

文章编号:1007-9629(2024)09-0796-10

热解炭黑与沥青相容性的分子动力学模拟

邓覃浩¹, 李闯民^{1,2,*}, 艾毅¹, 甘有为¹, 伍漳麟¹

(1.长沙理工大学 交通运输工程学院,湖南 长沙 410114; 2.长沙理工大学 交通运输部道路结构与材料交通行业重点实验室(长沙),湖南 长沙 410114)

摘要:为了探索废轮胎热解炭黑(PCB)与沥青的相容特性,选取PCB外层灰分的主要组分SiO₂和ZnO作为其代表,以含缺陷的石墨烯层(D-Graphene)作为炭黑表层,使用Materials Studio软件构建沥青与这些组分的界面模型.通过分子动力学研究发现:ZnO与沥青的黏附能密度最高,其次为D-Graphene, SiO₂最低;D-Graphene/沥青界面的沥青分子活性极高,显示出最大的均方位移和扩散系数;ZnO对沥青各组分均表现出较强的吸附性,而SiO₂与D-Graphene对沥青不同组分的吸附表现出选择性.基于模拟结果可推测,提高PCB与沥青黏附性的关键在于尽可能消除PCB中的酸性矿物灰分,并暴露其表层活性点.

关键词:改性沥青;热解炭黑;分子动力学;界面模型;相容性

中图分类号:U414

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.09.004

Molecular Dynamics Simulation of Compatibility between Pyrolysis Carbon Black and Asphalt

DENG Qin hao¹, LI Chuangmin^{1,2,*}, AI Yi¹, GAN Youwei¹, WU Zhanglin¹

(1. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2. Key Laboratory of Road Structure and Material of Ministry of Transport (Changsha), Changsha University of Science & Technology, Changsha, 410114, China)

Abstract: To investigate the adhesive properties between pyrolysis carbon black (PCB) derived from waste tires and asphalt, select SiO₂ and ZnO, the main components of the outer layer ash of PCB, as their representatives, defective graphene layers (D-Graphene) were employed as the top layer for the carbon black, using Materials Studio software, interface models between asphalt and these components were constructed. Molecular dynamics (MD) studies revealed: the adhesive energy density between ZnO and asphalt was the highest, followed by D-Graphene, with SiO₂ showing the least adhesive energy; asphalt molecules at the D-Graphene interface demonstrated high activity, as evidenced by their substantial mean square displacement and diffusion coefficient values; ZnO exhibits strong adsorption properties for all components of asphalt, while SiO₂ and D-Graphene exhibit selectivity in adsorbing different components of asphalt. Based on the simulation results, it can be inferred that, enhancing the adhesion between PCB and asphalt hinges on minimizing the presence of acidic mineral ash and unveiling the active sites on the PCB surface.

Key words: modified asphalt; pyrolysis carbon black; molecular dynamics; interface model; adhesive property

收稿日期:2023-11-10;修订日期:2023-12-10

基金项目:江西省交通运输厅科技项目(2023H0025);湖南省教育厅科学研究项目(22B0984)

第一作者:邓覃浩(2000—),男,湖北宜昌人,长沙理工大学硕士生.E-mail:21201060170@stu.csust.edu.cn

通讯作者:李闯民(1965—),男,湖南宁乡人,长沙理工大学教授,博士生导师,博士.E-mail:lichuangmin@csust.edu.cn

针对传统沥青路面容易发生病害、使用寿命短的工程难题,越来越多的研究指向于新型道路建设材料.其中针对热解炭黑(PCB)改性沥青及混合料研究体系的完善将会为抗车辙路面的发展指明一条切实可行的新路线.

PCB是废旧轮胎热解后的主要产物之一,约占35%.热解法的大力推广有利于缓解废旧轮胎堆积所带来的严重污染问题.然而PCB品质低,难以得到有效利用.1962年,Alliotti^[1]首次提出将炭黑类材料用于沥青中,以提高沥青路面的高温性能.此后的60 a内,众多学者对PCB改性沥青及混合料的使用性能进行了更加全面且深入的研究.其中,Park等^[2]通过马歇尔试验证明了PCB对混合料稳定度与抗变形能力的突出贡献.Lee等^[3]则对PCB改性沥青的流变性能进行了全面测试,并强调了其优异的高温抗车辙性能.李闯民等^[4-5]确定了PCB改性沥青及混合料的最优制备参数,并铺设了国内首条PCB改性沥青道路,但同时也指出了PCB改性沥青存在的相容性问题.这些研究为PCB改性沥青优异的高温抗车辙性能提供了丰富的事实依据以及大量的支撑数据.然而PCB与沥青的相容性不足,限制了PCB改性沥青的推广应用.此外,现有研究大多从宏观角度对PCB改性沥青的性能进行评价,缺乏可靠的微观机理分析,这也是导致PCB与沥青相容性问题迟迟得不到有效解决的重要原因.分子动力学(MD)是一种

基于牛顿力学的分子模拟方法,被广泛地应用于化学、生物与材料等领域.由于其准确性、便捷性与经济性,近年也常被用作沥青类有机胶凝材料的性能评价与机理研究手段.

PCB是一种无定形碳材料,其表面附着有各种缺陷官能团以及矿质灰分,其结构复杂,难以用单一的分子模型进行合理模拟.为解决该问题,在本研究中构建了PCB特征组分/沥青界面模型,分析其黏附作用、扩散行为等,并采用聚合物改性离析试验对模拟结论进行验证.本研究可为提高PCB在沥青及混合料中的相容性与分散性提供理论指导,有助于PCB改性沥青的推广应用.

1 模拟方法

1.1 基质沥青模型构建

沥青是一种成分复杂的有机胶凝材料,几乎不可能对其中的所有成分进行完全建模.本研究采用四组分十二分子作为沥青的代表分子,并根据Li等^[6]的建议方案,采用战略公路研究计划(SHRP)中AAA-1沥青的各组分比例建立了沥青分子模型.本研究中的分子模型构建、模型优化及分子动力学模拟均采用Materials Studio 8.0(MS)软件完成.力场类型选择COMPASS II,该力场适合于各类有机、无机分子的力学模拟^[7].具体的沥青分子构建步骤参考文献[8],沥青模型中各组分参数如表1所示.

表 1 沥青模型参数
Table 1 Asphalt model parameters

Asphalt component	Proportion of components/%	Molecule	Molecular formula	Number of atom	Molecular weight	Number of molecule
Saturate	10.7	Squalane	C ₃₀ H ₆₂	92	422.8	4
		Hopane	C ₃₅ H ₆₂	97	482.9	4
Naphthene aromatic	38.1	Perhydrophenanthrene-naphthalene	C ₃₅ H ₄₄	79	464.7	11
		Diocetyl-cyclohexane-naphthalene	C ₃₀ H ₄₆	76	406.7	13
Polar aromatic	30.6	Thio-isorenieratane	C ₄₀ H ₆₀ S	101	573.0	4
		Quinolinhopane	C ₄₀ H ₅₉ N	100	553.9	4
		Benzobisbenzothiophene	C ₁₈ H ₁₀ S ₂	30	290.4	15
		Pyridinohopane	C ₃₆ H ₅₇ N	94	503.9	4
		Trimethylbenzene-oxane	C ₂₉ H ₅₀ O	80	414.7	5
Asphaltene	16.5	Phenol	C ₄₂ H ₅₄ O	97	574.9	3
		Pyrrole	C ₆₆ H ₈₁ N	148	888.4	2
		Thiophene	C ₅₁ H ₆₂ S	114	707.1	3

1.2 PCB模型构建

此前的研究^[9]已经采用激光粒度仪对PCB的粒径进行了测定,PCB聚集体粒径分布在181~364 nm,属于介观尺度,若根据真实尺寸建立完整PCB颗粒模型会导致MD的计算量巨大.更好的选

择是建立PCB/沥青界面模型,分析其界面相互作用.

PCB颗粒具有经典的核壳结构,具体来说是由炭黑“核”与矿质灰分“壳”两部分构成.在PCB改性沥青中,炭黑的表面石墨烯层以及PCB外层的

灰分会与沥青直接接触,因此可以根据其组成建立PCB表面的特征模型,并分析其与沥青之间的相互作用.PCB外层灰分中含量最高的元素有氧、锌、硅等^[9],其主要以 ZnO 与 SiO_2 的形式存在,分别占灰分含量的31%与26%^[10].此外由于PCB在生产过程中会经历一系列物理化学变化,会向炭黑表面

的石墨烯引入大量含氧官能团等结构缺陷.基于以上研究基础,选择 SiO_2 与 ZnO 作为PCB灰分的代表成分,选择含缺陷的石墨烯(D-Graphene)作为炭黑表层的代表结构,并在MS中构建这3种结构的界面模型.图1展示了3种组分的模型构建步骤.

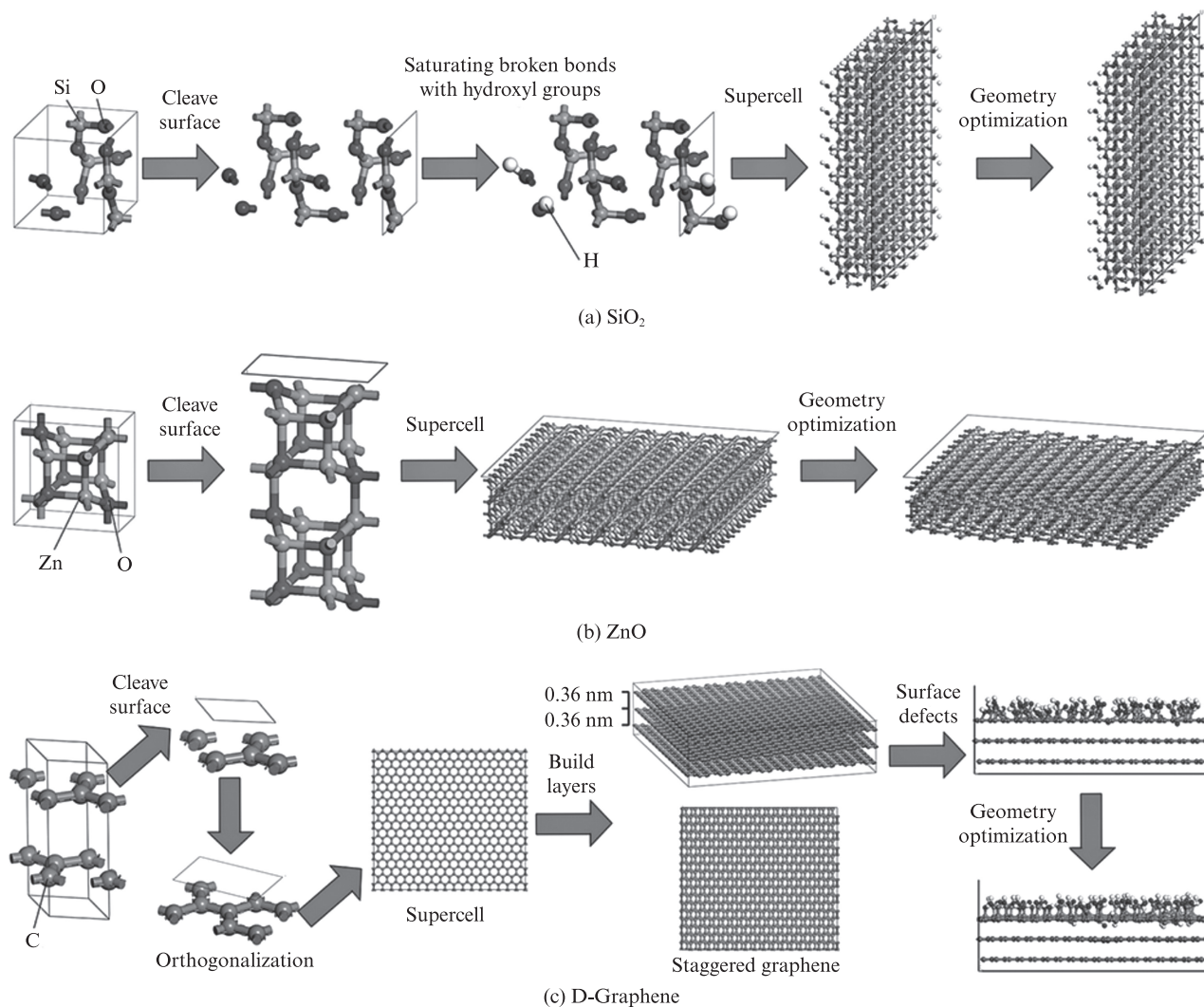


图1 PCB表面模型构建

Fig. 1 Construction of PCB surface modes

其中,D-Graphene顶层缺陷中含量最多的官能团是羟基和羧基,参照文献[11]的研究结果,所添加的羟基与羧基的数量比约为3:7.此外研究^[12]指出炭黑表面还存在少量羰基、苯醌与醚键.参考文献[13-14]添加了Stone-Wales缺陷,从而向模型中引入五元环与七元环.参考文献[15]向模型中添加了部分空位缺陷.为了简化分析,在本研究中仅考虑含各类结构缺陷的D-Graphene整体与沥青的相互作用,而不考虑不同缺陷类型对相互作用的贡献度.D-Graphene顶层缺陷如图2所示.

1.3 PCB/沥青界面模型构建

利用MS建立PCB特征组分与沥青之间的界面模型.为了消除Z轴方向周期性对MD结果的影响,防止沥青分子与顶部的周期模型产生交互作用,在沥青层之上设置了厚度为5 nm的真空层.将构筑完成的界面模型进行200 ps的NVT模拟,进行下一步分析.

1.4 界面行为评价指标

1.4.1 黏附能与黏附能密度

黏附能与相互作用能是评价不同材料之间相互

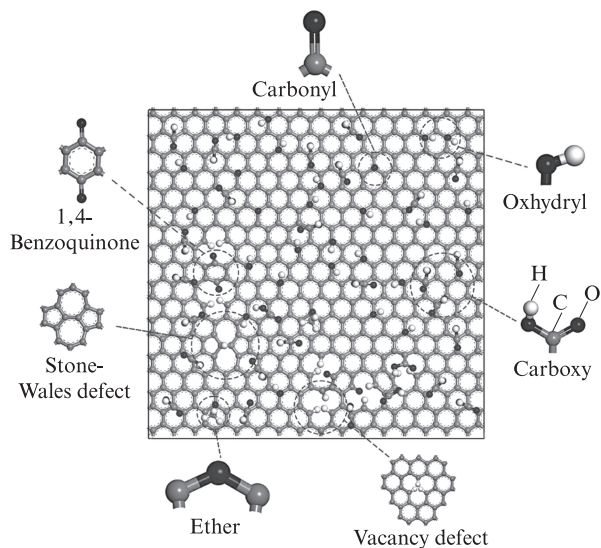


图2 D-Graphene顶层细节

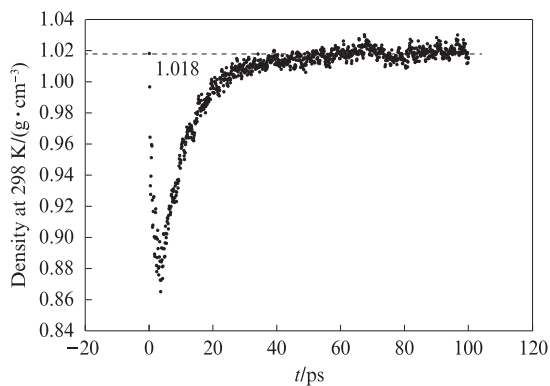
Fig. 2 D-Graphene top layer details

作用强弱的常用参数.其中黏附能指在真空中将界面分离成两个独立表面所需要的能量,而相互作用能指两个表面相互粘结所需要的能量,两者互为相反数^[16].沥青是温度敏感型材料,在不同工作温度下可能表现出完全不同的黏附特性,因此在本研究中选择 298 K (25 °C) 表征常温环境下的材料界面行为.此外现有研究^[4, 17]表明 PCB 改性沥青混合物在 443 K (170 °C) 时使用性能较好,因此选择 443 K 作为模拟温度,以表征拌和过程中的材料界面行为.

1.4.2 均方位移与扩散系数

在 MD 模拟过程中,模型中的分子会不断运动,从而寻找到体系能量最低的稳定态.可通过均方位移 (MSD) 曲线以及扩散系数评价沥青中各组分分子在界面上的运动规律与扩散特性. $S_{\text{MSD}}(t)$ 表示模拟过程中分子在时间 t 内的平均运动距离,可通过式 (1) 计算得到,

$$S_{\text{MSD}}(t) = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (1)$$



(a) Density

式中: $r_i(t)$ 表示时间为 t 时粒子 i 的位移; $r_i(0)$ 表示粒子 i 的初始位移,即 $t=0$ 时的位移; $\langle \rangle$ 表示集合内所有粒子的平均.

MSD 曲线的中间部分一般呈现线性规律,因此可以根据其斜率判断粒子的流动性.粒子扩散系数 D 在数值上等于 MSD 曲线斜率 k 的 $1/6$ ^[16].通过式 (2) 可计算得到粒子的 D 值.

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

式中: N 表示系统中粒子总数.

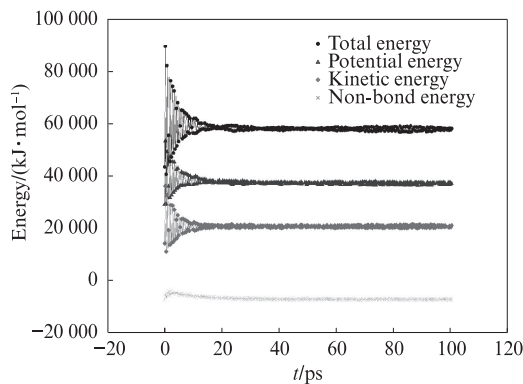
1.4.3 相对浓度分布

通过相对浓度分析可以表征沥青中各组分分子沿垂直方向的浓度分布规律.由于沥青中各组分的极性和官能团均不同,与不同界面之间的亲和力也有所区别.因此通过相对浓度分布曲线可以推测界面对沥青组分的选择性吸附规律.

2 结果与分析

2.1 模型验证

由于沥青模型内组分复杂,原子数量庞大,因此需要验证沥青模型的合理性.验证依据通常为密度与玻璃化转变温度 (T_g) 两个指标.首先对沥青模型在 298 K 条件下进行 100 ps 的等温等压系综 (NPT) 模拟,该过程中沥青体系的密度与能量变化如图 3 所示.图 3(a) 显示沥青体系的密度在 40 ps 后趋于稳定,保持在 $1.018 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 上下.文献 [18-19] 给出了 MD 模拟中沥青模型在 298 K 下的通常密度范围为 $1.01 \sim 1.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,因此可以认为本研究所建立的沥青模型能很好地模拟沥青的真实物理状态.图 3(b) 展示了模拟过程中沥青体系的能量变化,可见在 20 ps 后沥青体系的总能量、势能、动能和非键能均趋于稳定,表明 100 ps 的模拟时间是合适的.



(b) Energy

图3 沥青 NPT 模拟结果

Fig. 3 Asphalt NPT simulation results

沥青是一种温度敏感性材料,在低温条件下沥青分子链冻结,沥青由黏弹态转变为玻璃态.造成该转变的临界温度被称为玻璃化转变温度(T_g),同时 T_g 也可作为判断MD中沥青模型合理性的重要依据.将本研究中沥青模型的温度提高至458 K,并在该温度下进行200 ps时长的NPT模拟,输出稳定态沥青模型的密度,取密度的倒数作为沥青的比体积.之后将温度依次下调25 K,重复模拟,直至98 K.分别对248 K之前与之后的数据点进行线性拟合,其交点即为 T_g .You等^[20]的研究表明,通过差示扫描量热法(DSC)测得的沥青 T_g 与MD方法模拟测得的 T_g 具有较强的一致性.因此可采用DSC方法对沥青的 T_g 进行验证.选取了一种与

AAA-1沥青组分类似的基质沥青进行DSC测试,其4组分含量比 $m(\text{饱和烃}):m(\text{环烷芳香烃}):m(\text{极性芳香烃}):m(\text{沥青质})=11.6:41.5:28.4:18.5$.图4(a)显示MD模拟得到的沥青 T_g 为250.44 K(-22.71°C).图4(b)显示基质沥青的DSC曲线在 $-50.17\sim 7.44^\circ\text{C}$ 范围内发生了基线偏移,依据ASTM E1356 *Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry*将偏移过程的中点温度作为 T_g ,因此该沥青样品的 T_g 实测值为 -20.87°C (252.28 K).通过MD与DSC方法测得的沥青 T_g 偏差在5%以内,因此MD所构建的沥青模型与实际沥青的性能相近.

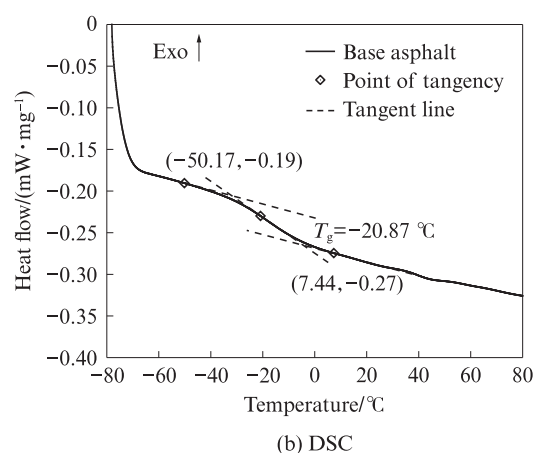
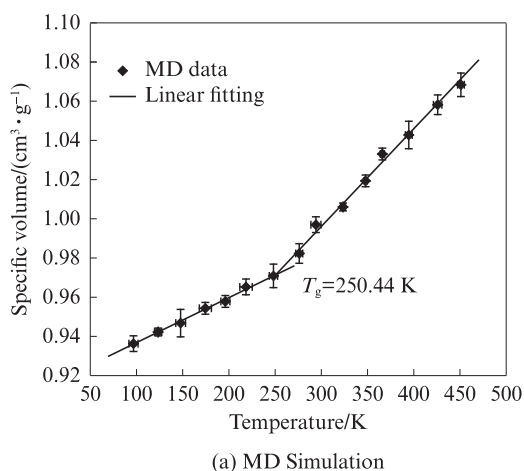


图4 沥青玻璃化转变温度

Fig. 4 Glass transition temperature of asphalt;

2.2 界面相互作用

表2展示了PCB特征组分与沥青的相互作用能参数,其中A代表PCB特征组分,B代表沥青,A/B代表其界面, E_{adh} 为黏附能, E_{int} 为相互作用能, E_A 为系统A的势能, E_B 为系统B的势能, $E_{A/B}$ 为A/B界面系统的总势能, E_p 为界面黏附能密度,为黏附能与界面面积之比.由表2可知:在298 K条件下, SiO_2 /沥青界面的黏附能密度在3种界面中最低;D-Graphene/沥青界面与ZnO/沥青界面的黏附能分别为 SiO_2 /沥青界面的1.8与2.8倍,表明ZnO的存在对黏附性能有

正向作用,但 SiO_2 会在一定程度上降低沥青与PCB的黏附性. SiO_2 属于酸性矿物,与同为酸性材料的沥青黏附性较差.而ZnO属于偏碱性的两性氧化物,D-Graphene表面富含有机官能团,两者与沥青的相容性较好.随着温度升高至443 K,3个界面的黏附能密度均降低,但降低幅度较小.其中 SiO_2 与D-Graphene界面的黏附能密度降幅分别为3.93%与4.40%,而ZnO界面的黏附能密度降幅达到10.18%.可见提高PCB与沥青之间黏附特性的关键在于除去灰分中存在的酸性氧化物,可选择性保留ZnO或其

表2 PCB特征组分/沥青界面相互作用能参数

Table 2 Interface interaction energy parameters of PCB characteristic component/asphalt

Component	Temperature/K	$E_{A/B}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_A/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_B/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{int}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{adh}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_p/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
SiO_2	298	-230 090.71	-265 692.08	36 592.68	-991.32	991.32	115.21
	443	-215 808.34	-262 188.77	47 332.76	-952.32	952.32	110.67
ZnO	298	-2 733 255.66	-2 768 906.81	38 475.02	-2 823.87	2 823.87	328.18
	443	-2 690 881.32	-2 738 147.17	49 802.40	-2 536.51	2 536.51	294.78
D-Graphene	298	354 046.23	317 161.93	38 658.70	-1 774.39	1 774.39	206.21
	443	368 953.61	320 458.25	50 191.81	-1 696.40	1 696.40	197.15

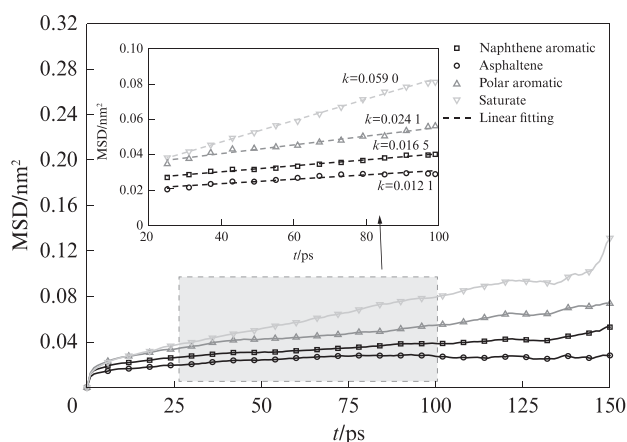
他碱性氧化物,同时暴露炭黑表面的活性点。

2.3 界面扩散特性

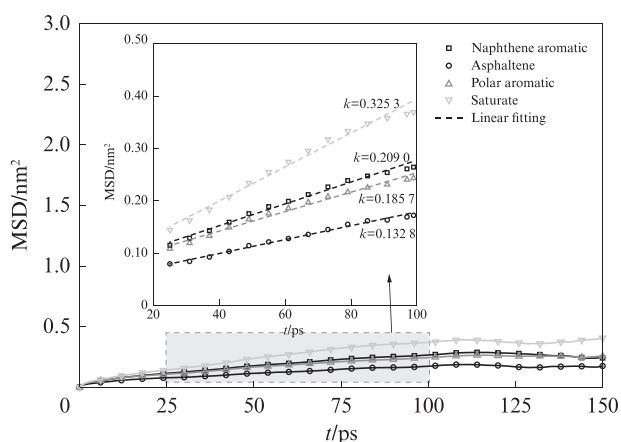
图5(a)~(f)展示了沥青中各组分分子的MSD曲线。在298 K条件下,对于ZnO与D-Graphene模型,芳香烃分子的活跃性高于沥青质与饱和烃。但在SiO₂界面模型中,饱和烃的位移量显著高于其他3种组分,其原因可能是饱和烃属于非极性分子,且其相对分子质量较小,酸性SiO₂对其吸附性低,导致饱和烃分子运动自由度更大^[21]。相较于298 K,443 K时沥

青组分在各个界面的MSD都要大得多,表明温度升高能显著提升沥青在PCB表面的活跃度。

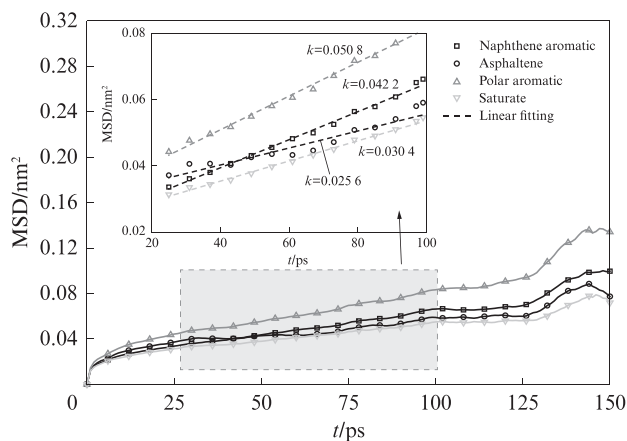
图5(g)、(h)分别展示了沥青整体的MSD曲线。可见沥青在D-Graphene界面的MSD曲线显著高于另外两种矿质界面,且SiO₂界面MSD曲线最低。表明PCB中灰分的存在会覆盖炭黑表面活性点,降低沥青活性,这在很大程度上会限制沥青分子在PCB表面的扩散,从而对其相容性产生负面影响。



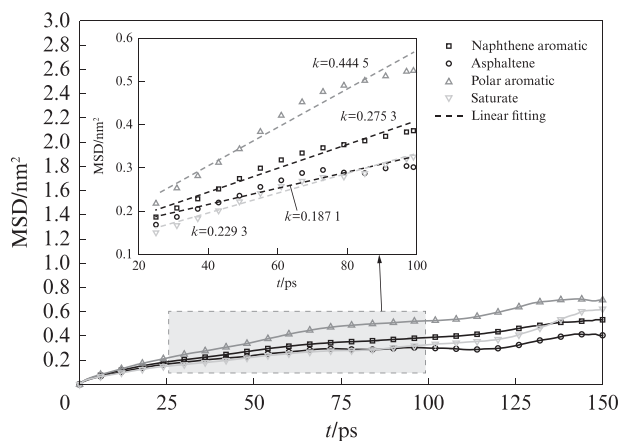
(a) SiO₂-298 K



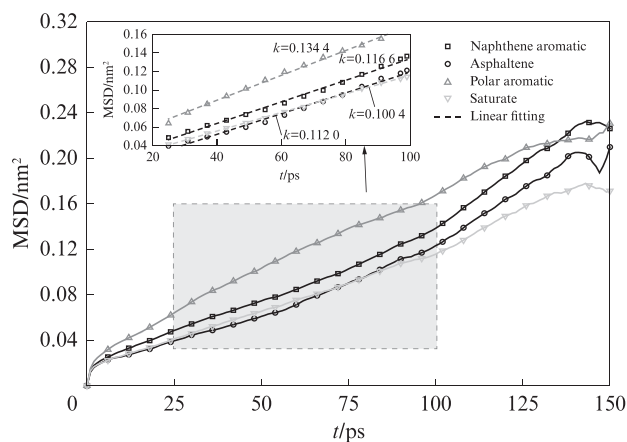
(b) SiO₂-443 K



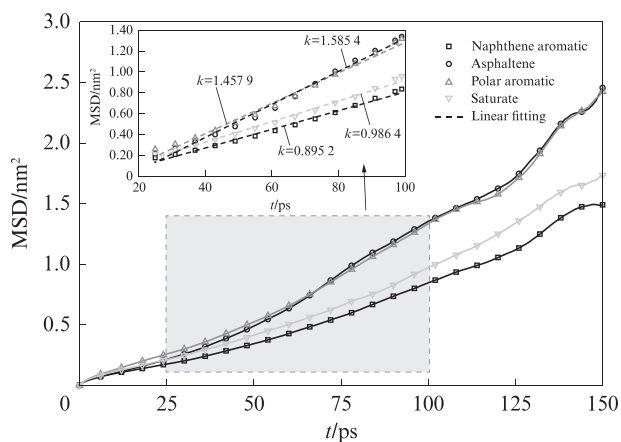
(c) ZnO-298 K



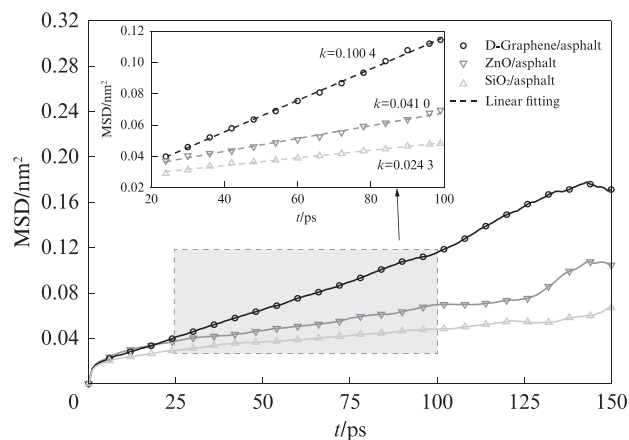
(d) ZnO-443 K



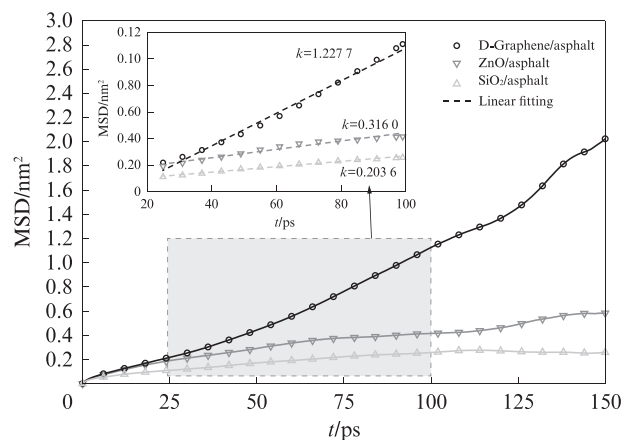
(e) D-Graphene-298 K



(f) D-Graphene-443 K



(g) Asphalt-298 K

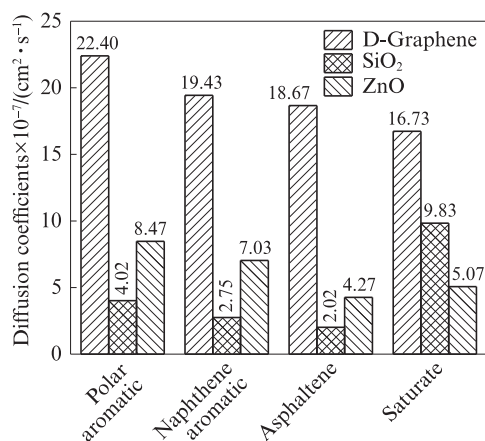


(h) Asphalt-443 K

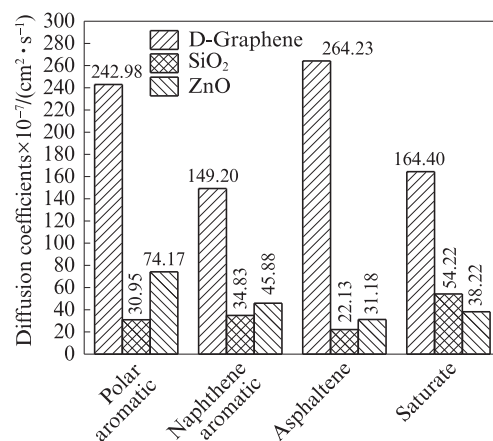
图5 MSD曲线
Fig. 5 MSD curves

扩散系数为分析沥青在界面模型中的扩散性能提供了一个定量评价依据. 沥青各组分在PCB表面的扩散系数见图6. 由图6(a)、(b)可见, 沥青中各组分的扩散系数变化规律与MSD结果相似. 相对分子质量对分子扩散行为的影响起到了重要作用. 根据

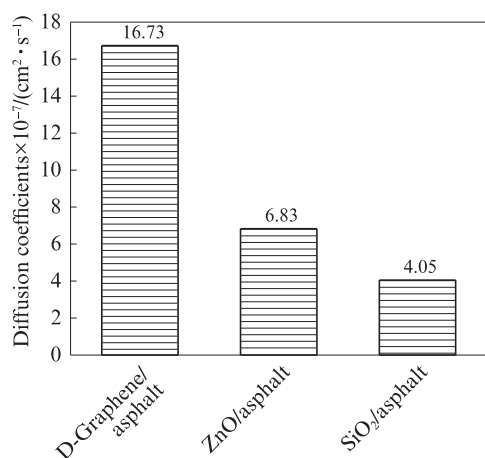
表1可计算得到沥青模型内沥青质分子的加权平均相对分子质量为702, 而其他3种组分的平均相对分子质量均在400~460之间, 因此沥青质的扩散能力较低. 极性芳香烃的平均相对分子质量仅为405, 因此其在各个界面的扩散系数都较大. 然而分子的扩



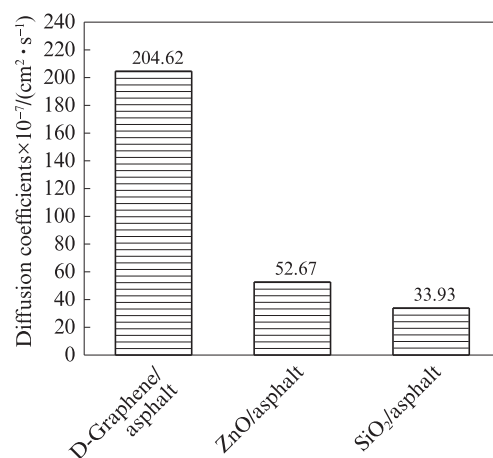
(a) Four component of asphalt at 298 K



(b) Four component of asphalt at 443 K



(c) Interfaces at 298 K



(d) Interfaces at 443 K

图6 沥青各组分在PCB表面的扩散系数
Fig. 6 Diffusion coefficients of each component in surface of PCB

散行为是由环境、分子极性、相对分子质量、界面作用等各种条件共同决定的.因此443 K时沥青与D-Graphene界面所产生的额外剪力作用对沥青质的高扩散系数具有主要贡献.图6(c)显示298 K时沥青在D-Graphene界面模型中的扩散系数达到了 $16.73 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,在ZnO与SiO₂界面时的扩散系数仅为其40.8%与24.2%.在高温条件下该差距进一步扩大,443 K条件下沥青在D-Graphene界面的扩散系数增大为298 K时的12.2倍.但在ZnO与SiO₂界面,沥青的扩散系数仅分别增大7.7~8.4倍.

2.4 选择性吸附特性

与扩散系数类似,相对浓度分布也能反映沥青分子在界面体系中的运动状态.扩散系数计算时统计了体系中的所有目标粒子,而难以区分该粒子的运动状态是否受到了相应界面的影响.相对浓度分布很好地弥补了这一缺陷.

图7(a)~(f)展示了沥青各组分的相对浓度分布曲线.图中横坐标表示的是分子距离模型底面的距离,曲线峰越靠近左侧表示该分子越容易在界面聚集,PCB特征组分对其选择性吸附作用越强.在室温条件下, SiO₂对饱和烃的吸附作用最强,而对芳香烃没有明显的吸附作用,因为两种芳香烃的浓度分布较为均匀.沥青质主要分布在沥青远离界面的一端,但在左侧区域也出现了一个属于沥青质的峰,表明SiO₂对沥青质具有一定的吸附作用.对于ZnO界面模型,4种组分均在左侧区域出现了1个较高的峰,表明ZnO对这4种组分均有较强的吸附能力.D-Graphene对饱和烃与环烷芳香烃的吸附作用相对较强,对沥青质的吸附作用弱,能有效防止沥青质在界面处聚集.在高温条件下,吸附规律并未产生明显变化,但左侧区域的峰强度均增加,这是因为高温下分子运动加剧,具有对应选择性吸附喜好的分子有更高的几率与界面接触.综合分析各个界面对沥青组分的吸附作用,可知极性芳香烃与环烷芳香烃的浓度分布相对均匀,而饱和烃与沥青质容易被界面吸附而产生聚集.因此可以认为饱和烃与沥青质是决定PCB与沥青黏附特性主要成分.

图7(g)~(h)展现了沥青整体在界面模型中的浓度分布.其中SiO₂与D-Graphene界面模型中沥青的浓度分布均匀,但ZnO/沥青界面模型的左侧区域出现了1个高峰,表明ZnO对沥青具有显著的吸附作用.该现象一方面证明了ZnO与沥青之间的强相互作用,另一方面也说明沥青在ZnO界面容易发生组

分聚集与相分离,对沥青均匀性可能存在负面影响.当温度由298 K升至443 K时,沥青的浓度分布并未发生显著变化,而SiO₂界面对沥青的吸附作用有略微增强.

2.5 相容性验证

为了验证分子动力学模拟结果与宏观性能的关系,制备了不同PCB掺量的PCB改性沥青,并根据ASTM D5976-00 *Standard Specification for Type I Polymer Modified Asphalt Cement for Use in Pavement Construction* 试验方法,采用聚合物改性沥青离析试验来评估PCB与基质沥青之间的相容性.使用与文献[22]中同一生产批次的PCB与70#A级道路石油沥青,并根据该研究中的方法与参数制备PCB改性沥青.同时,参考该研究中的PCB处理方法对PCB进行酸洗与碱性处理,以模拟PCB不同特征表面与沥青的相容性.为避免浓酸使PCB表面石墨烯结构过度氧化,采用稀盐酸溶液($0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)对PCB进行处理以除去其表面的ZnO,同时保留酸性氧化物SiO₂.采用氢氧化钠溶液($1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)对PCB进行处理以同时除去其表面的ZnO与SiO₂.

改性沥青离析试验结果见图8.由图8可知,酸处理或碱处理后的PCB改性沥青的离析软化点差值均显著低于未处理的PCB改性沥青,表明经过处理后PCB与沥青的相容性得到改善,其离析现象得到缓解.当PCB掺量低于10%时,碱处理PCB改性沥青的相容性优于酸处理PCB改性沥青,表明酸性矿物的存在会导致PCB易在沥青中离析.碱处理后PCB表面的ZnO与SiO₂被去除,炭黑活性点充分暴露并与沥青发生相互作用,提高了PCB改性沥青的储存稳定性与相容性,试验结果与分子动力学模拟结论基本一致.然而,当PCB掺量高于10%时,酸处理PCB改性沥青的软化点差值显著低于碱处理PCB改性沥青,其原因是酸或碱处理PCB改变其矿物组成的同时也会影响其表面孔隙结构,从而影响PCB的比表面积与选择性吸附特性等.根据JTG F40—2004《公路沥青路面技术规范》的要求,I类聚合物改性沥青的软化点差值应低于2.5℃.当PCB掺量达到15%时未处理的PCB改性沥青储存稳定性已经不符合规范要求,但使用酸或碱溶液对PCB表面灰分进行处理后,其掺量允许达到15%,酸处理PCB改性沥青中PCB掺量甚至允许达到20%,表明去除表面灰分暴露活性点后PCB与沥青之间的相容性得到了显著提升,分子动力学模拟结果具有较高的工程指导价值.

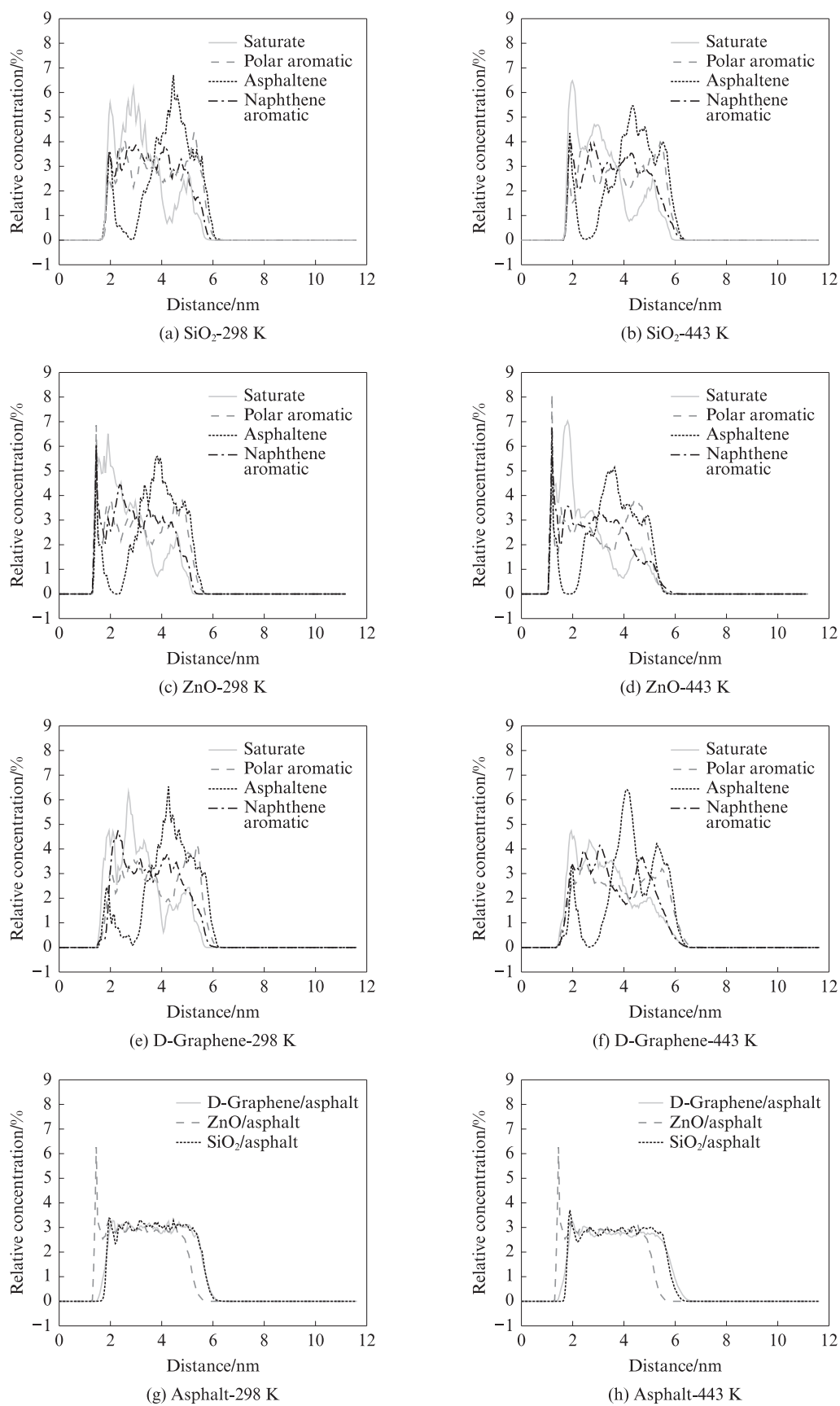


图7 相对浓度分布曲线

Fig. 7 Relative concentration distribution curves

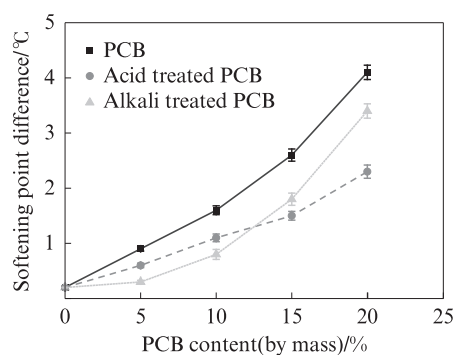


图8 改性沥青离析试验结果

Fig. 8 Modified asphalt segregation test results

3 结论

(1) ZnO/沥青的界面作用力最强,其次是D-Graphene/沥青界面, SiO₂/沥青界面作用力最弱. PCB灰分中的碱性矿物成分对PCB与沥青的黏附性有正向贡献,但灰分中的酸性矿物会显著降低其黏附性.因此提高PCB与沥青之间黏附性的关键在于降低其灰分中的酸性成分,同时保留其碱性组分.

(2) 沥青中相对分子质量较小的组分如极性芳香烃与环烷芳香烃的扩散系数较高,其分子运动相对活跃.而沥青质的相对分子质量较大,在各个界面上均不易发生扩散.沥青各组分在D-Graphene/沥青界面上的位移量与扩散系数均显著高于其他两类矿物质与沥青的界面,因此通过暴露PCB中的炭黑表面有助于提高沥青在PCB/沥青界面的扩散速率与分子活性.

(3) SiO₂会对沥青中的饱和烃与沥青质产生较强的选择性吸附作用;D-Graphene会对沥青中的饱和烃与环烷芳香烃产生较强的选择性吸附作用;ZnO则对沥青各个组分均会产生吸附作用.同时沥青在ZnO/沥青界面处浓度较高,可能发生组分离析,而在SiO₂/沥青与D-Graphene/沥青界面相对均匀.

(4) 离析试验结果表明,通过酸或碱溶液处理PCB能有效除去其表面灰分并暴露其活性结构,从而提升PCB与沥青之间的相容性与相互作用,达到改善PCB改性沥青储存稳定性的目的.当PCB掺量低于10%时,分子动力学模拟结论与宏观试验结果基本一致,但当掺量高于10%时PCB的孔隙结构对改性沥青的相容性影响更为显著,导致模拟结果与试验结果产生区别.可以从分子动力学角度进一步研究PCB表面空隙结构变化对改性沥青相容性的影响,从而完善PCB改性沥青相容性理论研究.

参考文献:

- [1] ALIOTTI A G. Carbon black – its nature and possible effects on the characteristics of bituminous road binders[C]//Proceedings of Australian Road Research Board (ARRB) Conference. Canberra: ARRB, 1962:912-917.
- [2] PARK T, LEE K, SALGADO R, et al. Use of pyrolyzed carbon black as additive in hot mix asphalt [J]. Journal of transportation engineering, 1997, 123(6):489-494.
- [3] LEE K, KIM S. Performance improvement effect of asphalt binder using pyrolysis carbon black [J]. Materials, 2022, 15(12):4158.
- [4] 李闯民, 胡张勇, 甘有为, 等. 热解炭黑沥青混合料添加剂最佳掺量试验研究 [J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2022, 19(4):161-170.
- LI Chuangmin, HU Zhangyong, GAN Youwei, et al. Experimental study on optimum additive content of pyrolytic carbon black asphalt mixture[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2022, 19(4): 161-170.(in Chinese)
- [5] 李闯民, 彭博, 甘新众, 等. 干法和湿法制备TPCB改性沥青混合料的路用性能室内试验研究 [J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2022, 19(2):49-60.
- LI Chuangmin, PENG Bo, GAN Xinzhong, et al. Indoor test research on road performance of TPCB modified asphalt mixture prepared by dry and wet method [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2022, 19(2):49-60.(in Chinese)
- [6] LI D D, GREENFIELD M L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations [J]. Fuel, 2014, 115:347-356.
- [7] 崔亚楠, 李雪杉, 张淑艳. 基于分子动力学模拟的再生剂-老化沥青扩散机理 [J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5):1105-1109.
- CUI Yanan, LI Xueshan, ZHANG Shuyan. Diffusion mechanism of regenerant aged asphalt based on molecular dynamics simulation [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(5):1105-1109.(in Chinese)
- [8] YAN S, DONG Q, CHEN X Q, et al. Performance evaluation of waste cooking oil at different stages and rejuvenation effect of aged asphalt through molecular dynamics simulations and density functional theory calculations [J]. Construction and Building Materials, 2022, 350:128853.
- [9] GAN Y W, LI C M, CHEN A Q, et al. A Model of pyrolysis carbon black and waste chicken feather using a response surface method in hot-mix asphalt mixtures [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34(11):04022278.
- [10] URREGO-YEPES W, CARDONA-URIBEN N, VARGAS-ISAACA, et al. Incorporating the recovered carbon black produced in an industrial-scale waste tire pyrolysis plant into a natural rubber formulation [J]. Journal of environmental management, 2021, 287: 112292.
- [11] GONZALEZ-GONZALEZ R B, GONZALEZ L T, MADOU M, et al. Synthesis, purification, and characterization of carbon