

文章编号:1007-9629(2024)02-0121-11

不同老化方式下新旧沥青的扩散融合

李秀君^{1,*}, 董力铭², 孙悦¹, 张恒¹, 赵麟昊³

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 上海力进铝制工程有限公司, 上海 200030;
3. 浙江致欣检测技术有限公司, 浙江 嘉兴 314000)

摘要: 分别制备了热氧老化沥青和热氧-紫外老化沥青, 构建了新、旧沥青双层扩散模型, 并且通过相对浓度与扩散系数的模拟计算、拉拔试验与荧光显微镜试验研究了新、旧沥青扩散融合程度与温度、沥青四组分的关系。结果表明: 热氧-紫外老化沥青更不易与基质沥青扩散融合, 与基质沥青的黏附性较差; 在 10~40 °C 内, 新、旧沥青能够快速扩散融合, 超过 40 °C 后, 升高温度对扩散融合的促进作用逐渐减小, 且对热氧-紫外老化沥青与基质沥青的扩散融合促进作用的减小速率更大; 沥青四组分扩散系数的大小顺序依次为: 饱和分 > 芳香分 > 胶质 > 沥青质, 经紫外老化后, 四组分的扩散系数均有所下降, 沥青质的降幅最大。

关键词: 道路工程; 新旧沥青双层扩散模型; 分子动力学; 老化沥青; 相对浓度; 扩散系数; 拉拔试验
中图分类号: U414 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.02.004

Diffusion of Virgin and Aging Asphalt in Different Aging Methods

LI Xiujun^{1,*}, DONG Liming², SUN Yue¹, ZHANG Heng¹, ZHAO Linhao³

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Netfortune (Shanghai) Aluminum Works Co., Ltd., Shanghai 200030, China; 3. Zhejiang Zhixin Testing Technology Co., Ltd., Jiaxing 314000, China)

Abstract: Thermo-oxygen aging asphalt and thermal oxygen-ultraviolet aging asphalt were prepared. The double-layers diffusion model of virgin and aging asphalt was constructed. Through the simulation calculation of relative concentration and diffusion coefficient, verification of pull-off tensile test and fluorescence microscope test, the relationship of diffusion degree with temperature and four components was analyzed. The results show that the thermal oxygen-ultraviolet aging asphalt is more difficult to diffusion with the virgin asphalt, and the adhesion with the virgin asphalt is poor. In the range of 10 °C to 40 °C, the virgin and aging asphalt can diffuse rapidly. When the temperature is over 40 °C, the promoting effect of increasing temperature on diffusion gradually decreases. The decreasing rate of promoting effect is greater for the diffusion of thermal oxygen-ultraviolet aging asphalt and virgin asphalt. The diffusion coefficients of four components of asphalt from large to small are in the order: saturate > aromatic > resin > asphaltene. After ultraviolet aging, the diffusion coefficients of the four components decrease. Among them, asphaltene declines most significantly.

Key words: road engineering; double-layers diffusion model of virgin and aging asphalt; molecular dynamic; aging asphalt; relative concentration; diffusion coefficient; pull-off tensile test

由于利用废旧沥青混合料(RAP)所产生的巨大经济效益和社会效益, 沥青再生技术被广泛运用于路面维修、养护和建设工程之中^[1-2]. 再生过程中裹覆

在 RAP 表面的老化沥青与新沥青的扩散融合程度, 将直接影响再生沥青混合料的路用性能^[3-4]. 20 世纪 90 年代, 美国国家合作公路研究计划 NCHRP 09-12

收稿日期: 2023-02-10; 修订日期: 2023-05-05

第一作者(通讯作者): 李秀君(1976—), 女, 江苏江阴人, 上海理工大学教授, 硕士生导师, 博士. E-mail: 363096289@qq.com

项目开始对新、旧沥青的扩散融合进行相关研究^[5]. 随着研究的深入,针对新、旧沥青扩散融合的假设也不断的发展^[6-7],并提出了诸多的评价指标^[8-10]. 郝培文等^[11]指出,当RAP掺量大于30%时,应考虑新、旧沥青扩散融合程度的影响. 虽然拌和温度、拌和时间、剪切速率等相关参数会影响新、旧沥青的扩散融合程度^[12-13],但目前针对不同老化方式下新、旧沥青扩散融合过程的研究仍较为匮乏. 沥青虽然在热氧(TO)老化和紫外(UV)老化方式下均会生成亚砷、酮和氢键,但两者化学键断裂的机制不同,且紫外老化生成的氢键数量更多,并有醇类物质的生成^[14-15]. 因此,研究不同老化方式下新、旧沥青的扩散融合过程对提高再生沥青的性能具有重要意义.

近年来,基于分子动力学(MD)方法的模拟技术逐步应用于沥青分析领域,为沥青的物理、化学性质研究提供了理论依据^[16-17]. 本文以中石化70#沥青为研究对象,对其进行热氧老化和热氧-紫外(TO-UV)老化处理,利用MD方法进行新、旧沥青的扩散融合模拟,并结合拉拔试验和荧光显微镜试验结果,研究不同老化方式下新、旧沥青的扩散融合机理.

1 模型建立与验证

Xu等^[18]提出并验证的沥青四组分20类分子和沥青老化产物四组分25类分子体系,对于沥青老化前后的物理、化学性质有更高的区分度,因此本文选取此体系进行MD模拟.

1.1 沥青模型建立

根据Huang等^[19]的研究成果,在185℃条件下通过旋转薄膜加热试验制备热氧老化沥青. 通过UVA TL-D 18W双支紫外灯管照射热氧老化沥青膜(表面UV强度为14 MW/cm²)制备热氧-紫外老化沥青,模拟紫外老化时间为10 d. 基质沥青、热氧老化沥青和热氧-紫外老化沥青的技术指标如表1所示.

表1 沥青的技术指标
Table 1 Technique indexes of asphalts

Index	Virgin asphalt	TO aging asphalt	TO-UV aging asphalt
Penetration(25℃)/(0.1 mm)	69.5	29.2	25.8
Softening point/℃	46.3	58.1	60.0
Ductility(15℃)/mm	134.4	5.1	4.5
Density/(g·cm ⁻³)	1.020	1.209	1.253

采用规划求解法对所选取沥青体系中的分子数量进行计算,结果如表2所示. 同时,将计算结果与试

验结果进行对比验证,如表3所示.

本文使用Materials Studio 2019软件进行沥青模型的构建和分子动力学计算,所构建沥青模型与选取分子结构如图1所示,计算过程中采用COMPASS II力场和1个标准大气压,温度和压力控制方法选择Nose-Hoover法和Andersen法,静电库仑力和范德华力的计算选取Ewald法和Atom based法.

1.2 沥青模型的合理性验证

图2为3种沥青模型能量、径向分布函数($g(r)$)和密度的变化曲线. 由图2可见:优化后3种模型的体系总能量均趋于平稳;在半径(r)为0~0.3 nm范围内存在尖锐的振荡峰,在 $r=0.3\sim0.5$ nm范围内震荡的幅度减小,在 $r>0.5$ nm之后逐渐平滑趋向于1,表明体系分子的分布不规则,符合沥青类无定形物质的变化规律;初始阶段模型的密度迅速增加,40 ps后趋于稳定地缓慢、振荡增长状态;基质沥青、热氧老化沥青、热氧-紫外老化沥青密度的计算值分别为0.995、1.033、0.969 g/cm³,与实测值接近. 通过上述分析,判断本文构建的3种沥青模型具有一定的合理性.

2 分子动力学计算

利用3种沥青模型构建新、旧沥青双层扩散融合的初始模型并进行结构优化. 首先,在283~333 K范围内、正则(NVT)系综下进行30 ps的计算,使模型达到设定温度且保持稳定;然后,在等温等压(NPT)系综下进行200 ps的计算,使模型内新、旧沥青相互扩散融合;最后,在NVT系综下进行200 ps的计算,以实现充分混溶. 新、旧沥青的双层扩散融合模型如图3所示,模型最终尺寸在5.192 nm×5.192 nm×13.818 nm至5.206 nm×5.206 nm×13.855 nm范围内.

2.1 扩散融合过程中的沥青分子分布特征

相对浓度表征模型体系中的物质密度分布,若物质在体系内已充分扩散,则其在各个空间位置的相对浓度均趋近1. 图4为在不同模拟温度下,扩散融合前后的基质-热氧老化沥青双层扩散融合模型(VI-TO)相对浓度和扩散融合层厚度的变化. 由图4可知:扩散融合前6~8 nm范围内存在零浓度区间,随着扩散融合的发生,零浓度区间内的相对浓度开始增长,模型长度逐渐缩小,由于2种新、旧沥青双层扩散融合模型的尺寸相近,将模型减小的长度视为扩散融合层的厚度,这也能反映新、旧沥青的扩散融合程度;在303 K扩散融合结束时,6~8 nm内VI-TO的相对浓度由0增加到1.173 9,然后在温度提高至333 K时缓慢降低至1.142 5;扩散融合层的厚度随着温度的提高而增长,增长速度逐渐降低.

表 2 沥青模型的分子数量
Table 2 Model molecule number of asphalt

Number	Component	Molecule	Molecular formula	Relative molecular mass	Number of atom		
					Virgin	TO aging	TO-UV aging
1	Saturate	Saturate A	C ₃₀ H ₆₂	422. 8	7	7	2
2		Saturate B	C ₃₅ H ₆₂	482. 9	6	8	10
3	Aromatic	Aromatic A	C ₃₅ H ₄₄	464. 7	11	0	2
4		P-Aromatic A1	C ₃₅ H ₄₄ O	480. 7	0	2	2
5		P-Aromatic A2	C ₃₅ H ₄₄ O ₂	496. 7	0	1	1
6		P-Aromatic A3	C ₃₅ H ₄₄ O ₂	496. 7	0	1	1
7		Aromatic B	C ₃₀ H ₄₆	406. 7	35	7	4
8		Aromatic C	C ₂₄ H ₃₀ S	350. 6	8	4	2
9		P-Aromatic C	C ₂₄ H ₃₀ OS	366. 6	0	10	16
10		Aromatic D	C ₂₄ H ₃₈	326. 6	57	18	2
11		Aromatic E	C ₁₂ H ₁₂	156. 2	11	6	1
12		Aromatic F	C ₁₃ H ₉ N	179. 2	12	15	94
13	Resin	Resin A	C ₄₀ H ₅₉ N	553. 9	1	8	1
14		Resin B	C ₄₀ H ₆₀ S	573. 0	1	5	0
15		P-Resin B	C ₄₀ H ₆₀ OS	589. 0	0	7	1
16		Resin C	C ₁₈ H ₁₀ S ₂	290. 4	1	1	2
17		P-Resin C	C ₁₈ H ₁₀ O ₂ S ₂	322. 4	0	3	1
18		Resin D	C ₃₆ H ₅₇ N	503. 9	1	8	1
19		Resin E	C ₂₉ H ₅₀ O	414. 7	2	6	1
20		Resin F	C ₄₉ H ₇₈ S	699. 2	17	7	0
21		P-Resin F1	C ₄₉ H ₇₈ O ₂ S	731. 2	0	2	1
22		P-Resin F2	C ₄₉ H ₇₈ O ₃ S	747. 2	0	9	1
23		P-Resin F3	C ₄₉ H ₇₈ O ₃ S	747. 2	0	6	2
24		Resin G	C ₂₂ H ₁₈	282. 4	30	4	4
25		P-Resin G	C ₂₂ H ₁₆	280. 4	0	11	86
26	Asphaltene	Asphaltene A	C ₄₂ H ₅₄ O	574. 9	2	0	0
27		P-Asphaltene A1	C ₄₂ H ₅₄ O ₂	590. 9	0	1	1
28		P-Asphaltene A2	C ₄₀ H ₄₈ O ₂	560. 8	0	1	1
29		P-Asphaltene A3	C ₄₂ H ₅₄ O ₃	606. 9	0	1	1
30		Asphaltene B	C ₆₆ H ₈₁ N	888. 4	1	0	0
31		P-Asphaltene B1	C ₆₃ H ₇₃ NO	860. 3	0	1	2
32		P-Asphaltene B2	C ₆₅ H ₇₆ NO	887. 3	0	1	1
33		P-Asphaltene B3	C ₆₆ H ₈₁ NO	904. 4	0	1	1
34		Asphaltene C	C ₅₁ H ₆₂ S	707. 1	18	0	0
35		P-Asphaltene C1	C ₅₁ H ₆₂ O ₂ S	739. 1	0	1	1
36		P-Asphaltene C2	C ₄₉ H ₅₆ O ₂ S	709. 0	0	6	5
37		P-Asphaltene C3	C ₅₁ H ₆₂ O ₃ S	755. 1	0	1	1
38		Asphaltene D	C ₃₆ H ₃₉ NOS	533. 8	31	6	0
39		P-Asphaltene D1	C ₃₆ H ₃₉ NO ₃ S	565. 8	0	11	1
40		P-Asphaltene D2	C ₃₆ H ₃₉ NO ₄ S	581. 8	0	10	1
41		P-Asphaltene D2	C ₃₆ H ₃₉ NO ₄ S	581. 8	0	1	21
42		Asphaltene E	C ₆₃ H ₆₅ NOS ₂	916. 3	1	16	0
43		P-Asphaltene E1	C ₆₃ H ₆₅ NO ₄ S ₂	964. 3	0	13	8
44		P-Asphaltene E2	C ₆₃ H ₆₅ NO ₅ S ₂	980. 3	0	3	27
45		P-Asphaltene E3	C ₆₃ H ₆₅ NO ₅ S ₂	980. 3	0	1	2

表 3 规划求解法计算结果与试验结果
Table 3 Calculation results of programming solution method and test results

Asphalt type	w(saturate)/%		w(aromatic)/%		w(resin)/%		w(asphaltene)/%		Number of atom
	Calculated value	Test value	Calculated value	Test value	Calculated value	Test value	Calculated value	Test value	Calculated value
Virgin	5. 534	5. 534	42. 176	42. 176	21. 836	21. 836	30. 454	30. 454	18 074
TO aging	5. 490	5. 501	15. 589	15. 607	32. 971	32. 943	45. 949	45. 949	19 983
TO-UV aging	4. 524	4. 517	22. 911	22. 858	24. 864	24. 937	47. 699	47. 688	18 185

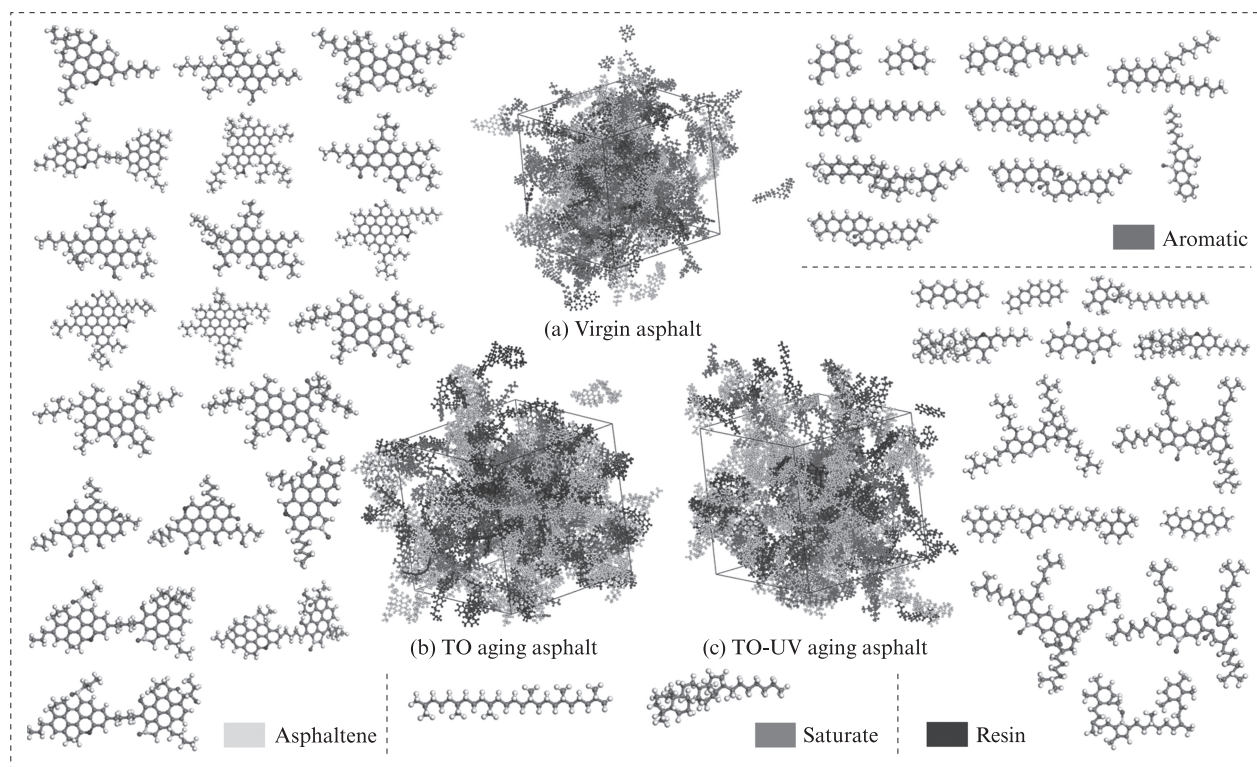


图1 3种沥青分子模型的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of three kinds of asphalt molecule model

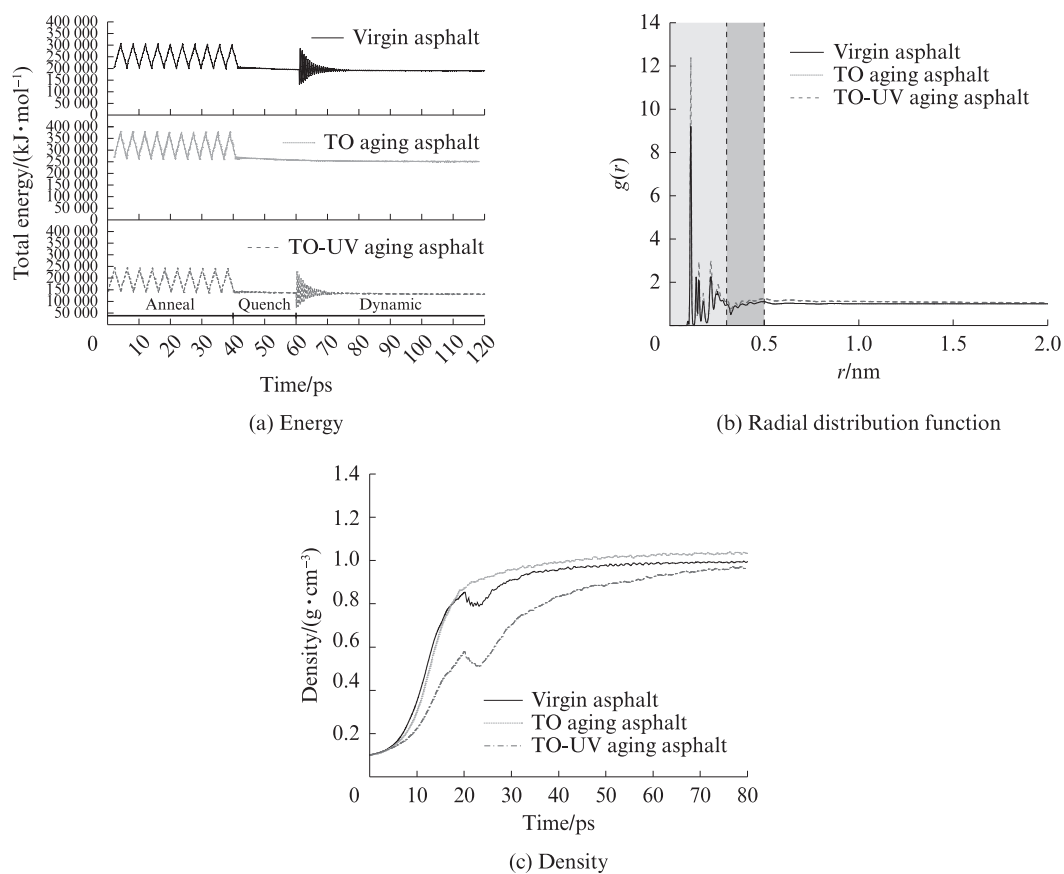


图2 3种沥青模型能量、径向分布函数和密度的变化曲线

Fig. 2 Curves of energy, radial distribution function and density of three kinds of asphalt model

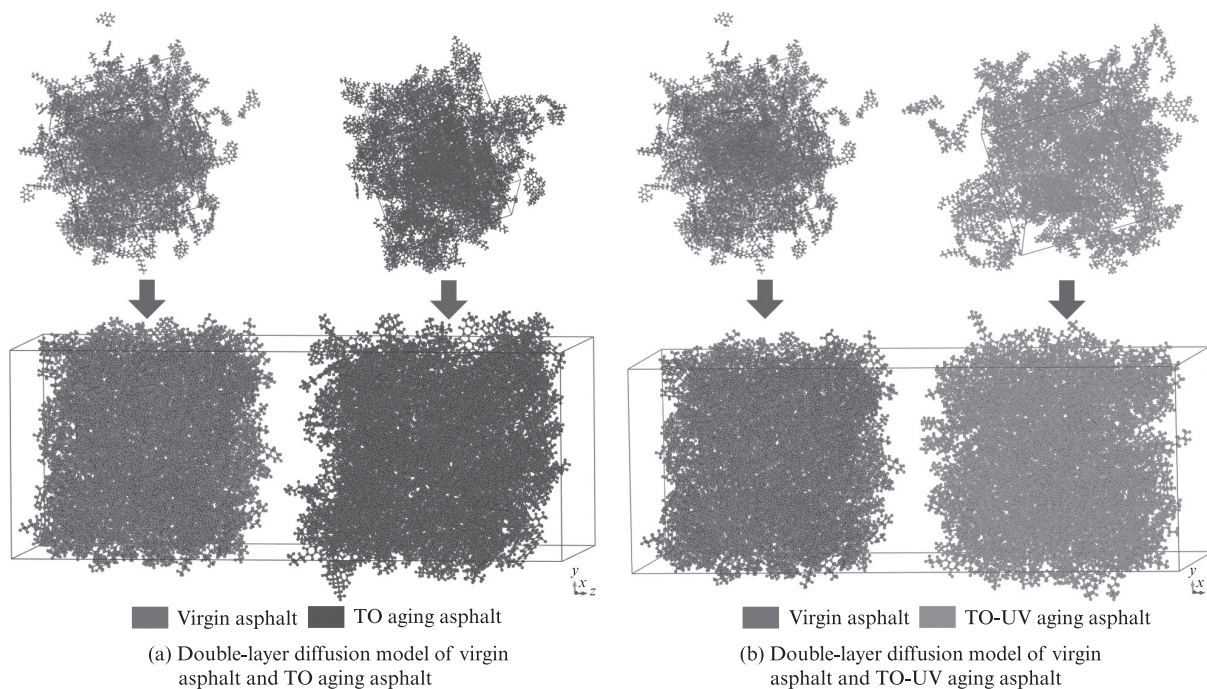


图3 新旧沥青双层扩散融合模型
Fig. 3 Double-layer diffusion model of virgin and aging asphalt

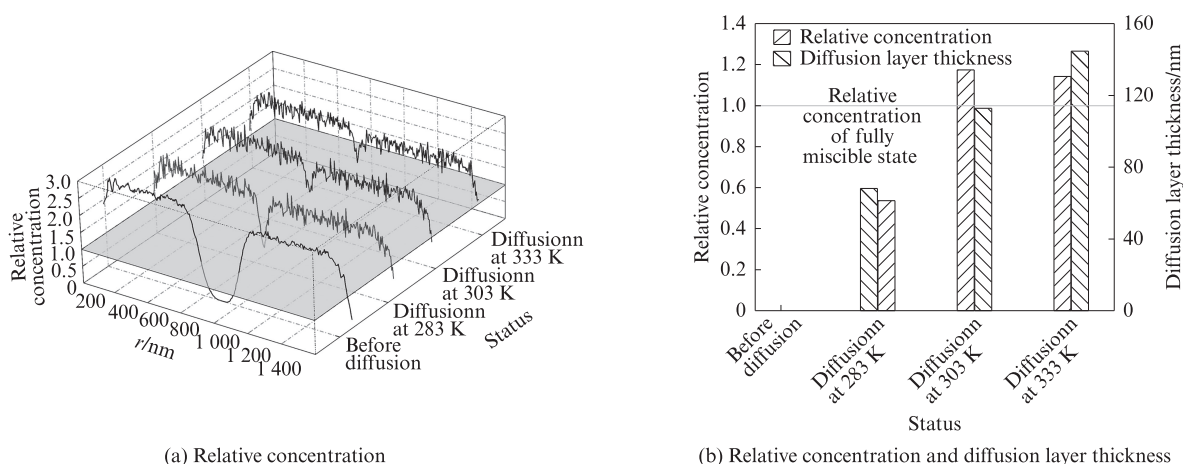


图4 不同温度下VI-TO相对浓度和扩散融合层厚度的变化
Fig. 4 Variation of relative concentration and diffusion layer thickness of VI-TO at different temperatures

图5为303 K VI-TO与VI-TOUV的相对浓度和扩散融合层厚度,其中VI-TOUV为基质-热氧紫外老化沥青双层扩散模型.由图5可知,6~8 nm内VI-TOUV的相对浓度增加到0.773 9,扩散融合层的厚度增加到1.038 19 nm,表明VI-TOUV中新、旧沥青的扩散融合程度较VI-TO更小,扩散融合行为更不易发生.分析原因在于,温度升高会使分子的热运动加剧,体系内的动能增加,促进了体系分子间的相互扩散融合.但相对浓度和扩散融合层厚度的变化表明,当温度由303 K升高至333 K时,温度的促进作用不再明显.紫外老化后沥青中老化产物分子的含量增多,体系内的极性分子增加,这不利于新、旧沥青间的扩散融合,导致相对浓度和扩散融合层的厚度变小.

2.2 扩散融合过程中沥青分子的运动特征

在MD模拟过程中,分子会在力场的作用下发生移动,均方位移(M)可以表征分子的运动特征,并由式(1)计算扩散系数(D).

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^N M(t)}{dt} \quad (1)$$

式中: N 为体系内的分子总数; t 为时间.

由于计算条件为时间趋于无限大,而模拟时间有限,故当 M 与 t 线性关系良好时,可将式(1)简化为式(2).

$$D = \frac{a}{6} \quad (2)$$

式中: a 为 $M(t)$ 的斜率.

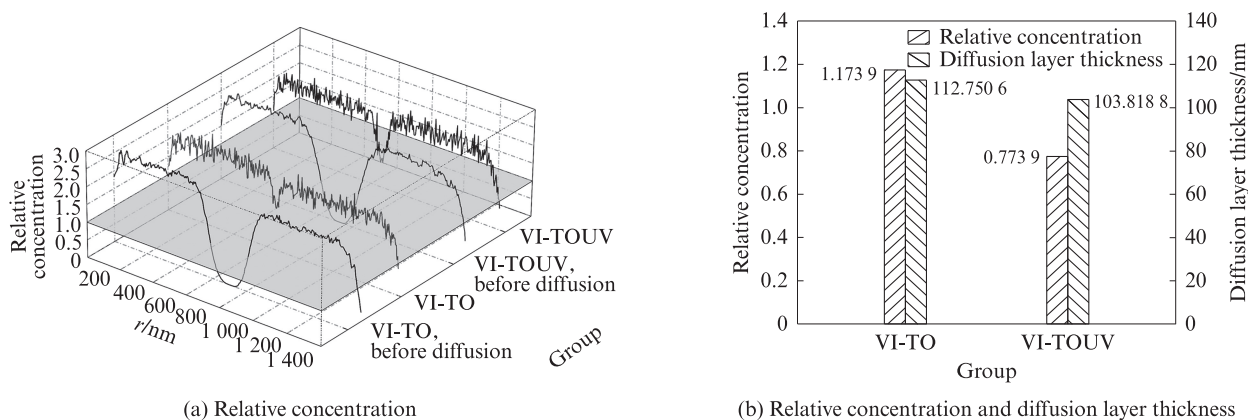


图5 303 K VI-TO与VI-TOUV的相对浓度和扩散融合层厚度

Fig. 5 Relative concentration and diffusion layer thickness of VI-TO and VI-TOUV at 303 K

为避免计算目标分子的异常扩散导致其受其他分子的约束,或体系外能量的输入使目标分子的运动被加强,从而影响计算结果的准确性,所以计算前先对 M 与 t 取对数以确认一次方区间的范围后,再进行线性拟合来计算扩散系数^[20].

图6为不同温度下VI-TO和VI-TOUV中老化沥青的扩散系数.由图6可知:随着温度的升高,2种老化沥青的扩散系数都逐渐增大,在283~303 K内,2种老化沥青的扩散系数迅速增加;当温度由303 K升至333 K时,扩散系数的增加速率明显变小,也说明升高温度对新、旧沥青扩散融合的促进能力逐渐变小;扩散系数的差值随着温度的提高逐渐增大,表明升高温度对VI-TOUV扩散融合的促进作用小于对VI-TO.

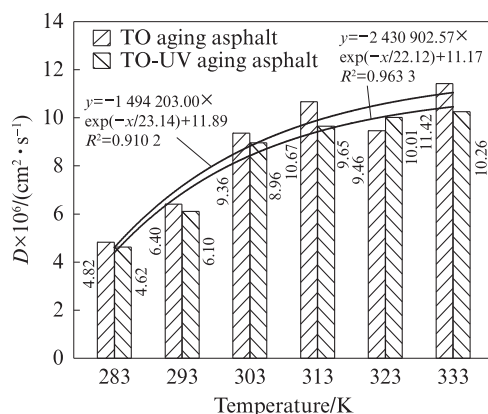


图6 不同温度下VI-TO和VI-TOUV中老化沥青的扩散系数
 Fig. 6 Diffusion coefficients of aging asphalts in VI-TO and VI-TOUV at different temperatures

3 沥青胶浆验证试验

3.1 拉拔试验

由于拉拔试件需的最高养护温度为60℃,为阻

止沥青胶浆的软化外溢现象^[21-22],使用自制拉拔模具对沥青进行水平方向的约束.试件制备过程如图7所示.新、旧沥青扩散融合养护温度为10、20、30、40、50、60℃,养护时间为24、48、72 h.

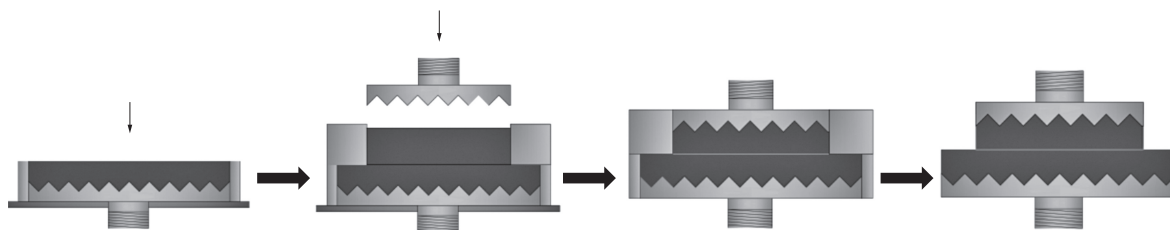


图7 拉拔试验试件制备过程示意图

Fig. 7 Schematic diagram of pull-off tensile test specimen preparation process

选取拉拔强度(F)、最大拉应变和界面能作为新、旧沥青黏附性能的评价指标,其中 F 根据式(3)计算.图8为VI-TO和VI-TOUV的 F 、最大拉应变和界面能与时间的关系曲线.

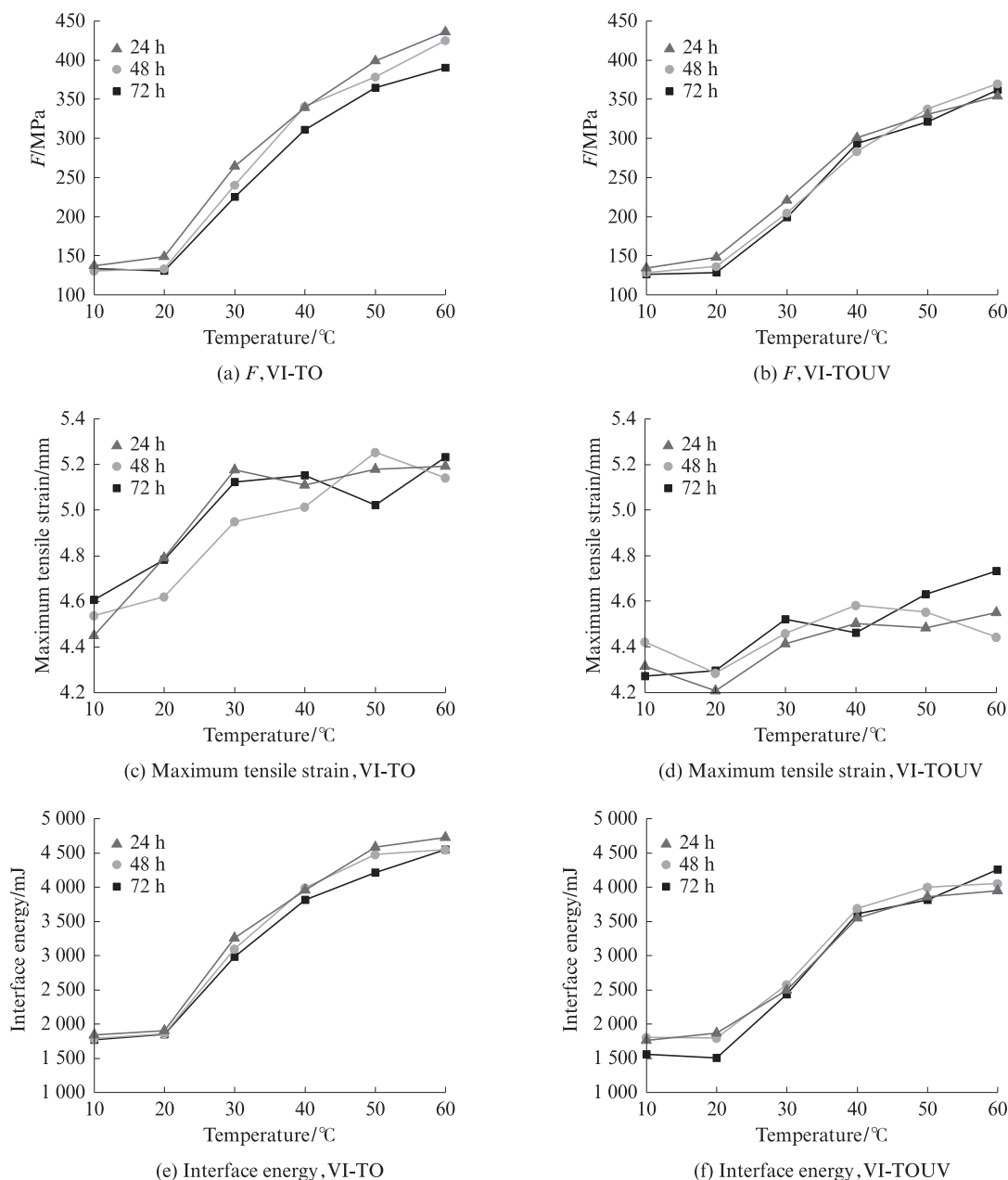
$$F = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3)$$

式中: $P_{\max}$ 为最大拉应力,N; A 为受拉作用面的横截

面积, mm^2 .

由图8可知:

(1)在10~20℃内, F 和界面能无明显变化;在20~40℃内, F 和界面能迅速增加,增幅在试验温度范围内最大;由40℃升至60℃时, F 和界面能仍持续增加,但增幅变小且持续放缓.说明当温度低于20℃时,新、旧沥青的扩散融合行为不易发生.在20~

图8 VI-TO和VI-TOUV的 F 、最大拉应变和界面能与时间的关系曲线Fig. 8 Curves of F , maximum tensile strain and interface energy of VI-TO and VI-TOUV with time

40 °C内,新、旧沥青的扩散融合快速进行,但温度的促进作用在40 °C后逐渐减小,且对VI-TOUV的促进作用要明显低于对VI-TO.

(2)在任何养护时间下,最大拉应变与温度无明显关系,在4~5 mm范围内呈现不规则变化.总体上,VI-TOUV最大拉应变的变化较VI-TO更平缓,整体偏低.VI-TO的 F 和界面能在养护48、72 h时无明显差异,但较养护24 h有一定的增幅.VI-TOUV的 F 和界面能在3个养护时间内,均无明显差异.

3.2 荧光显微镜试验

在拉拔试验结果分析的基础上,利用环氧树脂作为示踪剂,选取10、30、60 °C,30%环氧树脂掺量的

基质沥青与老化沥青扩散融合48 h,对扩散融合层进行荧光显微镜试验.借助Image-Pro Plus软件分析图像的平均光密度(D_M)和累积光密度(D_I),量化表征新旧沥青的扩散融合程度, D_I 和 D_M 的计算如式(4)、(5)所示.荧光显微镜试验结果如图9所示,其图像光学特征参数如图10所示.

$$D_I = A \times \lg \frac{G_0}{G_i} \quad (4)$$

$$D_M = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1} \lg \frac{G_0}{G_i} \quad (5)$$

式中: A 为图像面积; G_0 为空白区域平均灰度值; G_i 为被测像素点平均灰度值; N 为被测像素点总数.

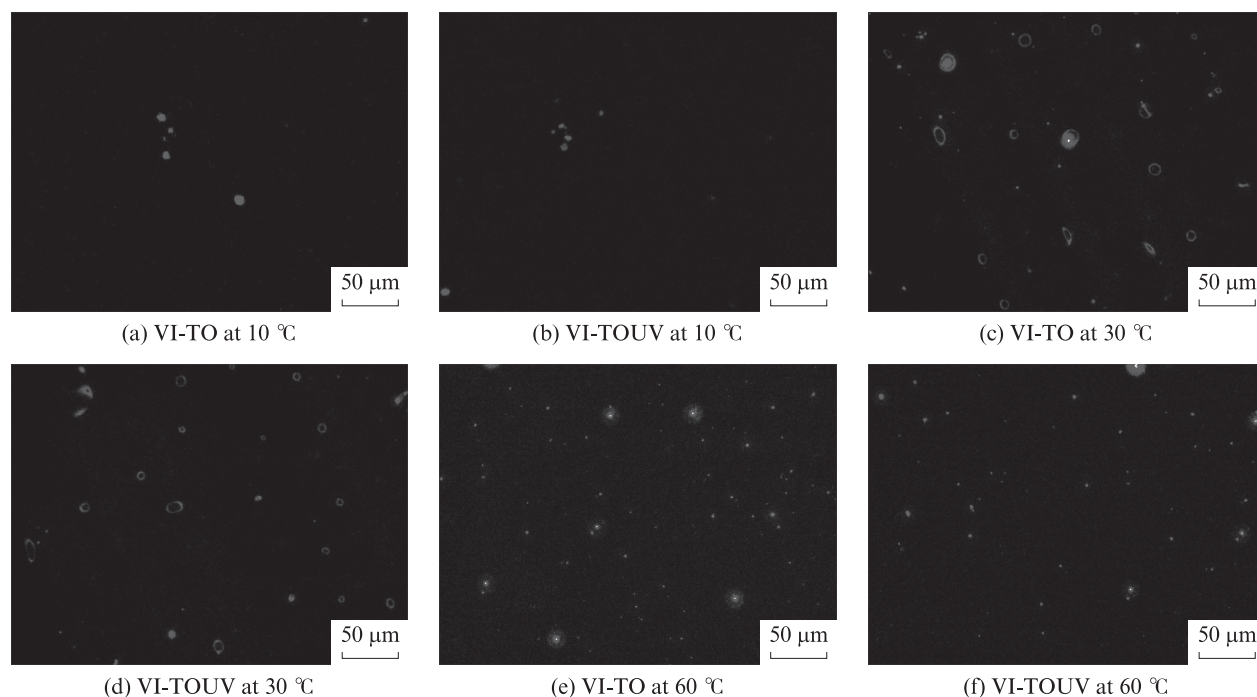


图9 30%环氧树脂基质沥青与老化沥青扩散融合后的荧光显微镜图像

Fig. 9 Fluorescence images after diffusion fusion of epoxy resin(30%) virgin asphalt and aging asphalt

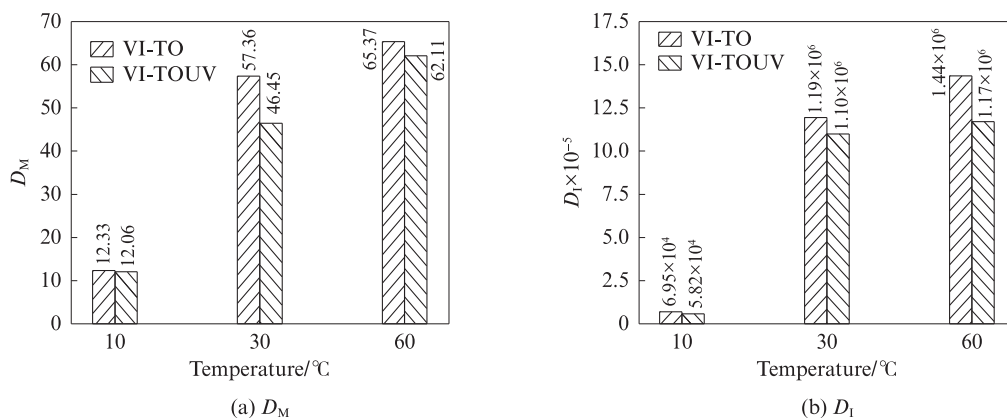


图10 VI-TO和VI-TOUV的光学特征参数

Fig. 10 Optical characteristic parameters of VI-TO and VI-TOUV

由图10可知:在10~30 °C内, D_M 和 D_I 值迅速增加;在30~60 °C内, D_M 和 D_I 的增速明显变缓;在任何试验温度条件下,VI-TO的 D_M 和 D_I 值均大于VI-TOUV,表明VI-TO的扩散融合程度较VI-TOUV更好。

对比MD计算结果、拉拔试验结果与荧光显微镜图像光学特征参数,三者养护温度与新、旧沥青扩散融合程度的变化规律上呈现出一致性。图11为分子动力学计算结果及拉拔试验结果和荧光图谱光学特征参数的相关性分析结果。由图11可见,扩散系数、相对浓度、界面能、 F 、 D_M 、 D_I 与养护温度的相关性较强。所以MD建立的沥青模型和计算结果通过试验充分证明,其具有合理性和可行性。

4 沥青不同组分分子动力学计算

本文将扩散融合过程分为扩散过程与融合过程两个阶段讨论,分别定义为:

(1)扩散过程 此过程从新、旧沥青接触开始至扩散融合层的厚度达到相对稳定最大值、相对浓度稳定并接近1.000时结束。此过程持续时间短,发生原因主要在于新、旧沥青的相对浓度在扩散融合层内过低,彼此分子迅速靠近并将分子间隙填满,以达到相对浓度较为稳定的状态,特征参数为相对浓度。

(2)融合过程 此过程从新、旧沥青接触开始持续进行,发生原因主要在于沥青分子在范德华力和

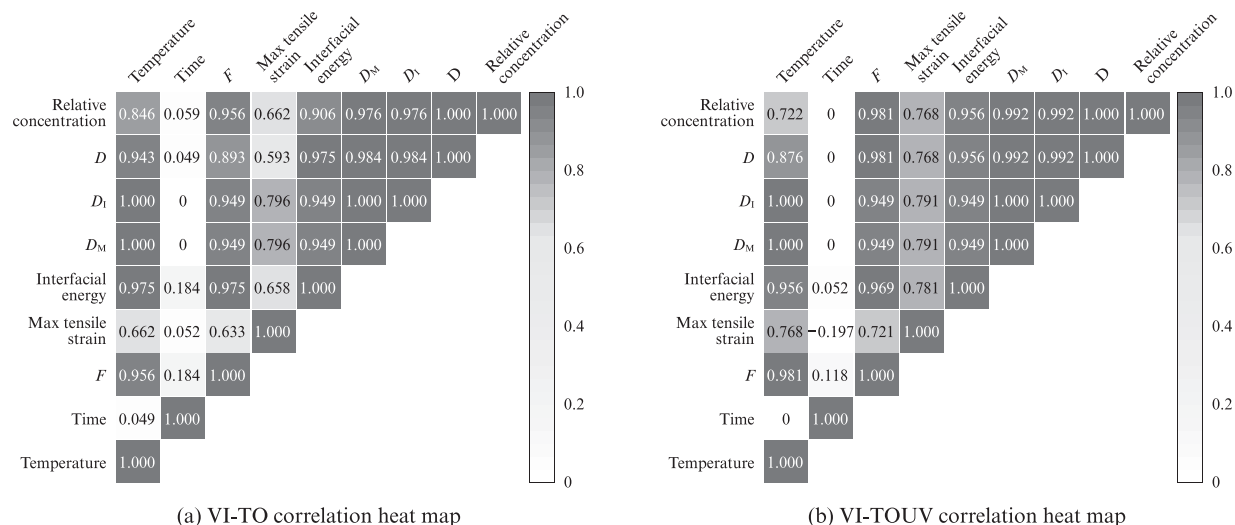


图 11 分子动力学计算结果、拉拔试验结果和荧光显微镜图像光学特征参数的相关性分析结果

Fig. 11 Correlation analysis of molecular dynamics, pull-off tensile test results and optical characteristic parameters of fluorescence images

电场力的作用下,使新、旧沥青不断向充分混溶状态变化,特征参数为扩散系数^[23].

通过上文 MD 计算结果分析,在 303 K 温度下扩散过程基本结束,故计算 VI-TO 与 VI-TOUV 的四

组分在 303 K 温度条件下的相对浓度与扩散系数,以排除扩散过程中的分子运动对融合过程扩散系数的影响,研究扩散和融合过程中沥青不同组分的变化情况,计算结果如图 12、13 所示.

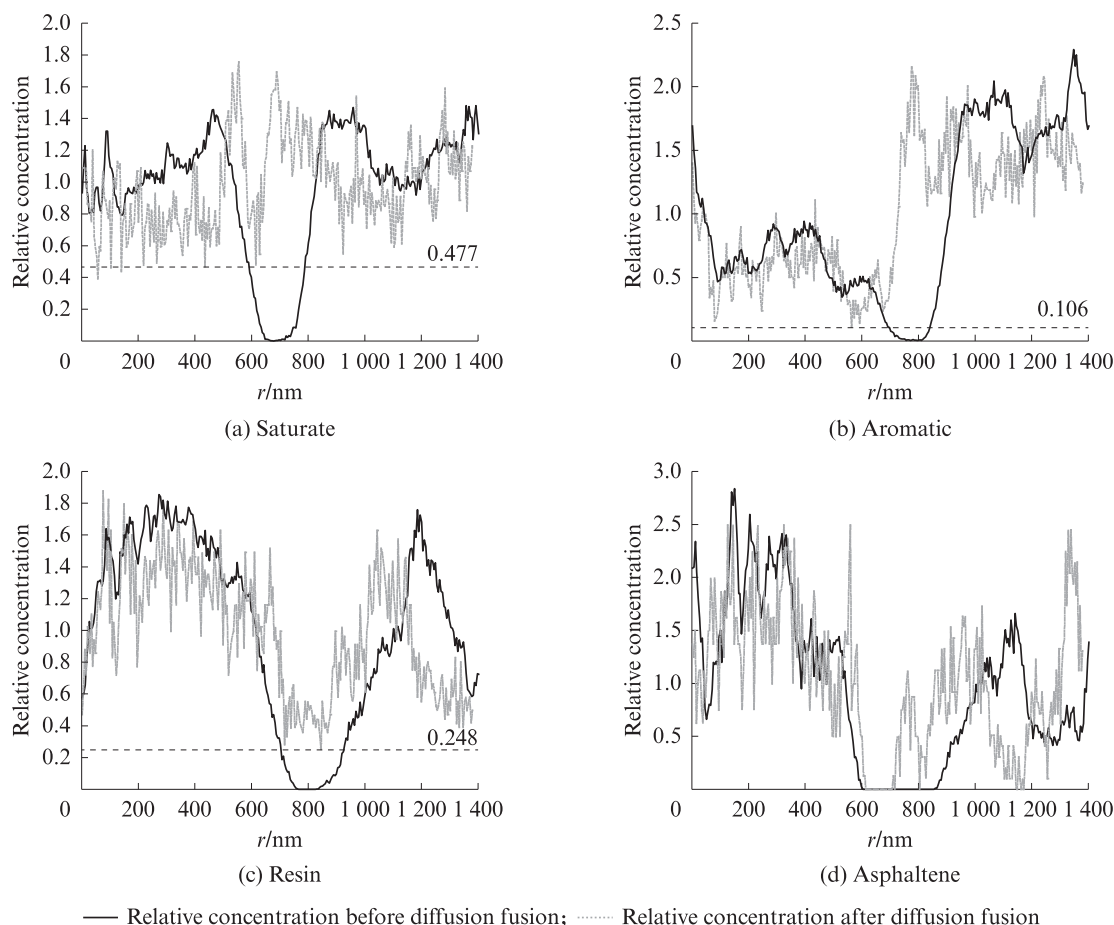


图 12 303 K VI-TO 四组分的相对浓度

Fig. 12 Relative concentration of four components in VI-TO at 303 K

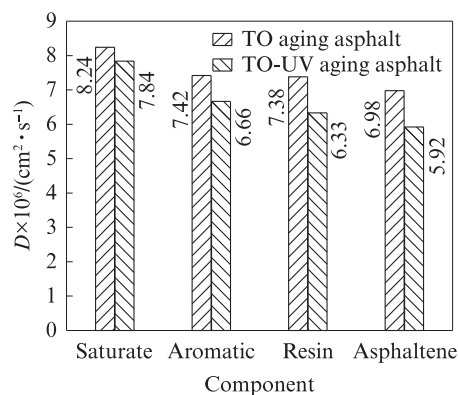


图13 303K老化沥青四组分的扩散系数

Fig. 13 Diffusion coefficients of four components in aging asphalt at 303K

由图12可知:

(1)在扩散过程中,除沥青质外,饱和分、芳香分和胶质在6~8 nm内的相对浓度均有所提高,分别增加0.477、0.106和0.248.4种组分在热氧老化沥青与基质沥青间均发生了相互扩散行为,且更易从基质沥青向热氧老化沥青中扩散.其中饱和分没有构建老化产物,老化前后的含量变化较小,但仍表现出很强的由基质沥青向热氧老化沥青中扩散的行为(图11(a)),分析原因在于其相对分子质量较小,多为长链状分子和环烷烃类,受范德华力的影响更强.

(2)相比于基质沥青,老化沥青具有更强的范德华力,所以饱和分更易向老化沥青中扩散.同时又被其它组分“裹挟”,使其拥有与其它组分相同的扩散行为,导致表现出饱和分更易从基质沥青向热氧老化沥青中扩散.由于沥青质分子包含连续苯环连接形成的大面积网状结构,相对分子质量大,相比于其它组分的分子结构,此类结构最难以发生扩散.

由图13可见:

(1)在扩散基本结束的融合过程中,四组分融合速率的大小顺序依次为:饱和分>芳香分>胶质>沥青质,2种老化方式下四组分扩散系数差值最小的为饱和分,最大的为沥青质.分析是由于饱和分结构有利于融合的发生,所以扩散系数最大,且很难发生老化反应,导致2种老化方式下的扩散系数差值最小.

(2)芳香分和胶质均存在带有苯环的链状分子,此类分子中苯环尚未形成大面积的网状结构,同样也较易发生融合行为.相较于芳香分,胶质的相对分子质量普遍更大,极性更强,生成的老化分子种类更多,所以扩散系数下降的程度更大.而沥青质为复杂芳香环物质,扩散系数最小,经紫外老化后,老化产物的含量大幅增加,融合速率的下降程度最大.

4 结论

(1)相较于热氧老化沥青,热氧-紫外老化沥青老化产物分子的含量多、相对分子质量大、体系分子极性更强,更不易与基质沥青扩散融合,与基质沥青的黏附性能较差.

(2)升高温度对新、旧沥青的扩散融合有促进作用.在10~40℃内,随着温度的增加,新、旧沥青可以更快地扩散融合.由40℃升至60℃时,升高温度对新、旧沥青扩散融合的促进作用逐渐减小,且对热氧-紫外老化沥青与基质沥青的扩散融合促进作用的减小速率更大.因此,在实际工况中,针对热氧-紫外老化沥青更宜采用添加再生剂的方式提高其与基质沥青的扩散融合程度.

(3)扩散过程由于分子热运动导致新、旧沥青分子快速靠近,新、旧沥青扩散融合程度的提升速度快,由10℃升至30℃时就能够以基本稳定的状态结束.融合阶段由于新、旧沥青分子在范德华力和电场力的作用下充分混溶,持续时间长,在30~60℃内,提高温度对新、旧沥青扩散融合的影响能力逐渐减小.建议新、旧沥青的扩散融合温度不低于40℃.

(4)沥青四组分融合速率的大小顺序依次为:饱和分>芳香分>胶质>沥青质.经紫外老化后,四组分的融合速率均有所下降,下降程度最小的为饱和分,最大的为沥青质.

(5)本文通过构建新、旧沥青的双层扩散融合模型进行分子动力学(MD)计算并且对模拟结果进行了验证,证明了模拟的合理性和准确性.但由于MD模拟技术仍具有一定的局限性,模拟计算的最佳扩散融合温度较试验温度略低.

参考文献:

- [1] 崔亚楠,崔树宇,郭立典.废机油再生SBS改性沥青的性能及机理[J].建筑材料学报,2022,25(2):164-170.
CUI Yanan, CUI Shuyu, GUO Lidian. Performance and mechanism of waste oil recycled SBS modified asphalt[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(2):164-170. (in Chinese)
- [2] 李秀君,高世柱,赵麟昊,等.水性环氧树脂改性泡沫沥青冷再生混合料性能[J].建筑材料学报,2021,24(4):874-880.
LI Xiujun, GAO Shizhu, ZHAO Linhao, et al. Evaluation on performance of cold recycled mixture with foamed bitumen with waterborne epoxy resin[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(4):874-880. (in Chinese)
- [3] 郭鹏,谢凤章,孟建玮,等.沥青再生过程中新-旧沥青界面混溶行为综述[J].材料导报,2020,34(13):13100-13108.

- GUO Peng, XIE Fengzhang, MENG Jianwei, et al. Review on the interface blending behavior of virgin asphalt and aged asphalt [J]. *Materials Reports*, 2020, 34(13):13100-13108. (in Chinese)
- [4] YANG R, KANG S, OZER H, et al. Environmental and economic analyses of recycled asphalt concrete mixtures based on material production and potential performance [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2015, 104:141-151.
- [5] MCDANIEL R S, SOLEYMANI H, ANDERSON R M, et al. Recommended use of reclaimed asphalt pavement in the superpave mix design method [R]. Virginia: Transportation Research Board Executive Committee, 2001.
- [6] WEN H F, ZHANG K. Investigation of blending mechanisms for reclaimed asphalt pavement binder and virgin binder in laboratory-produced reclaimed asphalt pavement mixtures [J]. *Transportation Research Record*, 2016, 2575(1):187-195.
- [7] ZHANG K, MUHUNTHAN B. Effects of production stages on blending and mechanical properties of asphalt mixtures with reclaimed asphalt pavement [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 149:679-689.
- [8] ZHAO S, HUANG B S, SHU X, et al. Quantitative evaluation of blending and diffusion in high RAP and RAS mixtures [J]. *Materials & Design*, 2016, 89:1161-1170.
- [9] 郭鹏,鲁承慧,谢凤章,等. 微观尺度下温拌再生混合料新-旧沥青界面融合特性[J]. *中国公路学报*, 2021, 34(10):89-97.
- GUO Peng, LU Chenghui, XIE Fengzhang, et al. Study on interfacial fusion characteristics of virgin and aged asphalt of warm mix recycled mixture at micro scale [J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2021, 34(10):89-97. (in Chinese)
- [10] 温彦凯,郭乃胜,王淋,等. 考虑胶浆黏附性的泡沫沥青冷再生混合料性能[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(6):1504-1511.
- WEN Yankai, GUO Naisheng, WANG Lin, et al. Performance of cold recycled mixture with foamed asphalt considering adhesion of mastics [J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(6):1504-1511. (in Chinese)
- [11] 郝培文,李洪祥,崔鹰翔,等. 新旧沥青融合程度对热再生沥青混合料性能影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(11):3837-3846.
- HAO Peiwei, LI Hongxiang, CUI Yingxiang, et al. Influence of blending degree between aged and virgin asphalt on performance of hot recycled asphalt mixture [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 40(11):3837-3846. (in Chinese)
- [12] NAVARO J, BRUNEAU D, DROUADAIN I, et al. Analyzing the influence of manufacturing conditions of reclaimed asphalt concrete on the characteristics of the asphalt binder: Development of a gradual binder extraction method [J]. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 2012, 58(2):21001.
- [13] 陈龙,支鹏飞,李晋,等. 新旧沥青界面融合实测与耗散粒子动力学模拟[J]. *山东大学学报(工学版)*, 2022, 52(3):61-69, 79.
- CHEN Long, ZHI Pengfei, LI Jin, et al. Measurement and dissipative particle dynamics simulation of interface diffusion between virgin and aged asphalt [J]. *Journal of Shandong University(Engineering Science)*, 2022, 52(3):61-69, 79. (in Chinese)
- Chinese)
- [14] 许勤. 基于分子扩散融合机制的沥青再生剂设计与性能验证[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2019.
- XU Meng. Design and performance verification of rejuvenator based on molecular diffusion fusion mechanism [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019. (in Chinese)
- [15] 屈鑫,丁鹤洋,汪海年. 道路沥青老化评价方法研究进展[J]. *中国公路学报*, 2022, 35(6):205-220.
- QU Xin, DING Heyang, WANG Hainian. The state-of-the-art review on evaluation methods of asphalt binder aging [J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2022, 35(6):205-220. (in Chinese)
- [16] ZHANG X R, NING Y F, ZHOU X X, et al. Quantifying the rejuvenation effects of soybean-oil on aged asphalt-binder using molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 317:128375.
- [17] 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)
- [18] XU M, YI J J, QI P, et al. Improved chemical system for molecular simulations of asphalt [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(4):3187-3198.
- [19] HUANG S C, TIA M, RUTH B E. Laboratory aging methods for simulation of field aging of asphalts [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1996, 8(3):147-152.
- [20] 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.
- LIN Yijing. Molecular dynamics study of diffusion behavior of virgin and recycled asphalt binder [D]. Nanjing: Southeast University, 2019. (in Chinese)
- [21] 黄卫东,周璐,吕泉,等. 基于拉拔实验的多种改性剂对沥青黏附与自愈合性能的影响[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2021, 49(5):670-679.
- HUANG Weidong, ZHOU Lu, LÜ Quan, et al. Effects of multiple modifiers on adhesive and self-healing properties of asphalt based on bitumen bond strength test [J]. *Journal of Tongji University(Natural Science)*, 2021, 49(5):670-679. (in Chinese)
- [22] 王威娜,徐青杰,周圣雄,等. 沥青-集料黏附作用评价方法综述[J]. *材料导报*, 2019, 33(13):2197-2205.
- WANG Weina, XU Qingjie, ZHOU Shengxiong, et al. A Review on evaluation methods of asphalt-aggregate adhesion [J]. *Materials Reports*, 2019, 33(13):2197-2205. (in Chinese)
- [23] 陈龙,何兆益,陈宏斌,等. 新-旧沥青界面再生流变特征及分子动力学模拟研究[J]. *中国公路学报*, 2019, 32(3):25-33.
- CHEN Long, HE Zhaoyi, CHEN Hongbin, et al. Rheological characteristics and molecular dynamics simulation of interface regeneration between virgin and aged asphalt [J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2019, 32(3):25-33. (in Chinese)