

沥青自愈合阶段组分扩散的分子动力学研究

柏林, 刘云

(河海大学道路与铁道工程研究所, 江苏 南京 210098)

摘要: 为了研究沥青在自愈合时各组分的扩散行为, 采用分子模拟的方法, 利用沥青四组分分析法建立沥青分子模型, 并用沥青分子建立裂缝模型。模拟了不同温度、压强和老化条件下沥青四组分在愈合时的扩散过程, 得到愈合模型的密度和均方位移曲线, 并模拟计算了各组分的扩散系数。结果表明: 沥青裂缝模型愈合分为3个过程, 分别是密度恢复阶段、结构恢复阶段和愈合后分子自扩散阶段; 沥青在愈合过程中的扩散系数从大到小排列分别为: 饱和分、芳香分、沥青质、胶质; 在沥青愈合时, 升温升压能够促进沥青分子运动; 相同条件下, 老化沥青愈合时的扩散系数明显小于未老化沥青的扩散系数; 在沥青四组分当中, 胶质在愈合时的扩散系数受环境变化影响最小。

关键词: 沥青自愈合; 组分; 分子动力学; 扩散系数; 均方位移

中图分类号: U414

文献标志码: A

本文引用格式: 柏林, 刘云. 沥青自愈合阶段组分扩散的分子动力学研究[J]. 华东交通大学学报, 2021, 38(1): 23-28.

Molecular Dynamics Simulation on Fraction Diffusion in Asphalt Self-Healing

Bai Lin, Liu Yun

(Road and Railway Engineering Researching Institute, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: In order to study the self-healing process of asphalt, in molecular dynamics, the model of asphalt and the crack model were established by four-fraction analysis method. The diffusion process of the four fractions in the healing process was simulated with different temperature, pressure and aging content. The density and mean square displacement curves of the healing model were obtained and the diffusion coefficients of the healing stage were calculated. The results show that the self-healing process of asphalt can be divided into three stages of density recovery stage, structure recovery stage and self-diffusion stage; the diffusion coefficients of asphalt in the process of healing are ranked in the order: saturates>aromatics>asphaltenes>resins; in asphalt healing, temperature and pressure increase can promote the movement of asphalt molecules; in the same condition, the diffusion coefficient of aged asphalt healing is obviously lower than that of unaged asphalt. Among the four fractions of asphalt, the diffusion of resin during healing is least affected by environmental changes.

Key words: asphalt self-healing; fraction; molecular simulation; diffusion coefficient; mean square displacement

Citation format: BAI L, LIU Y. Molecular dynamics simulation on fraction diffusion in asphalt self-healing[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2021, 38(1): 23-28.

自愈合能够定义为材料在使用阶段时自我修复的过程。随着道路使用年限的增长和行车荷载的反复作用, 路面损伤不断加重^[1], 为了延长沥青路面

的使用寿命, 许多学者开始关注沥青自愈合性能。大量试验证明沥青具有一定的自愈合能力, 东南大学王昊鹏等^[2]选用延度试验, 将完整试件和破坏试

收稿日期: 2019-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(51308193); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2015B21514)

作者简介: 柏林(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为桥梁铺装和道路建筑材料。E-mail: 472650807@qq.com。

通信作者: 刘云(1986—), 男, 副教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为桥梁铺装。E-mail: 1398351881@qq.com。

件对比,发现随着间歇时间和温度的提升,沥青的自愈能力增强。贺军等^[3]通过掺加碳纳米管和石墨烯提高沥青的微波吸收性能,提高了基质沥青的自愈合性能。向浩等^[4]利用动态剪切流变仪进行疲劳-愈合-疲劳循环加载实验,结果表明较长的愈合时间、较高的愈合温度和再生剂用量对沥青自愈合起促进作用。高新文等^[5]借助分子动力学研究生物油对老化沥青自愈合性能的影响,研究结果表明:生物油再生沥青在高温环境下的愈合行为取决于粘性流动,而在低温环境下的愈合行为取决于弹性恢复。陈瑞璞等^[6]通过四点弯曲疲劳试验,分析了老化作用下基质沥青混合料自愈合性能,结果表明:老化程度和损伤程度对沥青混合料的自愈合能力影响最为显著。

综合沥青自愈合的研究能够看出:多数研究以室内试验为主,没有考虑沥青自愈合的微观现象;重视沥青愈合前后性质变化,对沥青自愈合过程研究较少;对外界因素考虑较少,没有重视外界环境改变对沥青自愈合影响;沥青自愈合过程中各组分产生的变化尚不明确。目前关于沥青自愈合研究仍有问题有待于进一步研究。

随着计算机模拟技术的不断发展,原用于材料分析、生物和化工的分子动力学模拟,在道路工程中也有了广泛的应用。陈桥等^[7]运用分子模拟技术,模拟泡沫沥青中水分子的运动,发现泡沫沥青中的水分越多,泡沫沥青的稳定性越低。GAO Y M等^[8]以层间界面能为指标评价沥青与矿料之间粘附作用,发现沥青老化后与矿料之间的界面能变小,层间粘附作用下降。朱建勇^[9]采用分子模拟研究沥青材料自愈合性能,但研究对象主要为沥青大分子,对沥青各组分的研究较少。本文采用分子模拟软件Materials Studios(简称MS)通过四组分分析法建立沥青大分子,并用优化后的沥青模型组建沥青裂缝模型,模拟沥青自愈合时各组分的扩散过程,根据沥青愈合时密度变化曲线以及沥青各组分的均方位移曲线,从微观角度分析沥青自愈合过程。

1 分子模型构建和计算方法

1.1 沥青分子模型构建

在有关沥青材料的研究中,对沥青研究分析的方法有3种,分别是单一组分分析法、三组分分析法和四组分分析法。在沥青自愈合的微观研究中,

采用四组分分析法能够准确分析沥青各组分的扩散过程。根据实际沥青中各组分的元素组成,选择具有代表性的分子模型组合成完整的沥青分子模型。根据有关沥青材料研究^[10-12]选择由Derek等提出的一种AAA-1沥青分子模型,该模型是从沥青原油元素提取得出的,与实际沥青具有良好的相关性。用Materials Studio中的visualizer模块中的高分子建模模块amorphous cell建立沥青的无定形晶胞。为了使沥青分子更加接近实际状态,选择forcite中的dynamic模块对沥青分子进行能量和体积优化得到最终的沥青分子模型,沥青晶胞体积为3.43 nm×3.43 nm×3.43 nm,密度为0.997 g/cm³,与实际密度1 g/cm³相近,沥青分子组成及模型见表1。

表1 沥青分子模型及组成
Tab.1 Model and composition of asphalt

组分	分子式	分子数量/个	质量分数/%
沥青质	C ₄₂ H ₅₀ O	3	17.78
	C ₆₆ H ₈₁ N	2	
	C ₅₁ H ₆₂ S	3	
胶质	C ₃₄ H ₄₇ N	4	38.90
	C ₃₀ H ₄₅ N	4	
	C ₄₀ H ₆₀ S	4	
	C ₂₉ H ₅₀ O	5	
	C ₁₈ H ₁₀ S ₂	15	
芳香分	C ₃₅ H ₄₄	11	32.92
	C ₃₀ H ₄₆	13	
饱和分	C ₂₉ H ₅₀	4	10.40
	C ₃₀ H ₆₂	4	

1.2 模拟计算方法

模拟选择的力场是COMPASS力场^[13],该力场适用于对高分子有机物分析研究,是通过经验方法测量范德华非键能的参数而开发出的一种新的力场。由密度作为参数化的试验标准,得到确定的实验结果,其函数形式如式(1)所示

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{bond}} E_b(b) + \sum_{\text{angle}} E_{\theta}(\theta) + \sum_{\text{dihedral}} E_{\phi}(\phi) + \sum_{\text{out-of-plane}} E_{\chi}(\chi) + \sum_{\text{cross}} E(b, \theta, \phi) + E_{\text{coulomb}} + E_{\text{vdw}} \quad (1)$$

其中前5项为成键相互作用, b, θ, ϕ, χ 分别为键长、键角、二面角和距平面角度; E_{coulomb} 是静电相互作用, E_{vdw} 是范德华作用能。 E_{coulomb} 和 E_{vdw} 计算公式如下

$$E_{\text{coulomb}} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

$$E_{\text{vdw}} = \sum \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

式中: i, j 表示不同原子; q 为原子电荷; r 为不同原子之间的距离; ε 为势阱深度。

爱因斯坦研究布朗运动的过程中,提出随机移动的例子移动距离的平方和的平均数与时间成正比的理论,对爱因斯坦公式进行推导,得到扩散系数计算公式

$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (4)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (5)$$

式中: $\langle r^2 \rangle$ 为平均位移; D 为扩散系数; t 为时间; MSD 为均方位移;是 t 时刻所有粒子距离初始位置的平均值。扩散系数是均方位移的 1/6。

2 沥青自愈合的分子动力学模拟

2.1 沥青四组分扩散系数的计算

为研究沥青的自愈合行为,通过 build layer 模块将优化过后的沥青分子模型放在一个晶胞当中作为沥青裂缝模型,间距设置为 1 nm,如图 1 所示。对沥青裂缝模型在 Compass 力场下采用非周期边界条件进行分子动力学模拟,为了保证模型内分子随机运动,初始的分子运动速度选为 random。实际环境中,沥青的自愈合会受到温度、压强的影响。为了研究不同条件的自愈合行为,分子动力学运算系综选择 NPT 系综。保证模拟步数设置为 200 000 步,模拟时间为 200 ps,压强为 0.1 MPa(标准大气压),每 5 000 步输出一个构象,最后一个构象即为愈合完成的模型,愈合后的模型体积为 3.43 nm×3.43 nm×6.93 nm,如图 2 所示。

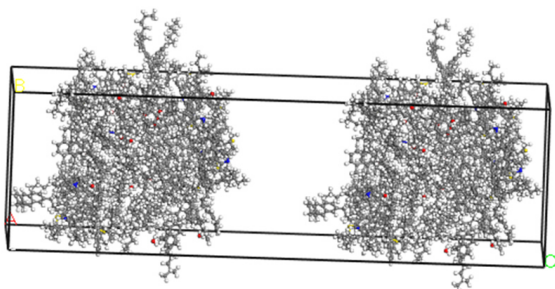


图 1 裂缝模型

Fig.1 Fracture model

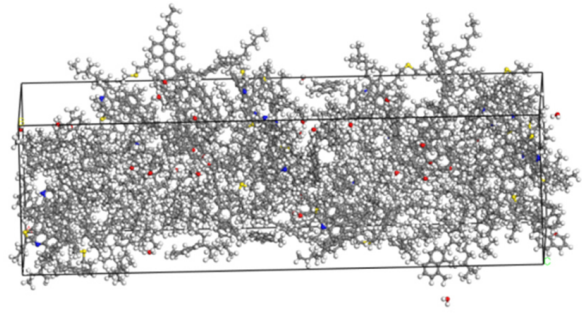


图 2 愈合模型

Fig.2 Healing model

在 NPT 系综下,沥青在愈合过程中晶胞密度不断增大最终处于平衡状态,如图 3 所示,可知 200 ps 模拟能够使模型达到平衡状态。在模拟完成之后选择最后一帧构象,在 forcite 下的 analyse 模块能够得到沥青在愈合过程中的均方位移变化曲线,如图 4。

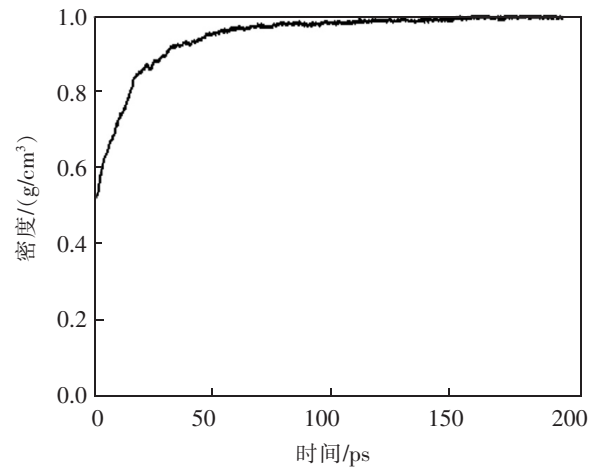


图 3 密度曲线

Fig.3 Curve of density

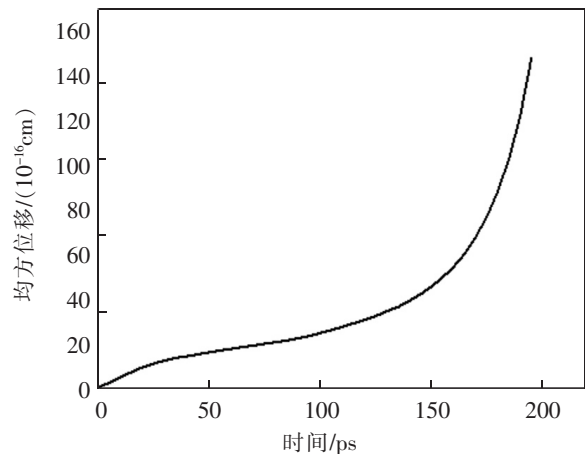


图 4 均方位移曲线

Fig.4 Curve of MSD

从图3能够看出,沥青密度在50 ps之前变化较为明显,在50 ps之后,沥青密度恢复基本完成并在 1 g/cm^3 处波动。所以在沥青裂缝模型自愈合过程中50 ps之前是沥青密度愈合阶段,而密度愈合阶段的分子运动主要是由于沥青分子和裂缝处产生的密度差导致的。根据式(4),式(5)能够看出,扩散系数与均方位移曲线的斜率有关。在图4中,根据曲线斜率能够将均方位移曲线分为3段,分别是0~50,50~150,150~200 ps。将3段分别定义为密度恢复阶段、结构恢复阶段、沥青愈合完成后分子自扩散阶段。沥青结构恢复阶段是沥青自身力学强度的恢复,分子自扩散阶段是沥青分子愈合完成后的分子自扩散运动与愈合过程无关。为了排除愈合过程中密度差对分子扩散的影响,选择在结构恢复阶段(50~150 ps)的均方位移曲线作为计算扩散系数的依据。在菜单中选择edit sets模块,将各组分分子编为一个集合,最后在analyse模块中输出各组分在50~150 ps之间的均方位移曲线,并将结果代入式(4),式(5)得到各组分在愈合过程的扩散系数。扩散系数越大说明愈合过程中分子运动越强烈。

2.2 愈合过程中分子扩散的影响因素

2.2.1 温度对沥青组分扩散的影响

模拟压强设为0.1 MPa,计算温度分别为293, 313 K和333 K(60 °C)时的四组分扩散,结果见图5。各组分的扩散系数随着温度的升高呈增大趋势。其中饱和分和芳香分受温度影响较大,胶质受温度影响较小。说明温度升高对沥青在自愈合过程中分子运动更剧烈。

在相同温度下各组分扩散系数大小均为饱和分>芳香分>沥青质>胶质,原因可能是相比较于胶质和沥青质,饱和分和芳香分属于小分子模型,相对分子质量小更容易在愈合过程中运动。

2.2.2 压强对沥青组分扩散的影响

将模拟温度设置为293 K,分别设定不同压强0.1,0.4,0.7 MPa和1 MPa,模拟沥青在不同压强下各组分的分子运动。由图6可知,沥青各组分都随着压强的增大呈现出增大的趋势。压强增大沥青质增加幅度最明显,1 MPa时的扩散系数是0.1 MPa时的3倍,芳香分和饱和分的扩散系

数是0.1 MPa时的2.5倍,胶质的扩散行为受压强影响最小。在相同压强下,各组分的扩散系数从小到大为饱和分、芳香分、沥青质和胶质。

2.2.3 沥青老化对沥青组分扩散的影响

随着使用年限的增长,沥青受到高温和紫外线影响会发生老化现象。采用老化沥青分子结构^[10],老化沥青组成见表2。沥青质、胶质和芳香分模型发生氧化,部分氢原子被氧原子替代相对分子质量增大,饱和分分子模型在沥青老化前后未发生改变。相较于基质沥青分子模型,老化沥青分子的沥青质和胶质的质量分数升高,芳香分和饱和分的下降。

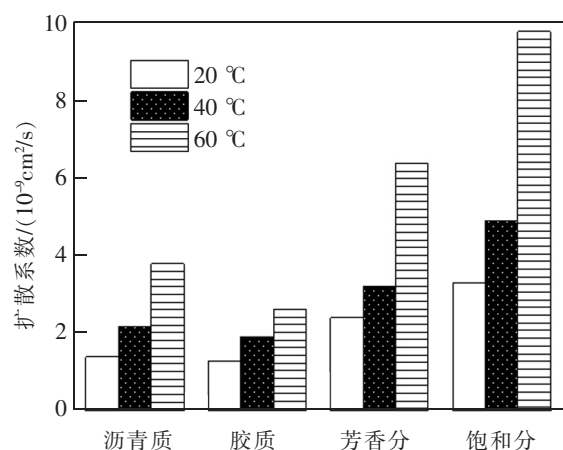


图5 不同温度下沥青各组分扩散系数

Fig.5 Diffusion coefficients of asphalt fractions in different temperatures

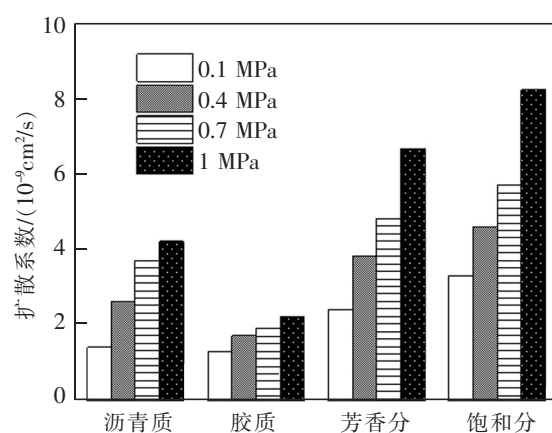


图6 不同压强下沥青各组分扩散系数

Fig.6 Diffusion coefficients of asphalt fractions at different pressures

表 2 老化沥青组成
Tab.2 Composition of aged asphalt

组分	分子式	分子数量/个	质量分数/%
沥青质	$C_{42}H_{46}O_5$	3	18.98
	$C_{66}H_{64}NO_7$	2	
	$C_{51}H_{57}SO_5$	3	
胶质	$C_{34}H_{45}NO_2$	4	40.2
	$C_{30}H_{43}NO_2$	4	
	$C_{40}H_{57}SO_3$	4	
	$C_{29}H_{49}O_2$	5	
	$C_{18}H_{8}S_2O_2$	15	
芳香分	$C_{35}H_{40}O_4$	11	30.72
	$C_{30}H_{44}O_2$	13	
饱和分	$C_{29}H_{50}$	4	10.1
	$C_{30}H_{62}$	4	

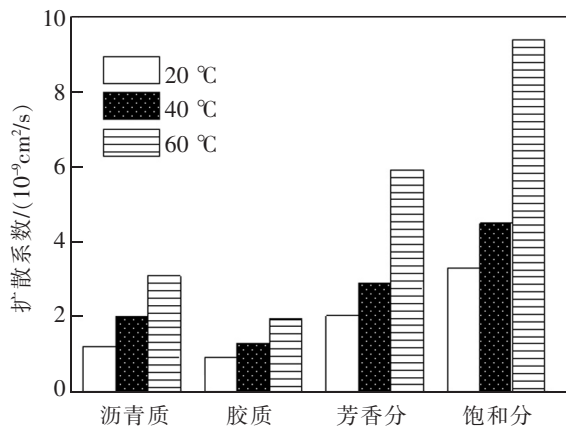


图 7 不同温度下老化沥青各组分扩散系数

Fig.7 Diffusion coefficients of fractions of aged asphalt at different temperatures

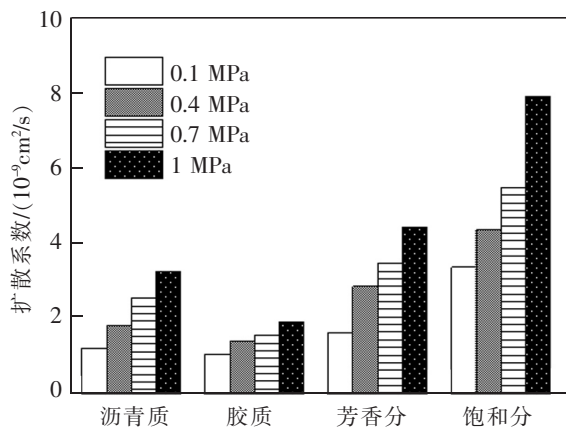


图 8 不同压强下老化沥青各组分扩散系数

Fig.8 Diffusion coefficients of fractions of aged asphalt at different pressures

计算老化沥青在不同温度和压强下愈合过程的扩散系数分析沥青老化对各组分扩散系数的影响,结果如图 7 和图 8。根据图 7 能够看出,在不同温度下老化沥青愈合时各组分扩散系数变化规律与基质沥青相同,各组分扩散系数随着温度升高呈现增大的趋势。在相同温度下与未老化的沥青组分相比,各组分扩散系数均有下降趋势,芳香分和饱和分的扩散系数受老化影响较小,沥青质和胶质在 60 °C 时受老化影响最明显。根据图 8 能够看出老化沥青在不同压强下的各组分扩散系数变化规律与基质沥青相似,扩散系数随压强增大而呈现升高的趋势。在相同压强下,与未老化沥青各组分的扩散系数相比,各组分都有明显的减小。芳香分减少幅度最大,在压强为 1 MPa 时老化沥青中芳香分的扩散系数是未老化沥青的一半。

在相同条件下,老化沥青中沥青质、胶质和芳香分的扩散系数明显低于新鲜沥青的。原因可能是在老化过程中分子结构发生改变,个别氢原子被替代成了氧原子相对分子质量变大,导致分子扩散系数变小。而饱和分分子模型在沥青老化前后未发生改变,受老化影响较小。

3 结论

1) 根据沥青愈合过程中密度和均方位移变化曲线,能够将沥青自愈合过程分为 3 个阶段分别是,密度恢复阶段、结构恢复阶段、愈合完成分子自扩散阶段。

2) 在沥青自愈合过程中,各组分的扩散系数从大到小依次为饱和分、芳香分、胶质、沥青质。分子量越小,在愈合过程中分子运动就越剧烈。

3) 沥青愈合性能容易受到温度、压强和沥青老化的影响。温度升高,四组分扩散系数增大;随着压强的升高,沥青质、芳香分和饱和分扩散系数明显增加;老化沥青愈合时,各组分分子运动明显减弱。

4) 在沥青愈合过程中,与其它组分相比,胶质的扩散系数受温度、压强和老化的影响最小。分子量越大受外界变化的影响就越小。

参考文献:

[1] 王如先. 天然沥青对道路石油沥青路用性能的影响研究 [J]. 华东交通大学学报, 2018, 35(4): 21-29.

- [2] 王昊鹏,杨军,王征,等. 沥青混合料疲劳自愈合特性研究[J]. 现代交通技术,2014,11(4):1-5.
- [3] 贺军,李超,陶关玉,等. 不同纳米吸波材料对沥青自愈合性能的影响研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2018,42(1):97-102.
- [4] 向浩,何兆益,陈柳晓,等. 再生沥青自愈合影响因素及疲劳性能分析[J]. 建筑材料学报,2019:1-9
- [5] 高新文,刘朝晖. 生物油再生沥青自愈合机理分析[J]. 中国公路学报,2019,32(4):235-242.
- [6] 陈瑞璞,崔亚楠,冯蕾. 老化作用下沥青混合料的疲劳及自愈合性能[J]. 建筑材料学报,2019,22(3):487-492.
- [7] 陈桥,虞浩,陈东风,等. 水分在泡沫温拌沥青中的分子动力学研究[J]. 河南科学,2018,36(3):349-355.
- [8] GAO Y,ZHANG Y,GU F,et al. Impact of minerals and water on bitumen-mineral adhesion and debonding behaviours using molecular dynamics simulations [J]. Construction and Building Materials,2018,171:214-222.
- [9] 朱建勇. 沥青胶结料自愈合行为的分子动力学模拟[J]. 建筑材料学报,2018,21(3):433-439.
- [10] LI D D, GREENFIELD M L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations[J]. Fuel,2014,115:347-356.
- [11] GUO M,TAN Y Q,WEI J M. Using molecular dynamics simulation to study concentration distribution of asphalt binder on aggregate surface[J]. Journal of Materials in Civil Engineering. 2018,30(5):04018075.
- [12] XU G J,WANG H. Molecular dynamics study of interfacial mechanical behavior between asphalt binder and mineral aggregate[J]. Construction and Building Materials,2016,121:246-254.
- [13] 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.