

再生剂与老化沥青微观作用机理

张永兴¹,熊出华^{1,2},凌天清²

(1. 重庆大学 土木工程学院, 重庆 400045; 2. 重庆交通大学 土木建筑学院, 重庆 400074)

摘要:采用分子动力学模拟方法,根据老化沥青体系溶解度参数变化规律,研究了再生剂组分对老化沥青相容性的影响;通过体系的相互作用能分析,探讨了再生剂组分对老化沥青再生的作用机理。结果表明,芳香分有助于改善老化沥青的相容性,且芳香分掺量越大改善效果越好;饱和分则刚好相反,这与实验结论相一致。芳香分与老化沥青相互作用能随掺量增大而急剧增大,意味着两者相互吸引作用显著增强,其原因在于静电相互作用能占据主导地位,范德华相互作用能相对较小;然而饱和分与老化沥青的相互作用能随掺量变化不大,其中静电相互作用能和范德华相互作用能几乎各占一半贡献。分子间的静电相互作用能是影响老化沥青再生的主要因素。

关键词:道路工程;再生机理;老化沥青;分子动力学模拟;相互作用能

中图分类号:U416.26 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2010)06-0055-05

Micro-mechanism Between Recycling Agent and Aged Asphalt

ZHANG Yong-xing¹ XIONG Chu-hua^{1,2} LING Lian-qing²

(1. College of civil engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;

2. College of civil and architecture, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, P. R. China)

Abstract: According to the solubility parameters of aged asphalt system, the effect of the recycling agent components on the compatibility of aged asphalt was studied by using the molecular dynamics method. And the mechanism between the recycling agent and the aged asphalt is investigated based on the interaction energies analysis. The results show that the aromatic is helpful to improve the compatibility of aged asphalt, and the more the aromatic is, the better the recycling effect would be. However, the effect of saturate is negative. These results are consistent with the experimental data. With the increase in dosage, the interaction energy between aromatic and aged asphalt increases significantly because of their bigger electrostatic interaction energy and smaller Van der Waals forces. However, the interaction energy between the saturate and aged asphalt shows no obvious change in which the electrostatic and van der Waals interaction energy is almost the same. The main factor for aged asphalt recycling is electrostatic interaction energy between molecules.

Key words: road engineering; recycling mechanism; aged asphalt; molecular dynamics simulation; interaction energy

旧沥青路面(Aged Asphalt Pavement, AAP)再生技术能够节约沥青和石料、利用废料,从而节约资源和造价、保护生态环境,因而在全世界范围内得到

广泛研究和应用。AAP再生的核心在于老化沥青的再生,措施之一是添加再生剂,通常为低粘度油料。再生剂能够有效改善老化沥青性能,尤其适用

收稿日期:2010-03-10

基金项目:国家杰出青年科学基金(50625824);重庆交通大学优秀青年骨干教师资助计划(8288)

作者简介:张永兴(1961-),男,教授,博士生导师,主要从事土木工程研究,(E-mail)yxzhang@cqu.edu.cn。

熊出华(1975-),男,副教授,硕士生导师,主要从事土木工程材料研究,(E-mail)xchboss@163.com。

于 AAP 掺量较大或沥青老化较严重情况。目前研究大多集中于再生沥青及沥青混合料的物理、化学性质及路用性能方面,而对再生剂与老化沥青之间的微观作用机理则极少涉及。例如,CHEN J S 研究了再生剂对再生沥青流变性的影响^[1]。CHIU C T 考察了化学组分和再生剂因素对再生沥青混合料路用性能的影响^[2]。JUNAN SHEN 研究了再生剂掺量对再生沥青路用性能的影响规律,同时也考察了再生沥青和再生沥青混合料路用性能^[3-4]。由于对再生机理的了解不足,再生剂的选择目前还带有相当多的经验性。该文用分子动力学模拟研究老化沥青体系在再生过程中的分子微观行为变化,为再生机理的探讨提供微观信息基础。

分子动力学模拟方法是一种广为使用的计算机模拟方法,已在新材料设计、高分子溶液、石油等领域均取得不同进展^[5-7]。对脂肪烃、芳香烃等高分子溶液体系的分子动力学模拟,已经取得一些有价值的成果。模拟计算 SBS 改性剂与基质沥青体系的溶解度参数来考察两者相容性,所得数据与实验结果相当一致^[8]。通过模拟计算不同芳香烃溶剂与沥青质之间的相互作用能,揭示了沥青质聚沉的微观机理并筛选出适宜的沥青质沉积抑制剂^[9]。

将根据老化沥青体系中软沥青质添加再生剂后的溶解度参数变化,考察再生剂不同组分(饱和分、芳香分)对老化沥青相容性的影响;通过再生剂和老化沥青体系的分子相互作用能分析,研究再生过程中体系的分子微观行为变化。

1 分子动力学(MD)模拟

1.1 分子结构模型

石油沥青主要由杂有氧、硫和氮的高度缩合芳香环和带有若干环烷环及数目和长度不等的烷侧链所组成,是石油中相对分子量最大、组成和结构最为复杂的部分。软沥青质是沥青中除沥青质以外组分的总称,包括油分和树脂。由于沥青组成、结构的复杂性,建立与其组成和性质完全对应的真实结构存在诸多困难,目前普遍采用分子平均结构模型来表示。根据不同的研究方法和不同来源沥青的结构数据,各国研究人员建立了一系列的沥青和软沥青质平均分子结构模型^[10-12]。

采用日本饭岛提出的胜利减压渣油分子平均结构模型,如图 1^[12]。胜利减压渣油中沥青质和软沥青质的溶解度参数差值较大,可视为具有一定老化程度沥青^[13]。

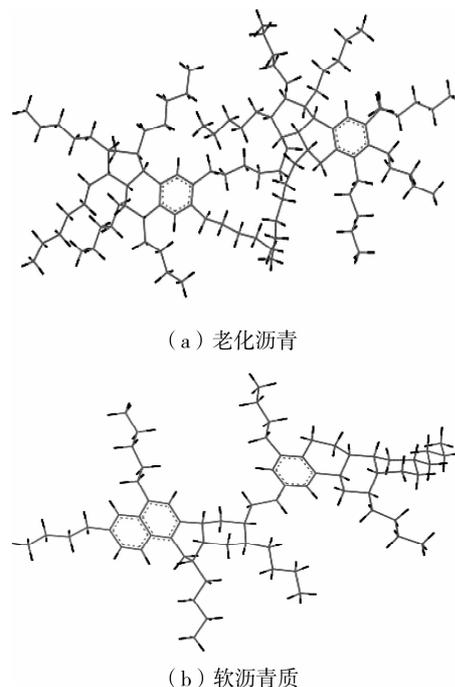


图 1 分子平均结构模型

1.2 模拟方法和计算细节

模拟计算利用美国 Accelrys materials studio 4.3 软件包中的 Discover 和 Amorphous cell 模块完成^[14]。选用 COMPASS 力场计算,COMPASS 力场是一个基于从头算的力场,参数已经大量凝聚态分子的数据验证,使用周期性边界条件^[15]。

模拟内容包括 2 部分:溶解度参数和相互作用能。溶解度参数模拟体系有软沥青质、软沥青质/饱和分(正辛烷和十四烷)、软沥青质/芳香分/芳香分(甲苯、喹啉、硝基苯)混合体系。相互作用能模拟体系有老化沥青/饱和分(正辛烷)、老化沥青/芳香分(喹啉、硝基苯)混合体系。

首先,利用 Construction 建模。根据上述模拟体系分别添加一定分子数量的软沥青质或老化沥青与再生剂组分构建一周期性立方盒子,方盒尺寸在 2~3 nm 范围(如表 1 和表 2)。然后,对每个体系进行预平衡和动力学模拟。预平衡采用 Velocity Scale 温控方法,缩放尺度 ± 10 K。溶解度参数动力学模拟采用 NVT(粒子数、体积、温度恒定)正则系综,温度控制采用 Anderson 方法,温度为 298 K。相互作用能动力学模拟采用 NPT(粒子数、压强、温度恒定)系综,压强设为 0.000 1 GPa(相当于 1 个大气压),压力控制采用 Berendsen 方法。对体系进行 20~40 ps 预平衡后,再进行 300 ps 的动力学模拟。模拟积分方法选用 Velocity Verlet 跳蛙法,每隔 1 000 fs 收集一次体系内各原子的运动轨迹。最后,应用 Analysis 分析轨迹数据得出溶解度参数,用 Minimizer

对动力学完成后的最终构型进行能量计算。

表1 部分溶解度参数模拟体系

体系	分子/个	方盒尺寸/Å	掺量比例*/%
1	软沥青质 6	20.92	0
2	软沥青质 6 正辛烷 2	21.35	6
3	软沥青质 6 正辛烷 3	21.49	9
4	软沥青质 6 正辛烷 6	22.06	18
5	软沥青质 6 正辛烷 12	23.18	36

注:掺量比例为饱和分或芳香分体积与软沥青质体积之比。

表2 部分相互作用能模拟体系

体系	分子/个	方盒尺寸/Å	掺量比例*/%
1	老化沥青 5 正辛烷 2	23.02	7
2	老化沥青 5 正辛烷 3	23.22	11
3	老化沥青 5 正辛烷 5	23.54	18
4	老化沥青 5 正辛烷 10	24.46	35
5	老化沥青 5 喹啉 3	23.03	8
6	老化沥青 5 喹啉 5	23.30	13
7	老化沥青 5 喹啉 10	23.94	26
8	老化沥青 5 喹啉 15	24.55	38

注:掺量比例为饱和分或芳香分体积与老化沥青体积之比。

2 相互作用机理

2.1 沥青相容性

溶解度参数是表征高分子溶液相容性的重要指标,也适用于沥青溶液。图2为不同体系在温度298 K下的溶解度参数模拟结果。软沥青质的溶解度参数实验值为 $17.95(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,与模拟计算值 $17.60(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 比较接近,相对偏差小于2%,反映了模拟计算结果具有较好的可靠性。

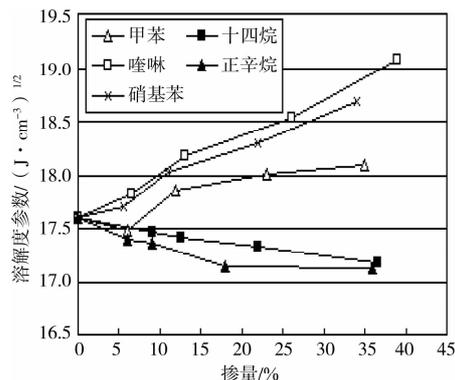


图2 软沥青质溶解度参数—掺量关系曲线

从图2看出:

1)随着甲苯、喹啉和硝基苯掺量的增加,软沥青质的溶解度参数总体呈现增大趋势,只是增幅随组分而不同。软沥青质溶解度参数增大,其与沥青质的差值就越小,老化沥青的相容性则逐步得到改善。由此可见,芳香分有助于调整和改善老化沥青的相容性,芳香分掺量越大,改善效果越好。根据相容性理论,沥青相容性与其路用性能之间存在良好的一一对应关系。

2)相比之下,随着正辛烷和十四烷掺量的增加,软沥青的溶解度参数反而减小,意味着老化沥青的相容性变差。这说明饱和分不仅不利于改善老化沥青的相容性,反而加速其相容性变差,掺量越大越不利。

2.2 相互作用能

不同成分与老化沥青之间的相互作用能 E_{int} 可由下式得到: $E_{\text{int}} = E - E_c - E_A$,其中, E 为成分—老化沥青混合体系能量, E_c 、 E_A 分别为单成分体系能量和老化沥青体系能量。在COMPASS力场中,分子体系的构型能由键接能 E_{internal} 和非键接能 E_{nonbond} 构成,其中 E_{nonbond} 由用软Lennard-Jones函数描述的范德华势能 E_{vdw} 和用部分原子电荷模型及库仑势描述的静电势能 E_e 两部分构成。因此,上述成分与老化沥青相互作用能可表示为:

$$E_{\text{int}(\text{nonbond})} = E_{\text{nonbond}} - E_{c(\text{nonbond})} - E_{A(\text{nonbond})} \quad (1)$$

$$E_{\text{int}(\text{vdw})} = E_{\text{vdw}} - E_{c(\text{vdw})} - E_{A(\text{vdw})} \quad (2)$$

$$E_{\text{int}(e)} = E_e - E_{c(e)} - E_{A(e)} \quad (3)$$

相互作用能反映再生剂组分与老化沥青相互作用的强弱,相互作用能为负值时,表明两者表现为相互吸引,负值越大,吸引作用越强。图3为不同再生剂组分与老化沥青的相互作用能,图4—图6为各组分与老化沥青相互作用能的构成关系。

从图3看出:1)随着掺量增加,正辛烷与老化沥青的相互作用能呈负值且越来越大,当掺量超过20%

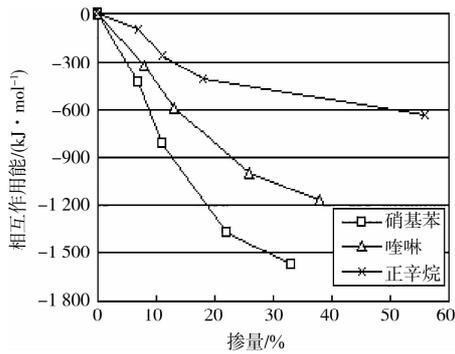


图 3 再生剂组分与老化沥青的相互作用能

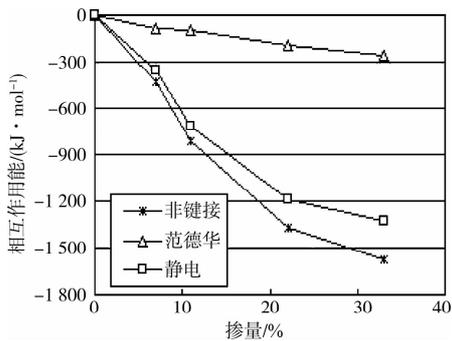


图 4 硝基苯与老化沥青的相互作用能构成

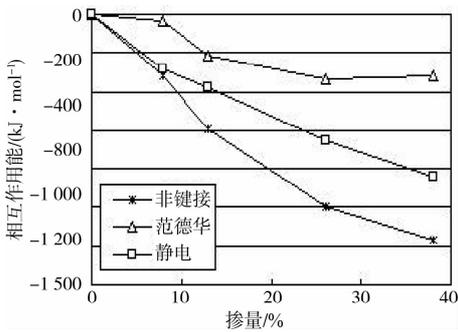


图 5 噻啉与老化沥青的相互作用能构成

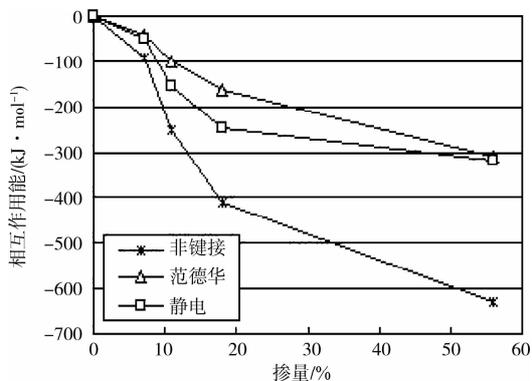


图 6 正辛烷与老化沥青的相互作用能构成

时,两者的相互作用能变化趋势逐步平缓,说明正辛烷与老化沥青之间尽管表现为相互吸引,但总体作用不强。这一结果表明饱和分对改善老化沥青相容性是有限的,与溶解度参数变化规律基本吻合。2)

相比之下,硝基苯、噻啉与老化沥青的相互作用能均随掺量变化急剧增大,分别相当于同一掺量下正辛烷的 3 倍和 2 倍。表明芳香分与老化沥青不仅表现为相互吸引作用,而且增强幅度非常显著,大大有利于改善老化沥青的相容性。

从图 4 看出,非键接相互作用能曲线与静电相互作用能曲线具有很好的一致性,这说明硝基苯与老化沥青的非键接相互作用能中,静电相互作用能占主导地位,而范德华相互作用能贡献相对较小。根据图 5,噻啉与老化沥青的非键接相互作用能组成中,静电相互作用能占 2/3 贡献,范德华相互作用能占 1/3。由此可见,芳香分之所以与老化沥青的相互吸引作用较强,其主要原因在于两者具有较大的静电相互作用能。

从图 6 看出,正辛烷与老化沥青的非键接相互作用能中,静电和范德华相互作用能几乎各占一半贡献。由此可见,由于饱和分与老化沥青之间的静电相互作用能相对较小,故两者吸引作用不大。

3 再生效果分析

根据文中的基本理论开发的某再生剂,其使用效果见表 3—表 5。从表 3 和表 4 看出,随着再生剂掺量的增加,再生沥青性能得到了有效恢复,再生剂掺量在 6%~10% 范围时,再生沥青性能满足 70 号沥青规范要求;随着再生剂芳香分含量的增加,再生剂的抗老化性能越好,即再生效果越长久。可见,开发的再生剂能够恢复老化沥青性能,其再生效果取决于再生剂组分和掺量。从表 5 进一步看出,使用开发再生剂制备的再生沥青混合料无论从强度、高温稳定性、水稳定性等方面亦均满足规范要求,能够用于高温潮湿地区路面工程。将以再生剂为核心的沥青路面再生技术应用于成渝高速公路左线 K85+088~K87+166 沥青路面改造工程,试验路从 2006 年使用至今,路面尚未出现任何明显病害,使用情况良好。

表 3 再生剂掺量对再生沥青的性能影响

再生剂掺量/%	针入度/0.1 mm	软化点/°C	15°C 延度/cm
0	22	65.0	8
2	33	62.5	11
4	41	59.5	29]
6	69	57.5	78
8	76	54.0	>150
70 号沥青规范值	60~80	≥46	≥100

表4 再生剂不同组分的再生效果

组分	薄膜烘箱试验	
	粘度比/%	质量损失率/%
100%饱和分	4.78	4.6
90%饱和分+10%芳香分	4.23	3.5
60%饱和分+40%芳香分	2.56	1.7
规范值(JTG F41-2004)	≤3	-4~+4

表5 再生沥青混合料路用性能试验结果

指标	测试结果	规范值
沥青用量/%	4.0	—
稳定度/kN	11.7	≥8
流值/mm	2.46	1.5~4
动稳定度/(次·mm ⁻¹)	4218	≥1 000
残留稳定度/%	97	≥80

4 结语

采用分子动力学模拟方法研究了再生剂与老化沥青的微观作用机理。通过对老化沥青体系的溶解度参数和相互作用能分析,研究了再生剂组分对老化沥青相容性的影响,并探讨了再生剂组分影响老化沥青再生的微观机理。以此为基础,对选择使用的再生剂实际效果进行分析。

1)芳香分有利于改善老化沥青的相容性,芳香分掺量越大,改善效果越好。然而,饱和分则刚好相反,饱和分掺量越大越不利。上述结果与实验结论相吻合。

2)随着掺量增加,芳香分与老化沥青的相互吸引作用显著增强,其原因在于两者具有较大的静电相互作用能;而饱和分与老化沥青的相互作用变化不大,其原因在于两者的静电相互作用较弱。

3)从实际再生效果看,基于上述微观机理的再生剂选择和使用效果良好,在工程实践中起到了较好的指导作用。

参考文献:

- [1] CHEN J S, HUANG C C, CHU P Y, et al. Engineering characterization of recycled asphalt concrete and aged bitumen mixed recycling agent[J]. Journal of Material Science, 2007, 42: 9867-9876.
- [2] CHIU C T, CHIU Y H. Study of aging characteristics of recycled asphalt binders; focusing on the chemical properties [J]. International Journal of Pavement Research and Technology, 2008, 1(1): 17-23.
- [3] JUNAN SHEN, SERJI AMIRKHANIAN, BOMING TANG. Effects of rejuvenator on performance-based properties of rejuvenated asphalt binder and mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21: 958-964.
- [4] JUNAN SHEN, YOSHIO OHNE. Determining rejuvenator content for recycling reclaimed asphalt pavement by SHRP binder specifications [J]. The International Journal of Pavement Engineering, 2002, 3(4): 261-268.
- [5] CELIK F A, OZGEN S, YILDIZ A K. A molecular dynamics study on intermediate structures during transition from amorphous to crystalline state [J]. Molecular Simulation, 2006, 32(6): 443-449.
- [6] YANG JIAN-YONG, YAN QI-LIANG, LIU HONG-LAI, et al. A molecular thermodynamic model for binary lattice polymer solutions [J]. Polymer, 2006, 47(14): 5187-5195.
- [7] 李英峰, 卢贵武, 孙为, 等. 石油沥青质缔合体的分子动力学研究[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(4): 25-31.
LI YING-FENG, LU GUI-WU, SUN WEI, et al. Study on the molecular dynamics of petroleum - derived asphaltene aggregate [J]. ACTA Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2007, 23(4): 25-31.
- [8] 丛玉凤, 廖克俭, 翟玉春. 分子模拟在 SBS 改性沥青中的应用[J]. 化工学报, 2005, 56(5): 769-773.
CONG YU-FENG, LIAO KE-JIAN, ZHAI YU-CHUN. Application of molecular simulation for study of sbs modified asphalt [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(5): 769-773.
- [9] 卢贵武, 李英峰, 宋辉, 等. 石油沥青质聚沉的微观机理 [J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(1): 67-72.
LU GUI-WU, LI YING-FENG, SONG HUI, et al. Micro-mechanism of petroleum asphaltene aggregation [J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(1): 67-72.
- [10] CONG YU-FENG, HUANG WEI, LIAO KE-JIAN, et al. Study on composition and structure of Liaoshu asphalt [J]. Petroleum Science and Technology, 2004, 22(3): 1447-1454.
- [11] LAURENT M, DIDIER M, JEAN P P, et al. Estimation of average structural parameters of bitumens by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. Fuel, 1997, 76(1): 9-15.
- [12] 严家及. 沥青材料性能学[M]. 北京: 人民交通出版社, 1990.
- [13] 吕伟民, 严家及. 沥青路面再生技术[M]. 北京: 人民交通出版社, 1989.
- [14] SAN DIEGO, CA, U S A. Materials Studio 4. 3. Discover/Accelrys[CP]. 2008.
- [15] SUN H, COMPASS; An ab initio force field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds [J]. J Phys Chem B, 1998, 102(38): 7338-7364.