

文章编号:1005-0523(2021)06-0029-08



泡沫沥青油水混合过程的分子动力学研究

赵鑫元,刘云,柏林

(河海大学道路与铁道工程研究所,江苏南京210098)

摘要:为了研究泡沫沥青油水混合过程,采用分子模拟的方法,建立沥青和水的分子模型。根据不同用水量的泡沫沥青分子建立油水分离模型,模拟计算了泡沫沥青在不同用水量下各组分的扩散系数、水和沥青之间相互作用能。结果表明:水分子的加入使混合过程中沥青各组分的扩散系数有增大的趋势,当发泡用水量到3%时,沥青各组分的扩散系数升高最明显;在泡沫沥青中,基质沥青和水分子之间为排斥作用,水分子越多排斥作用越明显;发泡用水量为3%和4%的泡沫沥青油水混合后水分子均匀分布在晶胞中,发泡更加均匀。

关键词:泡沫沥青;分子模拟;相互作用能;扩散系数;相对浓度

中图分类号:U414

文献标志码:A

本文引用格式:赵鑫元,刘云,柏林.泡沫沥青油水混合过程的分子动力学研究[J].华东交通大学学报,2021,38(6):29-36.

DOI:10.16749/j.cnki.jecjtu.20211210.011

Molecular Dynamics Research on Asphalt-Water Mixing Process of Foamed Asphalt

Zhao Xinyuan, Liu Yun, Bai Lin

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

Abstract: In order to study the asphalt-water mixing process of foamed asphalt, the molecular structure of four components of asphalt was established by using the method of molecular simulation. The asphalt-water separation model was established by using the foamed asphalt with different water content. The results show that, with the addition of water molecules, the diffusion coefficient of asphalt components increases during asphalt-water mixing. When the moisture content reaches 3%, the diffusion coefficient of asphalt components increases obviously. In foamed asphalt, there is repulsion between asphalt and water molecules, which is intensified with the increase of water molecular. With water content of 3% and 4%, the water molecules are evenly distributed in the crystal cell and foamed asphalt foams more evenly.

Key words: foamed asphalt; molecular simulation; interaction energy; diffusion coefficient; relative concentration

Citation format: ZHAO X Y, LIU Y, BAI L. Molecular dynamics research on asphalt-water mixing process of foamed asphalt[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2021, 38(6): 29-36.

泡沫沥青中水分的存在能够使泡沫沥青在较低的温度下施工,与热拌沥青相比,泡沫沥青在节能、环保、施工等方面有着明显的优势。

泡沫沥青中水分对其路用性能的影响引起了许多学者的关注^[1-3]。姚柒忠^[4]对泡沫沥青混合料的用水量进行研究,发现泡沫沥青中水的含量会对沥

收稿日期:2021-05-05

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

青分散性状和分布均匀程度产生影响。奎永才等^[5]通过沥青发泡试验就发泡用水量对发泡效果的影响进行研究,得出沥青发泡的最佳用水量为2%。杨新格^[6]通过动态剪切流变试验研究发泡用水量对泡沫沥青温度敏感性的影响,认为发泡用水量增大泡沫沥青温度敏感性提高。朱林等^[7]研究了发泡用水量对泡沫沥青高温流变性能的影响,发现当用水量增大,泡沫沥青的高温性能呈现出先提高后降低的变化规律,在用水量1%~2%泡沫沥青的抗高温性越好。然而,现有对泡沫沥青的研究多集中于室内物理试验,无法很好地展现沥青与水分之间相互结合、相互作用这一微观过程。

随着计算机软件和硬件的发展,分子动力学模拟(简称MD)不断发展开始广泛应用到道路工程中^[8-11],其是基于牛顿力学原理模拟原子和分子的物理运动轨迹和状态的方法,能够较好地展现泡沫沥青内部结构的变化过程,采用分子模拟软件Materials Studios(简称MS)从微观角度分析泡沫沥青油水混合过程。通过选择合适的沥青组分的分子结构,分别按照发泡用水量为1%,2%,3%,4%添加对应

数目的水分子建立基质沥青模型和油水分离模型,模拟不同用水量的泡沫沥青油水混合的过程,分析水平方向上的水分子的相对浓度以及沥青各组分的扩散系数,从微观角度研究泡沫沥青油水混合的过程。

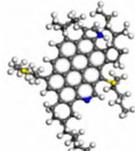
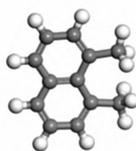
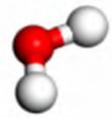
1 模型的建立及验证

1.1 基质沥青分子模型的建立

采用Li等提出的4组分分析法^[12-14],将沥青分为沥青质、胶质、芳香分和饱和分4个组分。在MS建模中,用4组分分析法建立的分子模型性质更加接近实际而且更容易分析沥青中各组分的性质。许多学者已经对沥青进行分析并提出了合理的分子模型^[15-18],表1给出了各组分模型,其中白色为H原子,灰色为C原子,红色为O原子,蓝色为N原子,黄色为S原子。沥青各组分分子数量之比为沥青质:胶质:芳香分:饱和分=5:3:42:11。根据各组分比例,在MS软件中的Amorphous Cell模块建立体积为3.21 nm × 3.21 nm × 3.21 nm的基质沥青大分子模型(图1)。

表1 各组分模型

Tab.1 Models of components

Project	Foamed bitumen component				
	Asphaltene	Resin	Aromatics	Saturation	Water
Molecular model					

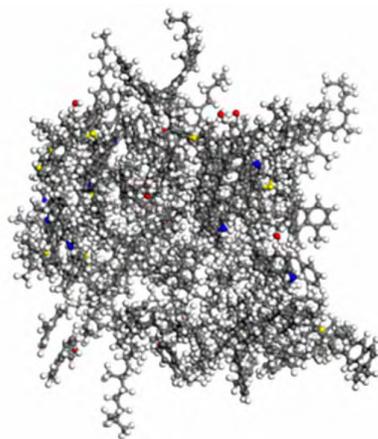


图1 基质沥青模型

Fig.1 Model of the asphalt

1.2 基质沥青分子模型的验证

1) 为了使建立的模型更加接近实际,用Discover模块对模型进行优化,优化后的基质沥青分子模型的密度为0.997 98 kg/m³,与沥青实际密度1 kg/m³相接近,建立的模型与实际情况有良好的相关性。

2) 在实际沥青中,沥青质占比在19%~31%,胶质在16%~26%^[19]。模型各组分参数见表2,均在范围内。

3) Redelius以溶解度参数作为研究材料相溶性的评价指标^[20],本文采用溶解度参数验证模型中分子的相溶性。在Analyse模块中计算得到各个分子的溶解度参数,结果如表2所示,根据计算结果看

表 2 基质沥青分子的组成
Tab.2 Composition of asphalt molecule

Project	Component			
	Asphaltene	Resin	Aromatics	Saturation
Molecular formula	C ₆₅ H ₇₄ N ₂ S ₂	C ₃₀ H ₆₂	C ₁₂ H ₁₂	C ₁₀₀ H ₁₂₄
Mass fraction /%	24	23	33	20
Number	10	22	84	6
Relative molecular mass	947.44	422.83	156.23	1 446.20
Solubility parameter /(J/cm ³) ^{1/2}	18.01	18.30	21.12	17.91

出各组分分子溶解度参数相差较小,模型结构稳定。

2 分子动力学模拟

2.1 模拟力场介绍

COMPASS 力场是为了研究非键能参数而通过经验方法开发出的一种新的力场^[21],适用于高分子有机物的分析研究,故本文选取 COMPASS 力场进行模拟计算,其函数形式如式(1)所示。

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

式中:前 5 项为成键的相互作用, $E(b)$, $E(\theta)$, $E(\varphi)$, $E(\chi)$ 分别为键长、键角、二面角和距平面角度的内部相互作用; $E(b, \theta, \varphi)$ 为键长、键角和二面角之间的相互作用; E_{coulomb} 为静电相互作用; E_{vdw} 为范德华作用能,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 分别表示不同原子; q 为原子电荷; r^0 为两原子间初始距离; r 为两原子间距离; ε 为势阱深度。

2.2 模拟参数的确定

为研究不同用水量的泡沫沥青油水混合过程,首先建立泡沫沥青油水分离模型,通过 Build layer 模块将优化过后的基质沥青分子模型放在同一个晶胞中,在基质沥青分子之间添加水分子。水分子的数量是按照泡沫沥青发泡用水量决定的,泡沫沥青中水分占 1%~4%,水分子数量见表 3。图 2 为模拟前的油水分离模型,在 COMPASS 力场下采用非周

期边界条件对油水分离模型进行分子弛豫。分子动力学运算选择 NPT 系综,模拟步数设置为 200 000 步,模拟时间为 200 ps,压强为 0.1 MPa,每 5 000 步输出一个构象。在模拟过程中,沥青分子逐渐将水分子包裹,最终形成稳定的泡沫沥青模型,如图 3 所示。

表 3 模型中的水分子数量
Tab.3 Quantity of water molecules in model

Project	Foamed asphalt			
Water consumption/%	1	2	3	4
Number of water molecules	21	42	63	84

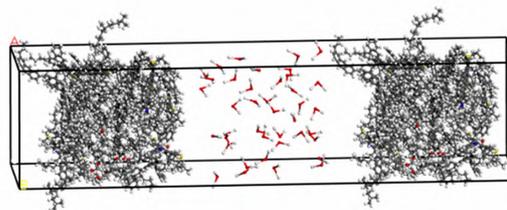


图 2 油水分离模型

Fig.2 Asphalt-water separation model

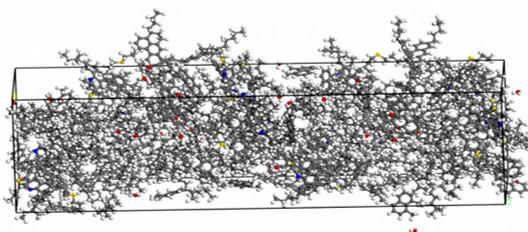


图 3 泡沫沥青模型

Fig.3 Foamed asphalt model

2.3 模拟结果与分析

泡沫沥青完成后得到不同用水量泡沫沥青在

油水混合过程中能量的变化曲线,如图4所示。在NPT系综下,0~50 ps间能量下降明显,这是由于在密度差的作用下分子逐渐向空隙运动;在50~150 ps

间模型能量下降速率变缓,说明模型中的空隙基本填充完毕;在150 ps后能量变化逐渐稳定最终处于平衡的位置说明油水混合逐渐完成。

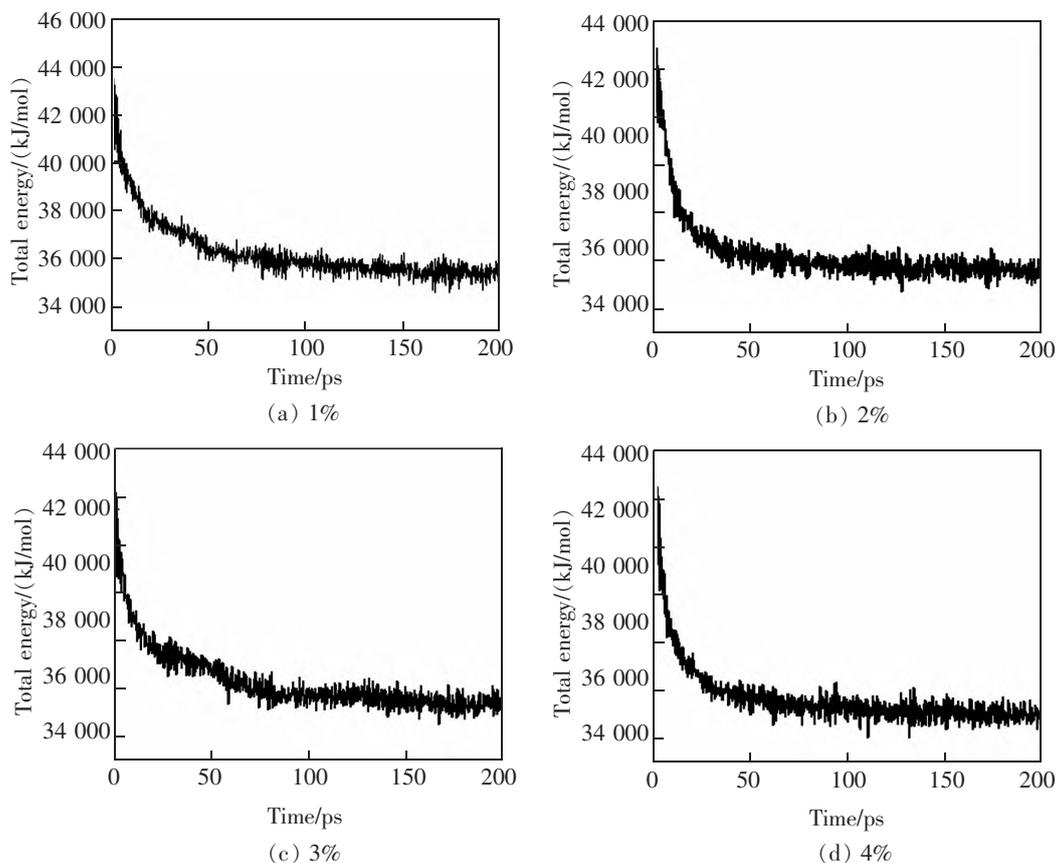


图4 不同用水量泡沫沥青能量变化曲线

Fig.4 Energy curves of foamed asphalt with different water content

2.3.1 各组分的扩散系数

扩散系数计算公式可通过爱因斯坦关系式推导获得。爱因斯坦关系式几何意义为扩散系数是均方位移曲线斜率的1/6,公式如下

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt + C \quad (4)$$

$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (5)$$

式中: $\langle r^2 \rangle$ 为平均位移; D 为扩散系数; C 为常数; MSD 为均方位移,是 t 时刻所有粒子与初始位置间位移的平均值。根据式(4)和式(5),推导出计算扩散系数的公式

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

式中: $\langle \rangle$ 为体系内的原子平均值; r 为位移,即扩散系数是均方位移的1/6。

由于MS模拟软件无法直接得出扩散系数,根据公式可知扩散系数与均方位移有关。在Forcite下

的Analyse模块得到沥青在油水混合过程中的均方位移变化曲线(图5)。

通过对不同含水率下的泡沫沥青均方位移曲

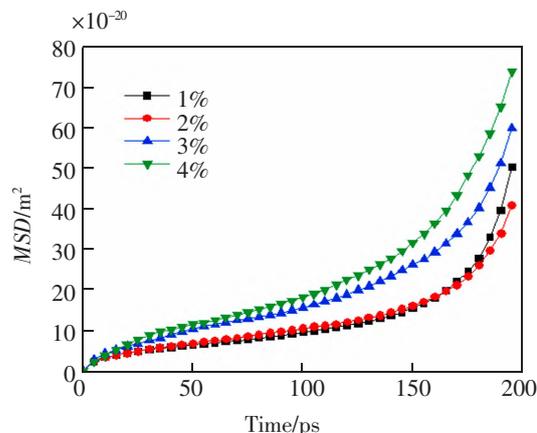


图5 不同用水量泡沫沥青分子均方位移变化曲线

Fig.5 MSD curves of foamed asphalt with different water content

线与时间数据拟合,结果如图 6 所示。

根据计算结果能够看出,0~150 ps 与 150~200 ps 的斜率相差较大,根据能量变化曲线将两段曲线分别定义为油水混合阶段和油水混合完成后泡沫沥青自扩散阶段。根据能量变化曲线和均方位移变化曲线来看,选择 0~150 ps 曲线斜率来计算油水混合过程的扩散系数更为合理。考虑到本文模

型中分子数量多而复杂,无法直接分析研究每一个分子的扩散规律,在 Edit set 模块中,分别选中沥青 4 组分模型及水分子模型,建立不同集合计算各组分的分子扩散系数,并在 Analyse 模块中输出不同集合的均方位移变化曲线,计算各个组分在 0~150 ps 的斜率,并代入式(6),结果如图 7 所示。

表 4 拟合结果
Tab.4 Fitting results

Water consumption	Time			
	0~150 ps		150~200 ps	
1%	$y=0.076\ 12x+2.282\ 25$	$R^2=0.967\ 0$	$y=0.701\ 79x-93.901\ 48$	$R^2=0.965\ 4$
2%	$y=0.083\ 91x+2.347\ 99$	$R^2=0.981\ 2$	$y=0.508\ 45x-62.731\ 96$	$R^2=0.993\ 4$
3%	$y=0.139\ 57x+2.707\ 61$	$R^2=0.979\ 8$	$y=0.698\ 54x-81.963\ 28$	$R^2=0.969\ 2$
4%	$y=0.172\ 31x+2.319\ 94$	$R^2=0.987\ 2$	$y=0.916\ 35x-109.223\ 7$	$R^2=0.957\ 2$

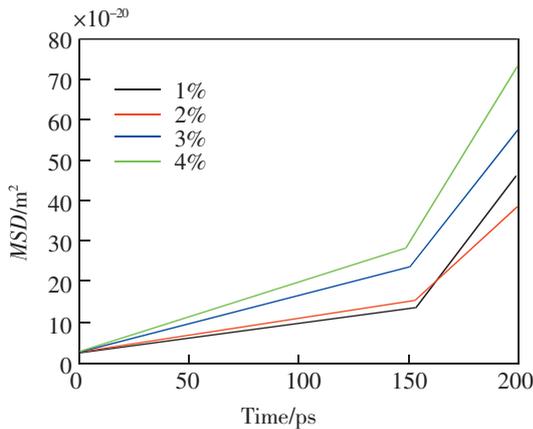


图 6 拟合后的不同用水量泡沫沥青分子均方位移变化曲线
Fig.6 MSD curves of foamed asphalt with different water content

扩散系数越大说明分子运动越剧烈。从计算结果能够看出,泡沫沥青各组份的扩散系数随着水分的增多有升高的趋势,在用水量 2%~3%之间,4 组分扩散系数升高最明显。原因可能是水分子的增多使晶胞体积增大,各组分的扩散系数由于晶胞体积增大而升高。水分子在 2%~3%之间扩散系数也有明显的增长,3%时水分子的扩散系数是 2%时的 2 倍左右。原因是水分子有很大的极性^[22],会在有机物上发生聚集从而使水分子与有机分子的接触面积增大,并在有机物内部形成通道使水分子的扩散系数有明显的增加。

在相同的用水量下,胶质的扩散系数最小,饱和分的扩散系数最大,这是由于沥青 4 组分中芳香

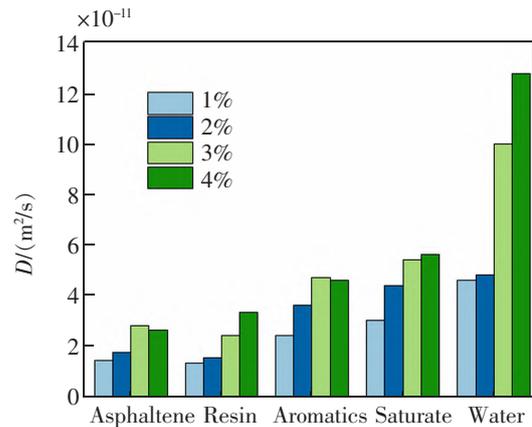


图 7 不同发泡用水量下泡沫沥青各组分扩散系数
Fig.7 Diffusion coefficient of each component with different water content

分和饱和分属于分子量小的分子,混合过程中小分子运动剧烈所以扩散系数较大。

2.3.2 水分子和基质沥青的相互作用

泡沫沥青分子模型能够分为基质沥青模型和水分子模型两个部分,所以基质沥青分子与水分子间的相互作用会对泡沫沥青的稳定性产生影响。在油水混合过程中,基质沥青与水不产生化学反应,所以水分子和沥青分子的相互作用能主要由非键能提供,水分子和基质沥青间的非键能计算公式如下

$$\Delta E = E_{\text{total}} - (E_1 + E_2) \quad (7)$$

$$W = \frac{\Delta E}{n} \quad (8)$$

式中: ΔE 为相互作用能,kJ/mol; E_1 为沥青分子的非键能,kJ/mol; E_2 为水分子的非键能,kJ/mol; E_{total} 为油水混合体系的非键能,kJ/mol; W 为单位水分子与沥青的相互作用能,kJ/mol; n 为水分子数量。

若 ΔE 为正值,说明沥青分子和水分子之间为排斥作用,反之吸引,体系稳定。通过Forcite中的Energy模块能够得到水分子、沥青和油水混合体系的能量,代入式(7),结果如图8所示。从模拟结果能够看出在泡沫沥青中水和沥青之间具有排斥作用。当水分子增多,沥青和水分子之间的排斥作用有增大的趋势。在相互作用中静电力略大于范德华力。根据式(8),计算每个水分子与沥青之间的相互作用能,结果如表4所示。

由表4可见,发泡用水量的变化对单位水分子与沥青之间的排斥作用影响不大,单位水分子与沥青分子之间的相互作用能在4.16 kJ/mol左右。泡沫

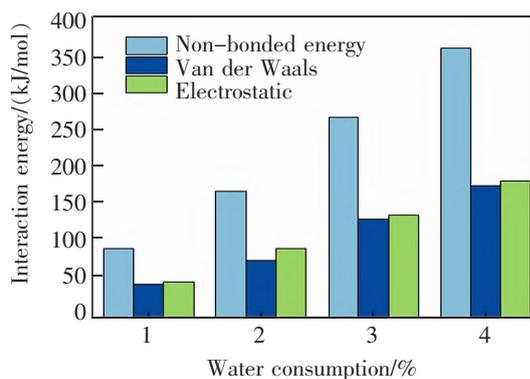


图8 水分子和沥青之间的相互作用能

Fig.8 Interaction energy between water molecular and asphalt

表5 单位水分子与沥青的相互作用能

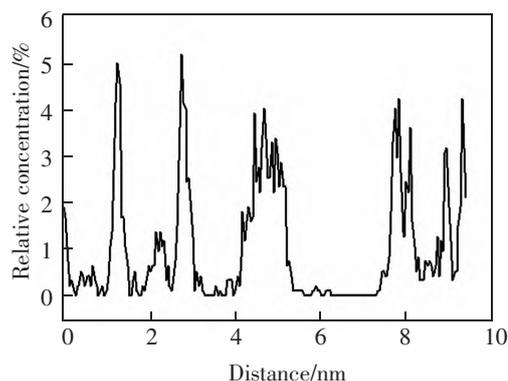
Tab.5 Interaction energy between each water molecular and asphalt

Project	Water consumption			
	1%	2%	3%	4%
Unit water molecule interaction energy / (kJ/mol)	4.27	4.08	4.18	4.23

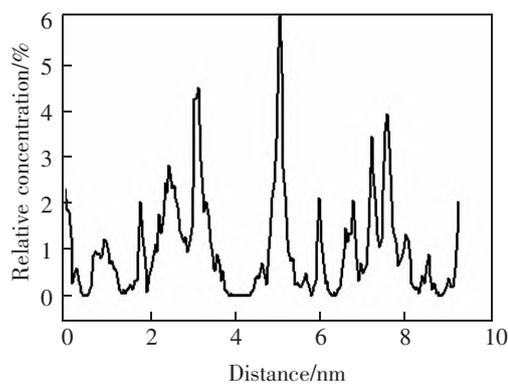
沥青中沥青和水分子的排斥作用增大可能是沥青和水分子之间的接触面积增大导致的,过多的水分子会影响泡沫沥青分子的稳定性并降低泡沫沥青分子模型的强度。

2.3.3 泡沫沥青模型中水分子的分布

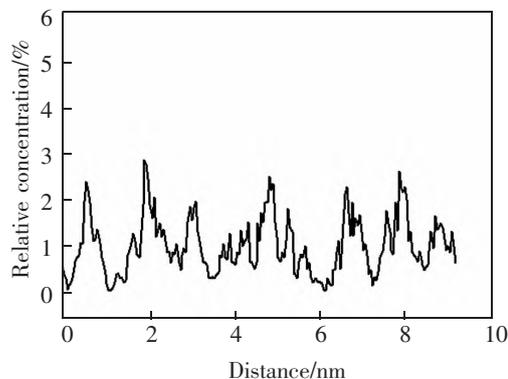
泡沫沥青发泡与内部的水分有关。在最后一帧油水混合模型选择Analyse模块中的Relative concentration得到水分子在泡沫沥青中水平方向上的相对浓度曲线,如图9所示。



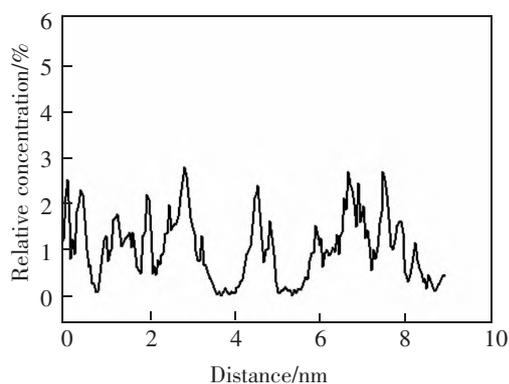
(a) 1%



(b) 2%



(c) 3%



(d) 4%

图9 水分子的分布

Fig.9 Distribution of water molecular

在油水分离模型中水分子加入的位置在距离原点 5~6 nm 处。在油水混合结束后,从水分子分布曲线能够看出,发泡用水量为 1%和 2%时,水分子相对浓度曲线波动大。用水量为 3%和 4%时,与用水量小于 3%的泡沫沥青相比,水分子的相对浓度曲线波动较小。能够得到当泡沫沥青用水量大于 3%时水分子较均匀地分布在泡沫沥青模型当中,发泡效果较好。

3 结论

1) 根据能量和均方位移变化曲线能够看出泡沫沥青油水混合过程主要发生在 0~150 ps, 150 ps 之后是泡沫沥青分子的自扩散阶段。在泡沫沥青油水混合过程中,水分子的加入导致各组分的扩散系数增大。

2) 水分子与沥青有机物之间为排斥作用,单位水分子的排斥作用受泡沫沥青用水量变化影响不明显,单位水分子与沥青分子的相互作用能在 4.16 kJ/mol 处浮动。

3) 泡沫沥青油水混合结束后,在发泡用水量小于 3%的泡沫沥青中水分子容易在泡沫沥青中聚集,在发泡用水量大于 3%时,水分子较均匀分布在泡沫沥青模型中,更利于泡沫沥青中气泡的形成。

参考文献:

[1] 肖鹏,顾万,吴正光,等. 泡沫沥青再生沥青路面胶结料的多尺度评价[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2019,40(4): 472-478.
XIAO P, GU W, WU G Z, et al. Multi-scale evaluation of

foamed asphalt recycled asphalt pavement[J]. Journal of Jiangsu University(Natural Science Edition),2019,40(4): 472-478.

- [2] 王枫成,南雪峰,朱建平. 泡沫沥青及其温拌混合料高温性能分析[J]. 科学技术与工程,2019,19(23):228-233.
WANG F C, NAN X F, ZHU J P. Analysis of road performance of the asphalt-foam and foaming asphalt warm mixture[J]. Science Technology and Engineering,2019,19(23): 228-233.
- [3] 顾一春,张诚,于新. 用水量对泡沫沥青抗老化性能的影响[J]. 华东交通大学学报,2014,31(6):29-33.
GU Y C, ZHANG C, YU X. Effect of water content on anti-aging properties of foamed asphalt[J]. Journal of East China Jiaotong University,2014,31(6):29-33.
- [4] 姚荣忠. 泡沫沥青再生混合料强度形成结构的微观研究及性能分析[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
YAO Q Z. Microscopic study and performance analysis of strength formation structure of foamed bituminous recycled mixture[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology,2018.
- [5] 奎永才,卢章天. 泡沫沥青发泡特性及其冷再生混合料性能研究[J]. 公路交通技术,2015(4):53-57.
KUI Y C, LU Z T. Research on foaming characteristics of foam asphalt and performance of its cold recycled mixture [J]. Technology of Highway and Transport,2015(4):53-57.
- [6] 杨新格. 用水量对泡沫沥青温度敏感性的影响研究[J]. 中外公路,2015,35(5):310-312.
YANG X G. Study on effect of water consumption on temperature sensitivity of foamed asphalt[J]. Journal of China & Foreign Highway,2015,35(5):310-312.
- [7] 朱林,徐大卫,张诚. 用水量对泡沫沥青高温流变性能的影响[J]. 大连交通大学学报,2014,35(3):73-76.
ZHU L, XU D W, ZHANG C. Effect of water content on high temperature rheological properties of foamed asphalt [J]. Journal of Dalian Jiaotong University,2014,35(3):73-76.
- [8] XU G, WANG H. Molecular dynamics study of oxidative aging effect on asphalt binder properties[J]. Fuel,2017,188: 1-10.
- [9] WANG H, LIN E, XU G. Molecular dynamics simulation of asphalt-aggregate interface adhesion strength with moisture effect[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2017,18(5/6):414-423.
- [10] 高飞. 新一旧沥青混合体系扩散机制及宏观特性研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
GAO F. Diffusion mechanism and macro-micro characteristics of fresh-RAP binders[D]. Harbin:Harbin Institute of

- Technology, 2018.
- [11] 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.
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.
- [12] LI D D, GREENFIELD M L. High internal energies of proposed asphaltene structures[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(8): 3698-3705.
- [13] LI D D, GREENFIELD M L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations[J]. Fuel, 2014, 115: 347-356.
- [14] LI D D, GREENFIELD M L. Viscosity, relaxation time, and dynamics within a model asphalt of larger molecules[J]. Journal of Chemical Physics, 2014, 140(3): 034507.
- [15] ROGEL E, CARBOGNANI L. Density estimation of asphaltene using molecular dynamics simulations[J]. Energy and Fuels, 2003, 17(2): 378-386.
- [16] 齐邦峰, 曹祖宾, 陈立仁, 等. 紫外吸收光谱研究胜利渣油胶质、沥青质结构特性[J]. 石油化工高等学校学报, 2001(3): 14-17.
QI B F, CAO Z B, CHEN L R, et al. Study on structure of resins and asphaltene with U.V. absorption spectrum[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2001(3): 14-17.
- [17] ZHANG L Q, MICHAEL L, GREENFIELD. Analyzing properties of model asphalts using molecular simulation[J]. Energy and Fuels, 2007, 21(3): 1712-1716.
- [18] KOWALEWSKI I, VANDENBROUCKE M, HUC A Y, et al. Preliminary results on molecular modeling of asphaltene using structure elucidation programs in conjunction with molecular simulation programs[J]. Energy and Fuels, 1996, 10(1): 97-107.
- [19] WANG H, LIN E Q, XU G J. Molecular dynamics simulation of asphalt-aggregate interface adhesion strength with moisture effect[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2017, 18(5): 414-423.
- [20] REDELIUS P G. Solubility parameters and bitumen[J]. Fuel, 2000, 79(1): 27-35.
- [21] 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.
YU W Z, QIAO G M, ZHANG J, et al. Molecular dynamics simulation of asphaltene adsorption on quartz surface[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2012, 28(1): 76-82.
- [22] 施棉军, 刘龙海. 不同条件下有机阻锈剂对钢筋腐蚀保护作用影响[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2015, 34(6): 878-881.
SHI M J, LIU L H. The effect of different conditions on protection of organic corrosion inhibitor to steel bar[J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science), 2015, 34(6): 878-881.



第一作者: 赵鑫元(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为钢桥面铺装。E-mail: zxy0706@qq.com。



通信作者: 刘云(1981—), 男, 副教授, 硕士生导师, 博士。河海大学土木与交通学院副院长。研究方向为交通基础设施结构响应仿真及监测, 复合结构力学性能的跨尺度研究。2010年博士毕业于东南大学。E-mail: seuliuyun@126.com。

(责任编辑: 吴海燕 刘棉玲)