扩散系数的增速逐渐变缓.这表明扩散系数并非随着温度的升高而持续增加,虽然扩散过程一直在进行,但扩散速率减缓.

2.3 四组分对扩散结果的影响

扩散时间、扩散温度主要是从微观机理角度分析扩散机理的.从再生剂设计的角度分析再生剂的分子组成对扩散的影响更加具有应用价值.因此,从实用角度出发,分别研究再生剂四组分中饱和分、芳

香分、胶质、沥青质在老化沥青中的扩散系数,结果如图4所示.

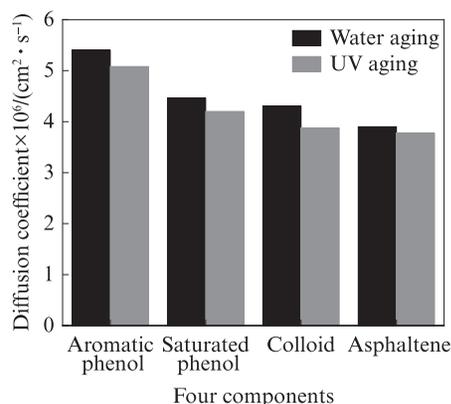


图4 四组分的扩散系数

Fig. 4 Diffusion coefficient of four component

由图4可知,再生剂的四组分分别向复合水老化沥青和复合紫外老化沥青中扩散时,其扩散系数大小顺序依次为芳香分>饱和分>胶质>沥青质.这是由于热运动是扩散的主导因素,当体系在高温状态下,分子间进行剧烈运动,而链状小分子在沥青分子的间隙中运动更为容易.再生剂中芳香分的存在能够提高分散介质的芳香度,使其胶体体系具有较高的稳定性,同时由于芳香分主要是由链烷或者环烷等一些小分子组成的芳香族化合物,其相对分子质量较小,更加容易扩散.饱和分是一种非极性油分,该油分内的角鲨烷作为一种长链状分子十分有利于扩散,使得饱和分在老化沥青中的扩散速率明显增加.胶质分子和沥青质分子都属于极性分子,同时也是大分子结构,作为多环体型且分子结构较大,不利于扩散的发生,导致其扩散系数较低.

2.4 试验验证

先在离心管的下半部分加入复合老化沥青样品,自然冷却1 h后,再在上半部分加入再生剂样品,将试管口用铝箔纸密封,室温下静置1 h;然后将离心管分别在100、120、140 °C下扩散4 h.当达到扩散时间后,从烘箱中取出样品,自然冷却30 min后放入冰箱内再冷冻30 min.根据T 0625—2000《沥青布氏旋转粘度试验》测得扩散后沥青段的135 °C黏度,结果如图5所示.由图5可见:随着扩散温度的增加,复合水老化沥青和复合紫外老化沥青的黏度均有所下降,说明扩散程度逐渐增加;2种老化沥青黏度下降的速率逐渐变缓,表明扩散速率一直在减小.这与前文模拟计算得到的结果相似,同时也验证了前文模拟结果的合理性.

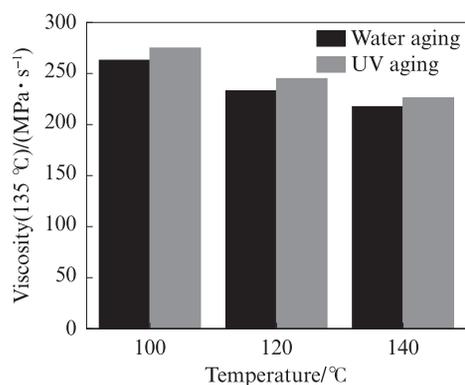


图5 不同温度下老化沥青的黏度变化

Fig. 5 Viscosity change of aged asphalt at different temperatures

3 结论

(1)随着模拟时间的延长,再生剂在老化沥青中的扩散速率由快变慢,扩散系数逐渐变小.随着扩散温度的增加,再生剂和老化沥青的黏度随之减小,使得扩散系数增大,但扩散系数的增速逐渐变缓.这表明扩散虽然是一个持续过程,但扩散速率减缓.

(2)分子的热运动是导致扩散的主要因素.饱和和分子中的链状分子和芳香分中的相对分子质量较小的分子更加容易扩散,而胶质中的苯环数量较少,分子直径小的分子虽然扩散能力较弱,但可以对再生剂的物理性能进行改善.因此,在实际工况中,可以在制备再生剂时多添加一些含饱和分和芳香分的油分材料,并选择一些相对分子质量小的胶质成分来改善再生剂的性能.

(3)本文模拟结果与再生剂-老化沥青扩散黏度试验结果相近,表明采用分子动力学来模拟研究再生剂-老化沥青扩散机理具有一定的可靠性与准确性,是一种研究高聚物沥青的有效方法.

参考文献:

[1] 詹从明,陈香,关永胜,等.高效再生剂的扩散行为研究及性

能评价[J].黑龙江科学,2018(22):16-18.

ZHAN Congming, CHEN Xiang, GUAN Yongsheng, et al. Diffusion behavior research and performance evaluation of high efficiency regenerators [J]. Heilongjiang Science, 2018(22): 16-18.(in Chinese)

[2] DING Y J, HUANG B S, SHU X, et al. Use of molecular dynamics to investigate diffusion between virgin and aged asphalt binders[J]. Fuel, 2016, 174: 267-273.

[3] 王业飞.再生剂扩散模拟分析及其对老化沥青性能的影响[D].武汉:武汉理工大学,2016.

WANG Yefei. Simulation analysis of regenerant diffusion and its influence on the performance of aged asphalt [D]. Wuhan: Wuhan University of technology, 2016.(in Chinese)

[4] LU X, KALMAN B, REDELIUS P. A new test method for determination of wax content in crude oils, residues and bitumens[J]. Fuel, 2008,87(8/9):1543-1551.

[5] OLDENBURG T, HUANG H, DONOHOE P, et al. High molecular weight aromatic nitrogen and other novel hopanoid-related compounds in crude oils [J]. Organic Geochemistry, 2004,35(6):665-678.

[6] LI D D, GREENFIELD M L. High internal energies of proposed asphaltene structures [J]. Energy & Fuels, 2011, 25(8): 3698-3705.

[7] KOOPMANS M P, DE LEEUW J W, DAMSTE J S S. Novel cyclised and aromatised diagenetic products of β -carotene in the Green River Shale [J]. Organic geochemistry, 1997, 26(7): 451-466.

[8] MARYNOWSKI L, ROSPONDEK M J, MEYER ZU RECKENDORF R, et al. Phenyl-dibenzofurans and phenyl-dibenzothiophenes in marine sedimentary rocks and hydrothermal petroleum [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(7): 701-714.

[9] CAI C, ZHANG C, CAI L, et al. Origins of palaeozoic oils in the tarim basin: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers[J]. Chemical Geology, 2009, 268(3/4): 197-210.

[10] 孟勇军,覃悦,奚晨晨,等.水作用下经长期老化后SBS改性沥青流变性能研究[J].公路,2020,65(4):295-299.

MENG Yongjun, QIN Yue, XI Chenchen, et al. Rheological properties of SBS modified asphalt after long-term aging under water [J]. Highway, 2020, 65(4): 295-299.(in Chinese)