

DOI:10.20035/j.issn.1671-2668.2024.06.009

引用格式:韩育刚,贺良,龚磊,等.基于分子动力学模拟的环氧沥青性能研究[J].公路与汽运,2024,40(6):51-55.

Citation: HAN Yugang, HE Liang, GONG Lei, et al. Study on properties of epoxy asphalt based on molecular dynamics simulation[J]. Highways & Automotive Applications, 2024, 40(6): 51-55.

基于分子动力学模拟的环氧沥青性能研究*

韩育刚¹, 贺良¹, 龚磊¹, 杨礼明²

(1.广西上横高速公路有限公司, 广西南宁 530029; 2.广西交通设计集团有限公司, 广西南宁 530029)

摘要: 环氧沥青是一种优异的聚合物改性沥青材料, 环氧树脂质量分数对环氧沥青的性能有较大影响。文中基于分子动力学模拟, 从分子角度分析环氧树脂质量分数对环氧沥青性能的影响。结果表明, 环氧树脂质量分数与环氧沥青的玻璃化转变温度呈正相关关系; 随着环氧树脂质量分数的增加, 环氧沥青的自由体积增大, 环氧沥青分子链的约束增大, 环氧沥青的弹性模量、体积模量和剪切模量增大, 但柔韧性降低。

关键词: 公路; 环氧沥青(EA); 分子动力学(MD); 自由体积; 相互作用能

中图分类号: U416.217

文献标志码: A

文章编号: 1671-2668(2024)06-0051-05

环氧沥青(EA)由沥青、环氧树脂和固化剂按比例制备而成, 环氧树脂与固化剂发生交联反应后形成三维交联网络, 将沥青包覆在交联网络中^[1-3]。环氧沥青的交联结构改变了沥青的热塑性, 赋予其热固特性, 使其具有高强度、高刚度、高温稳定性、优异的抗疲劳性能和良好的耐腐蚀性能。近年来, 环氧沥青被广泛用于钢桥面铺装, 先后在南京长江二桥、南通苏通大桥及广州黄埔大桥等钢桥面得到成功应用^[4-5]。

分子动力学(MD)模拟是基于原子尺度上确定的分子结构进行材料设计和性能预测的方法, 用于计算沥青和聚合物改性沥青的性能, 包括热力学性质、氧化老化性能、自修复性能和与骨料的黏附性^[6]。李池璇采用分子模拟构建 SBS/基质沥青界面模型, 并量化 SBS 改性剂与沥青的相容程度及 SBS 改性剂与集料的吸附程度, 从分子角度揭示了 SBS 改性剂与基质沥青的相容性机理及对沥青黏附性的影响^[7]。袁燕等基于分子动力学模拟分析阳离子对十二烷基硫酸钠阴离子乳化沥青稳定性的影响, 通过比较加入不同阳离子后沥青乳液的相对质量分数分布、乳化剂分子倾角和各界面相之间的相互作用能, 从多角度分析了乳化沥青体系的稳定性^[8]。叶群山等基于分子动力学分别建立干燥和潮湿工况下生物油再生沥青-弱碱性集料界面模型, 分析了沥青组分在集料表面的空间分布, 并计算了界

面处的相互作用能^[9]。刘福军等采用分子动力学模拟方法对月桂酸分子和聚乙二醇的分子进行模拟运算, 并通过试验对模拟结果进行验证, 结果表明, 聚乙二醇在分子密度、内聚能密度、溶解度参数、导热率等指标上均优于月桂酸, 更适合用于沥青路面相变材料^[10]。Li M.Y.等使用二元酸和酸酐复合的固化剂制备环氧沥青, 分析固化剂配比对环氧沥青性能的影响, 结果表明, 控制固化剂配比有利于提高环氧沥青的低温韧性, 酸酐固化剂的加入会破坏沥青质的聚集, 有利于节约环氧树脂用量^[11]。Liu Q.等结合试验和分子模拟分析冷拌环氧沥青中环氧树脂和沥青之间的界面相互作用, 结果表明, 沥青与环氧树脂的结合受氢键和范德华力的影响, 两相之间的距离与反应程度呈正相关关系^[12]。

在环氧沥青结构形成过程中, 环氧树脂和固化剂之间发生交联反应, 通过固化剂连接环氧树脂单体形成聚合物, 对环氧沥青的性能起到重要作用, 环氧树脂质量分数对环氧沥青性能有较大影响。本文从分子尺度角度, 采用分子动力学模拟方法探究不同环氧树脂质量分数对环氧沥青性能的影响。

1 模型建立与计算方法

1.1 模型选择

沥青作为一种有机物, 含有大量碳、氢及少量

* 基金项目: 交通运输行业重点项目(2022-MS4-108); 广西重点研发计划项目(2023AB14047)

硫、氮和氧等元素,根据组成成分的不同,沥青分为饱和分、芳香分、沥青质和胶质 4 个组分。Li D. D. 等提出的 AAA-1 模型与真实的沥青体系高度一致^[13],故采用 AAA-1 型沥青分子模型进行模拟研究,各组分分子数量见表 1,各组分分子模型见图 1。

表 1 沥青模型中各组分分子数量

组分	分子名称	数量	分子式	比例/%
饱和分	Suqalane	4	C ₃₀ H ₆₂	11.113
	Hopane	4	C ₃₅ H ₆	
芳香分	Perhydrophe-nanthrene-naphthene	11	C ₃₅ H ₄₄	31.903
	Dioctyl-cyclohexane-naphthene	13	C ₃₀ H ₄₆	
	Quinolinhopane	4	C ₄₀ H ₅₉ N	
胶质	Thioisorenieratane	4	C ₄₀ H ₆₀ S	39.735
	Benzobisbenzothiophene	15	C ₁₈ H ₁₀ S ₂	
	Pyridinohopane	4	C ₃₆ H ₅₇ N	
	Trimethylbenzene	5	C ₂₉ H ₅₀ O	
	Phenol	3	C ₄₂ H ₅₄ O	
沥青质	Pyrrrole	2	C ₆₆ H ₈₁ N	17.249
	Thiophene	3	C ₅₁ H ₆₂ S	

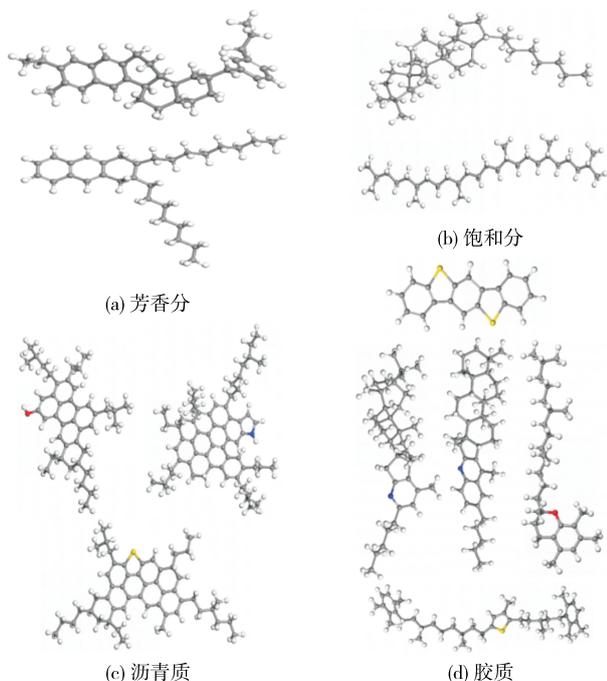


图 1 沥青各组分的分子模型

环氧树脂模型采用双酚 A 型环氧树脂,固化剂

采用甲基四氢苯酐,图 2 为环氧树脂与固化剂的分子模型。

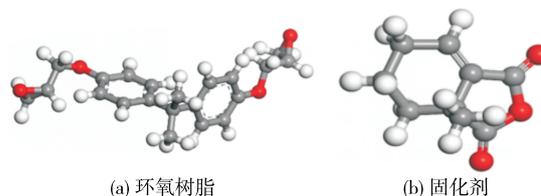


图 2 结构优化后的分子模型

1.2 环氧沥青交联模型构建

分子动力学模拟在 Materials Studio 2020 软件中进行。先根据沥青、环氧树脂、固化剂的分子结构式在软件中绘制其分子模型,并对分子模型进行结构优化;然后通过 AC 模块构建环氧沥青聚合物的无定形分子模型,初始密度设置为 0.3 g/cm³,为分子链运动提供足够的空间,并使用 Smart Minimizer 方法优化模型结构,从中选择最低能量构象进行 MD 模拟;最后在 298 K 温度下进行 2 000 ps 恒温定容(NVT)以消除系统的内应力,进行 2 000 ps 恒温恒压(NPT)以获得具有合理密度的非交联的无定型分子模型。在 MD 模拟过程中,分别采用 Andersen 和 Berendsen 方法控制环氧沥青体系的温度和压力,分别采用 Atom 和 Ewald 方法计算范德华和静电相互作用,整个分子动力学计算都使用 COMPASS II 力场。

环氧沥青是由环氧树脂与固化剂反应形成的交联网络结构,需模拟环氧树脂与固化剂的交联过程。根据环氧树脂与酸酐固化剂的反应原理,通过 Perl 语言编制环氧树脂与固化剂交联程序,设定交联分子的初始截断半径为 3.5 Å,以 0.5 Å 为步长,直至达到最大截断半径 12 Å,整个过程中反应温度设为 400 K,最终得到交联的环氧沥青分子模型。对交联模型进行几何优化和分子动力学模拟,释放反应过程中产生的内应力,使反应模型达到平衡状态,获得稳定的构型,图 3 为最终模型。不同环氧树脂质量分数的环氧沥青记为 x%-EA。

2 结果分析

2.1 溶解度参数

内聚能量密度(CED)为蒸发过程中单位体积凝聚物克服分子间作用力所需能量,可反映分子间作用强度,计算公式如下:

$$D_{CED} = \frac{E_{coh}}{V} \quad (1)$$

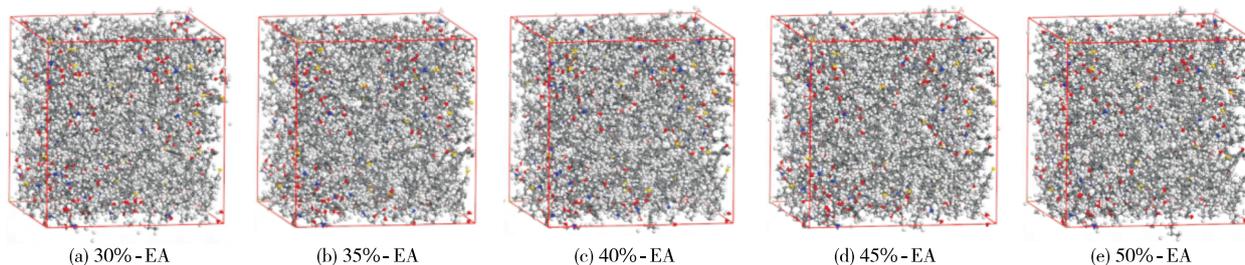


图 3 不同环氧树脂质量分数下环氧沥青的交联模型

式中: D_{CED} 为内聚能密度; E_{coh} 为内聚力; V 为系统体积。

溶解度参数是内聚能密度的平方根,用于评估两种材料之间的相容性,两者的溶解度参数差异越

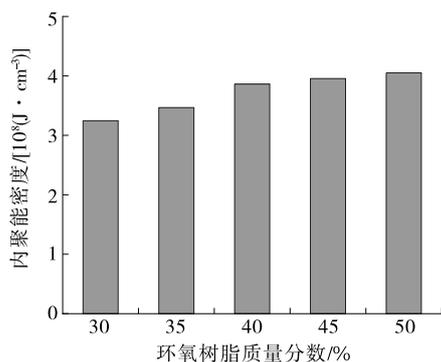
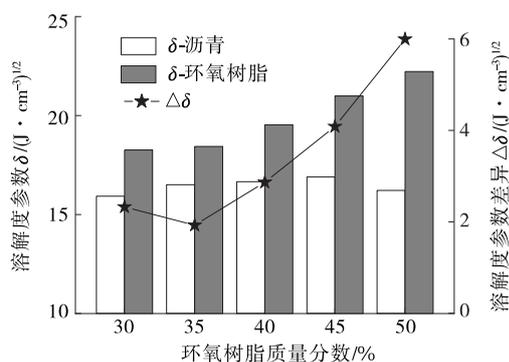


图 4 不同环氧质量分数下环氧沥青的内聚能密度和溶解度参数

小,其相容性越好^[14]。通过比较不同环氧树脂质量分数下环氧沥青中沥青和环氧树脂的溶解度参数差异来评估环氧沥青的相容性,结果见图 4。

从图 4 可看出:随着环氧树脂质量分数的增加,



环氧沥青的内聚能密度增大,说明环氧树脂的加入能增强环氧沥青中分子间的相互作用力,使其更致密和坚固;随环氧树脂质量分数的增加,环氧沥青与基质沥青的溶解度参数差异增大,表明过多的环氧树脂聚集体会导致环氧沥青分子之间亲疏性发生变化,使沥青分子难以与环氧树脂分子相互作用,环氧树脂质量分数过大会破坏环氧树脂与沥青之间的相容性,影响环氧沥青的性能。

2.2 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度是材料的一个重要热力学性质参数。通过计算不同环氧树脂质量分数下环氧沥青模型在不同温度下的密度变化,确定环氧沥青的玻璃化转变温度。在 600~300 K 温度区间对交联后环氧沥青模型进行降温模拟,温度间隔为 10 K,压强为 1.01×10^5 Pa,每种温度下进行 50 ps 动力学模拟,记录降温过程中环氧沥青温度、体积、密度等数据并绘制温度-密度关系曲线(见图 5),拟合两条直线,其交点所对应的温度即为玻璃化转变温度^[14-15]。模拟结果见图 6。

从图 6 可以看出:随着环氧树脂质量分数的增大,环氧沥青的玻璃化转变温度提高,两者呈正相关

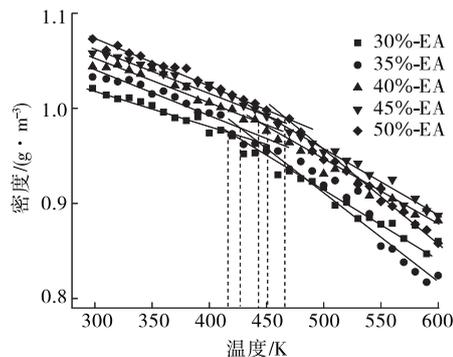


图 5 不同环氧树脂质量分数下环氧沥青的温度-密度关系

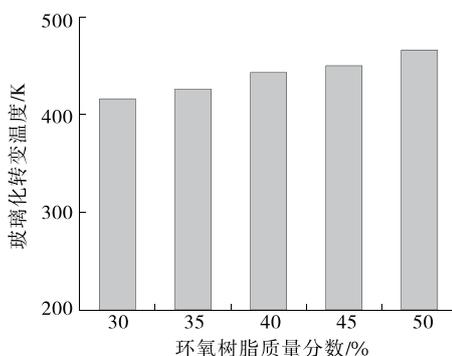


图 6 不同环氧树脂质量分数下环氧沥青的玻璃化转变温度

关系。这是因为增大环氧树脂和固化剂的质量分数,能通过交联反应增强环氧沥青模型中分子间作用力和交联结构,使分子堆积更紧密,环氧沥青的玻璃化转变温度提高。更高的玻璃化转变温度可改善环氧沥青的机械性能,但过高的环氧树脂质量分数会限制玻璃化转变温度的提高,使环氧沥青结构过于紧密,柔韧性降低。因此,保持适当的环氧树脂质量分数对于获得环氧沥青的最佳机械性能至关重要。

2.3 自由体积

环氧沥青交联结构的自由体积与其性能存在一定关联性。交联结构由橡胶态转变为玻璃态时,交联结构的自由体积减小,会阻碍体系内分子链段的运动,且较小的自由体积会抑制小分子链段在交联结构中扩散^[16-17],自由体积大小影响环氧沥青的力学性能。测量不同环氧树脂质量分数下环氧沥青的自由体积,结果见表 2,图 7 为 30%-EA 环氧沥青模型的自由体积示意图。

表 2 不同环氧树脂质量分数下环氧沥青模型的自由体积

模型	占有体积/ \AA^3	自由体积/ \AA^3	自由体积分数/%
30%-EA	19 870.52	5 332.51	21.16
35%-EA	20 650.42	5 596.32	21.33
40%-EA	21 804.56	5 979.25	21.53
45%-EA	22 632.96	6 463.41	22.21
50%-EA	23 687.41	6 832.97	22.38

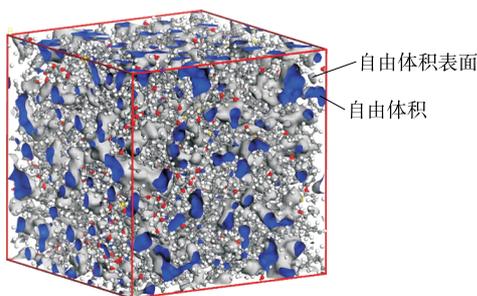


图 7 30%-EA 环氧沥青模型的自由体积示意图

从表 2 可以看出:随着环氧树脂质量分数的增加,环氧沥青的自由体积、自由体积分数增大,环氧树脂质量分数为 50% 时,环氧沥青的自由体积最大,为 $6\ 832.97\ \text{\AA}^3$,自由体积分数为 22.38%。环氧树脂单体和固化剂分子交联键的形成能促进环氧沥青交联模型的紧密堆积,随着环氧树脂质量分数的增大,分子间连接更紧密,堆砌能力增强,3D 网状结构对分子紧密堆砌的限制起主导作用,从而使环氧树脂体系的自由体积增大。

2.4 均方位移

均方位移(MSD)定义为分子在系统中的运动,而不是固定在固定的位置,可用来描述颗粒在系统中的运动能力,对从微观角度分析环氧沥青的结构和性能起到一定作用。计算公式如下:

$$D_{\text{MSD}} = \frac{1}{3n} \sum_{i=0}^{n-1} [|\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(0)|^2]$$

式中: D_{MSD} 为均方位移; n 为系统中原子总数; $\vec{R}_i(0)$ 、 $\vec{R}_i(t)$ 分别为系统中原子 i 在初始时间和经过时间 t 后的位移矢量。

为研究不同环氧树脂质量分数下环氧沥青模型中链段的迁移率,计算 300 ps 内 NVT 系统中不同环氧树脂质量分数下环氧沥青模型的均方位移,结果见图 8。

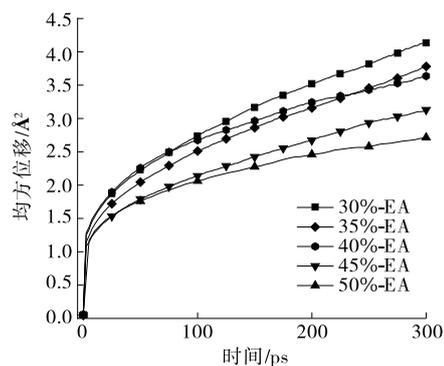


图 8 不同环氧树脂质量分数下环氧沥青的均方位移

均方位移曲线的斜率表示分子的迁移率,较大的斜率代表更强的链迁移率。从图 8 可以看出:均方位移曲线的斜率随着环氧树脂质量分数的增加而减小。这是因为环氧树脂质量分数较小时,环氧树脂交联结构只占环氧沥青的小部分,大部分为沥青相,环氧相不能完全覆盖沥青相,沥青相仍具有较强的分子移动性;随着环氧树脂质量分数的增加,更多的聚合物链段发生交联反应,环氧沥青体系的交联密度增大,结合效果增强,沥青和环氧树脂分子链的约束也增大,分子链在系统内的流动性降低。环氧树脂质量分数增加,环氧沥青中分子迁移率减小,环氧沥青的强度增大,柔韧性降低。

2.5 力学性能

采用静态力学方法预测不同环氧质量分数环氧沥青的力学性能。假定环氧沥青模型的初始系统已达到机械平衡状态,在其弹性极限内对模型施加一个微小应变,通过结构优化模块重新优化结构和能量,然后在模型的不同方向加载同样大小应变。重

复数次以上过程,计算施加应变后发生微小形变模型的内应力和应变,得到环氧沥青的刚度矩阵和Lame常数 λ 、 μ ,通过刚度矩阵计算得到环氧沥青模型的弹性模量、剪切模量及体积模量等力学性能参数。不同环氧树脂质量分数下环氧沥青模型的体积模量、弹性模量和剪切模量见图9。

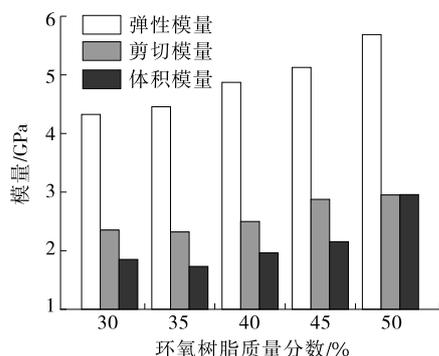


图9 不同环氧树脂质量分数下环氧沥青的力学性能

从图9可以看出:随着环氧树脂质量分数的增加,环氧沥青交联模型的弹性模量、体积模量和剪切模量增大,环氧沥青的力学性能提高。这是因为增大环氧树脂和固化剂质量分数,环氧沥青体系中交联结构增强,堆积密度增大,分子间紧密相连,环氧沥青的力学性能提高。

3 结论

(1) 环氧树脂质量分数与环氧沥青的玻璃化转变温度呈正相关关系,更高的玻璃化转变温度可改善环氧沥青的机械性能,但过高的环氧树脂质量分数会限制玻璃化转变温度的增加,降低环氧沥青的柔韧性。

(2) 环氧树脂单体和固化剂分子交联键的形成能促进环氧沥青交联模型的紧密堆积,随着环氧树脂质量分数的增大,环氧沥青的自由体积增大,沥青和环氧树脂分子链的约束也增大,分子链在系统内的流动性降低,环氧沥青的强度提高。

(3) 随着环氧树脂质量分数的增加,环氧沥青交联模型的弹性模量、体积模量和剪切模量增大,提高环氧树脂质量分数可改善环氧沥青的力学性能,但环氧树脂质量分数过大会降低环氧沥青的柔韧性。

参考文献:

[1] 李黎明,黄红明,曾国东,等.集料强度对环氧沥青混合料疲劳性能的影响[J].公路与汽运,2022(6):118-121.

[2] 徐佳欢.桥面铺装环氧沥青混合料路用性能试验研究[J].公路与汽运,2021(3):123-126.

[3] 喻杰,李九苏,姜舜君,等.反应型彩色环氧冷拌沥青混合料制备及性能研究[J].公路与汽运,2021(5):53-58.

[4] 贺求生.钢-UHPC组合桥面铺装用聚氨酯/环氧树脂改性沥青的性能研究[D].长沙:湖南大学,2021.

[5] 彭政玮.环氧树脂沥青在双塔不对称斜拉桥钢箱梁桥面铺装中的应用研究[D].桂林:桂林电子科技大学,2021.

[6] YAO H, LIU J F, XU M, et al. Discussion on molecular dynamics (MD) simulations of the asphalt materials[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 299: 102565.

[7] 李池璇.基于分子动力学的改性剂与沥青相容性及改性沥青黏附性研究[D].南京:南京林业大学,2021.

[8] 袁燕,陈宏宇,王叶飞,等.阳离子对乳化沥青稳定性影响的分子模拟[J].建筑材料学报,2023,26(10):1137-1142.

[9] 叶群山,羊治宇,周剑波.生物油再生沥青-集料界面分子模拟研究[J].交通科学与工程,2023,39(4):39-46.

[10] 刘福军,田鑫,梁美琛,等.基于分子动力学模拟的路用相变材料选择[J].中外公路,2023,43(2):195-201.

[11] LI M Y, MIN Z H, WANG Q C, et al. Influence of curing agent ratio, asphalt content and crosslinking degree on the compatibility and component distribution of epoxy asphalt in compound curing agent system[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2022, 24(2): 1-17.

[12] LIU Q, DING G Y, ZHANG Z Y, et al. Investigation on bitumen-epoxy interface in cold mixed epoxy bitumen using experimental observation and molecular dynamics simulation [J]. Construction and Building Materials, 2021, 303: 124490.1-124490.11.

[13] LI D D, GREENFIELD M L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations[J]. Fuel, 2014, 115: 347-356.

[14] 苏玥.基于分子模拟技术的沥青微观结构与黏度预测研究[D].重庆:重庆交通大学,2021.

[15] 冯雷.沥青质聚集、沥青-氧化物界面及OvPOSS对沥青材料性能改善分子动力学模拟研究[D].西安:长安大学,2022.

[16] 林怡婧.再生沥青中新旧沥青混溶过程的微观分析研究[D].南京:东南大学,2019.

[17] 王振军,阎凤凤,张含笑,等.乳化沥青与RAP再生界面融合特征研究进展[J].材料导报,2023,37(7):61-70.