

文章编号:1671-8879(2017)03-0024-09

SBS 与沥青相容性及力学性能的 分子动力学模拟

苏曼曼¹,张洪亮¹,张永平²,张增平¹

(1. 长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室,陕西 西安 710064;
2. 杭州市公路管理局,浙江 杭州 310004)

摘要:为了更深入地了解 SBS 与沥青之间的相容性,以及 SBS 对沥青力学性能的改善效果,采用分子动力学模拟方法从分子层面上对 SBS 与沥青共混体系进行研究。选取沥青质、树脂和油分代表性化合物分子,采用材料工厂(Materials Studio, MS)软件组建沥青分子模型,同时根据 SBS 嵌段聚合物单体构建 SBS 分子模型,然后对沥青体系、SBS 体系及二者共混体系分别进行 100 °C、120 °C、140 °C、160 °C 和 180 °C 下的分子动力学模拟,计算各体系的溶解度参数、非键接相互作用能、范德华相互作用能、静电相互作用能,然后对沥青体系及 SBS 与沥青共混体系进行力学性能参数(包括弹性模量、体积模量和剪切模量)的分子动力学模拟计算。研究表明:随着温度的升高,沥青的溶解度参数越来越大,SBS 体系溶解度参数则随温度的升高先增大后减小;SBS 分子与沥青分子之间的非键接相互作用能和范德华相互作用能随温度的升高先增大后减小再增大,静电相互作用能随温度的升高先增大后减小;模拟温度为 140 °C 时,沥青与 SBS 的溶解度参数差异最小,各相互作用能最大,二者结构最稳定;SBS 与沥青共混体系的弹性模量、体积模量和剪切模量分别比基质沥青体系约提高了 12%、27% 和 26%。

关键词:道路工程;分子动力学;沥青;SBS;相容性;力学性能

中图分类号:U416.01 **文献标志码:**A

Miscibility and mechanical properties of SBS and asphalt blends based on molecular dynamics simulation

SU Man-man¹, ZHANG Hong-liang¹, ZHANG Yong-ping², ZHANG Zeng-ping¹

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China; 2. Hangzhou Highway Administration, Hangzhou 310004, Zhejiang, China)

Abstract: In order to understand the miscibility between SBS and asphalt, and the effect of SBS on mechanical properties of asphalt deeply, molecular dynamics simulation technique was used to study SBS and asphalt blends from molecular level. Representative molecules of asphalt components including asphaltene, resin and oil were chosen, and asphalt molecular model was

收稿日期:2016-11-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51208043);浙江省交通运输厅科技计划项目(2014H25)

作者简介:苏曼曼(1988-),女,山东济宁人,工学博士研究生,E-mail:ldusuman@126.com。

通讯作者:张洪亮(1974-),男,山东枣庄人,教授,博士研究生导师,E-mail:zhliang0105@163.com。

established by MS (Materials Studio) software. According to SBS block polymer monomer, SBS molecular model was built. Then the miscibility parameter, the no-bound interaction energy, Van der Waals interaction energy and electrostatic interaction energy were calculated based on the molecular dynamics simulation of asphalt system, SBS system and the two blends at different temperatures of 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C and 180 °C. Molecular dynamics simulation of mechanical property parameters including elastic modulus, bulk modulus and shear modulus of asphalt system and SBS modified asphalt system were calculated. The results show that the miscibility of asphalt increases with the rise of temperature, while the miscibility of SBS increases first and then decreases as temperature rises. The no-bound interaction energy and Van der Waals interaction energy of SBS molecules and asphalt molecules increase first then decrease, and then increase again as temperature rises. The electrostatic interaction energy of SBS and asphalt system increases first and then decreases as temperature rises. At the temperature of 140 °C, miscibility of SBS and asphalt have the minimum gap and the interaction energies run up to the peak values, which means at this temperature, SBS and asphalt blends has the most stable structure. Compared to asphalt system, the elastic modulus, bulk modulus and shear modulus of SBS and asphalt blends increase 12%, 27% and 26% respectively. 6 tabs, 11 figs, 28 refs.

Key words: road engineering; molecular dynamics; asphalt; SBS; miscibility; mechanical property

0 引言

沥青改性剂在道路工程中的运用越来越广泛,其中 SBS 能有效改善基质沥青的感温性、抗老化性和稳定性等。由于沥青的结构、性质与 SBS 存在较大差异,二者共混后的相容性直接关系到改性沥青的形态结构和使用性能,因此相容性问题是 SBS 与沥青共混物性能研究的重要内容,有必要对其进行深入研究。诸多学者对 SBS 改性沥青的改性机理进行了研究:黄卫东等通过荧光显微镜观察了 SBS 在沥青中的结构与形态,查看了 SBS 在沥青中的分布情况^[1];肖鹏等通过红外光谱解释了 SBS 与沥青之间的相容性反应^[2],但仅依靠 SBS 在沥青中的分布形态及分散状态并不能很好地研究二者的相容性,有必要进行分子层面的深入研究。

近年来,分子动力学模拟技术逐渐被运用于道路材料领域。Takanohashi 等建立了沥青质分子模型,运用分子模拟方法研究了石油沥青的聚沉机理^[3];Murgich 等建立了沥青质分子模型和树脂分子模型,分析了沥青与集料的黏结作用机理^[4];于维钊等采用分子动力学模拟手段研究了沥青质在石英表面的吸附行为^[5];Zhang 等采用分子模拟技术研究了不同沥青模型系统的温度依赖性、沥青质扩散速度、旋转弛豫时间^[6];Bhasin 等采用分子动力学

模拟技术探讨了沥青黏合剂扩散系数及自我修复的性能^[7];Yao 等采用分子动力学方法研究了沥青中加入熟石灰前后,沥青与集料界面的黏附性^[8];Ungerer 等对不同分子类型的沥青质进行分子动力学模拟,研究了沥青质的聚集行为^[9];Silva 等对沥青质模型进行了分子侧链末端杂原子替换,研究了不同杂原子对沥青质聚集现象的影响^[10];朱建勇等采用分子动力学模拟方法研究了不同胺类抗剥落剂与沥青分子的相互作用^[11];郭猛采用分子动力学方法研究了沥青与不同金属氧化物间的界面强度^[12];王鹏等根据原子体积与分子动力学轨迹图研究了沥青质结构对沥青微观相态组成的影响^[13];于共奇通过分子动力学模拟手段解释了不同溶剂中沥青质的结构变化^[14]。

分子模拟技术在大分子化学材料间的相容性应用研究方面已经非常普遍。廖黎琼等采用分子动力学模拟方法在 COMPASS 力场下,研究了不同质量比下聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚乳酸共混物的相容性,并采用共混物的内聚能密度衡量了共混物的相容性效果^[15];姚旭等采用分子动力学模拟方法,从溶解度参数、结合能等方面分析了端羟基聚丁二烯与四氢呋喃、甲苯、乙醚和乙醇 4 种溶剂的相容性^[16];蔡贾林等采用分子动力学模拟方法通过结合能等评价了端羟基聚醚与增塑剂的相容性^[17];刘倩

等采用分子动力学模拟方法在 COMPASS 力场下,对纯物质在不同聚合度下的溶解度参数、不同比例的共混物内聚能密度进行了模拟计算,进而确定了杜仲胶与天然橡胶相容性较好时的掺配比例^[18];杨洁采用分子动力学方法研究了胶黏剂多组分体系的配方,并选用溶解度参数作为共混物相容性评价指标,研究了温度、压力对溶解度参数的影响^[19]。综上,采用分子动力学模拟方法研究沥青与聚合物 SBS 的相容性的研究鲜有报道,且由高分子材料相容性的研究结果可知,采用分子动力学模拟手段进行沥青与 SBS 相容性、力学性能的研究是可行的。

鉴于此,本文采用 3 种不同化合物代表沥青三组分,将三组分代表性分子模型进行组装建立沥青模型;根据 SBS 嵌段共聚物的特点建立 SBS 模型;采用分子动力学模拟手段计算 SBS 与沥青共混物的内聚能密度和相互作用能,对二者的相容性进行研究;进而采用分子动力学模拟技术计算沥青、SBS 与沥青共混物的力学性能参数,以及 SBS 对基质沥青力学性能的改善效果。

1 计算参数

1.1 相容性表征参数

1.1.1 溶解度

2 种材料的溶解度参数 δ 差别越小,越容易互相混溶,所以溶解度参数可作为指标来评价 SBS 与沥青的相容性效果^[20]。根据聚合物共混物混合热理论可知,内聚能密度为消除 1 mol 物质全部分子间作用力所需的能量,是表征物质分子间相互作用力强弱的物理量,而内聚能密度的平方根即为溶解度参数 δ

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{\text{coh}}}{V}} \quad (1)$$

式中: E_{coh} 为内聚能(J); V 为真实分子体积(cm^3)。

1.1.2 相互作用能

在分子动力学模拟过程中,各体系的分子键长和键角不断发生变化,其变形和扭曲比较复杂。为评价各体系的稳定性,本文采用分子间的非键接相互作用能、范德华相互作用能和静电相互作用能作为评价指标。以 a 、 b 两体系为例,相互作用能计算公式为

$$E_n = E_{abn} - E_{an} - E_{bn} \quad (2)$$

$$E_V = E_{abV} - E_{aV} - E_{bV} \quad (3)$$

$$E_\epsilon = E_{ab\epsilon} - E_{a\epsilon} - E_{b\epsilon} \quad (4)$$

式中: E_n 为 a 、 b 体系非键接相互作用能(kJ/mol); E_V 为 a 、 b 体系范德华相互作用能(kJ/mol); E_ϵ 为 a 、 b 体系静电相互作用能(kJ/mol); E_{abn} 、 E_{an} 、 E_{bn} 分别为 ab 共混体系、 a 体系、 b 体系的非键接能(kJ/mol); E_{abV} 、 E_{aV} 、 E_{bV} 分别为 ab 共混体系、 a 体系、 b 体系的范德华势能(kJ/mol); $E_{ab\epsilon}$ 、 $E_{a\epsilon}$ 、 $E_{b\epsilon}$ 分别为 ab 共混体系、 a 体系、 b 体系的静电势能(kJ/mol)。

1.2 力学性质表征参数

在分子模拟计算中,任一受到外力作用的体系都处在应力状态下,会引起体系内粒子相对位置的改变。对于各向同性的材料,其应力应变行为仅由拉梅常数便可完全描述,此时体系的刚度矩阵 \mathbf{c} 可通过拉梅常数建立其与应力应变之间的关系,进而可计算各体系的体积模量 K 、剪切模量 G 。本文各体系的体积模量 K 、剪切模量 G 按照 Hill 法计算,具体为

$$K_H = (K_V + K_R) / 2 \quad (5)$$

$$K_V = [c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{23} + c_{13})] / 9 \quad (6)$$

$$K_R = 1 / [s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{22} + s_{13})] \quad (7)$$

$$G_H = (G_V + G_R) / 2 \quad (8)$$

$$G_V = [c_{11} + c_{22} + c_{33} - (c_{12} + c_{23} + c_{31}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})] / 15 \quad (9)$$

$$G_R = 15 / [4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{23} + s_{31}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66})] \quad (10)$$

式中: K_H 为 Hill 法体积模量近似均值; K_V 为 Voigt 法体积模量近似上限值; K_R 为 Reuss 法体积模量近似下限值; c_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, 6$)为体系刚度矩阵 \mathbf{c} 中的分量值; s_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, 6$)为体系柔度矩阵 \mathbf{s} 中的分量值; G_H 为 Hill 法剪切模量近似均值; G_V 为 Voigt 法剪切模量近似上限值; G_R 为 Reuss 法剪切模量近似下限值。

2 模型构建与模拟方法

2.1 沥青分子模型

本文采用三维材料科学模拟软件材料工厂 (Materials Studio, MS) 中的 Amorphous Cell 模块建立沥青和 SBS 的分子动力学模型。中国《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTJ 052—2000) 中将沥青分为沥青质、树脂和油分 3 个组分。因此,本文对每个组分构建代表性分子模型,按照各组分质量比组装得到沥青分子模型。

Storm 等对沥青各组分进行核磁共振分析,试验结果表明烷烃分子链长度分布在 $C_{16} \sim C_{36}$ 之间,

C_{22} 位于这个区间的中间部分^[21];Kowalewski 等指出沥青中所含的烷烃中二十二烷($C_{22}H_{46}$)的含量最高,且 $C_{22}H_{46}$ 的软化点和沸点与多数沥青油分的软化点、沸点较为一致,因此,本文选取 $C_{22}H_{46}$ 作为油分的代表分子^[22]。此外,1,7-二甲基萘分子结构的芳香环数量与支链数量使其较适合作为油分和沥青质的中间物,故选取该化合物作为树脂代表分子。Artok 等对沥青质进行了核磁共振试验,结果显示沥青质中包含 1 个中等大小的芳环组和一些较短支链,验证了 Rogel 提出的经典沥青质分子模型,故本文采用该分子模型表征沥青质^[23-24]。沥青三组分的分子模型如图 1 所示。根据 3 种组分的代表分子在 MS 软件中分别建立三维分子模型,如图 2 所示。

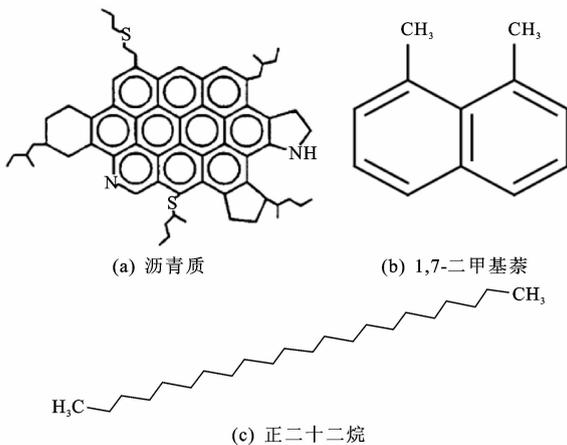


图 1 沥青各组分单体分子结构

Fig. 1 Monomer molecular structure of each asphalt component

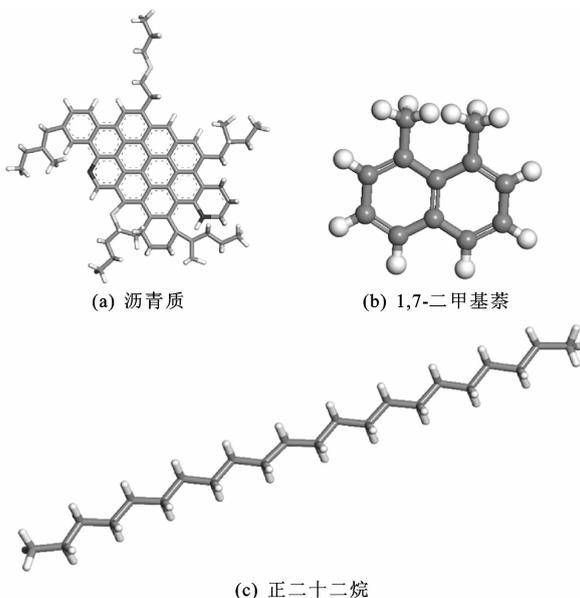


图 2 沥青各组分单体 3D 模型

Fig. 2 Three-dimensional model of each asphalt component

沥青中链烷烃和环烷烃的碳原子数比为 72.2 :

27.8,故将 $C_{22}H_{46}$ 和 1,7-二甲基萘的含量(质量分数,下同)分别定为 59.6%、19.7%,沥青质含量定为 20.7%。该沥青共混比例由 Zhang 等经过大量试验研究和分子动力学模拟得出,并证实了沥青模型密度、自扩散系数、热膨胀系数及受力下的力学状态与实际沥青性质相符^[25-28]。沥青分子模型各组分分子数和质量分数如表 1 所示。

表 1 各组分分子数与质量分数

Tab. 1 Molecular number and mass fraction of each asphalt component

组分	分子数	质量分数/%
沥青质	5	20.7
树脂(1,7-二甲基萘)	27	19.7
油分($C_{22}H_{46}$)	41	59.6

在 MS 软件中的 Amorphous Cell 晶胞建立界面添加沥青质、树脂和油分代表性化合物分子模型,根据表 1 的分子数组装沥青分子模型。由于沥青体系能量较高,需对其进行优化,其目的:一是降低体系能量,使体系处于势能较低的稳定状态;二是消除共混体系中的不合理结构,使模型结构更加合理。在 COMPASS 力场下对沥青模型进行优化,设置迭代次数为 200。

优化过程中,沥青模型体系的密度随迭代次数的变化规律如图 3 所示。由图 3 可知,密度随迭代次数的增多先减小后增大,体系在力场刚开始时结构松散,导致密度变小,随着分子间的相互作用,密度逐渐增长至稳定。在模拟结束时,体系密度约为 1.02 g/cm^3 ,接近沥青的真实密度 1.09 g/cm^3 。

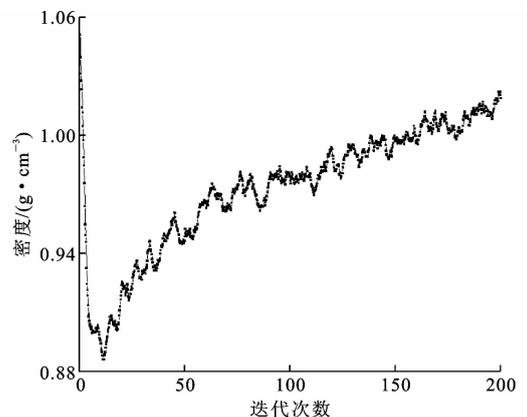


图 3 沥青模型密度随迭代次数的变化

Fig. 3 Change of asphalt model density with iteration number

下页图 4 为沥青在几何优化过程中能量的变化,可见能量在优化初期随迭代次数的增多出现骤降,在迭代次数约为 150 时逐渐收敛。最终,模拟结束后,能量由初始的 $31\,605 \text{ kJ/mol}$ 降低至 $6\,422 \text{ kJ/mol}$ 。

优化后的沥青模型如图 5 所示。

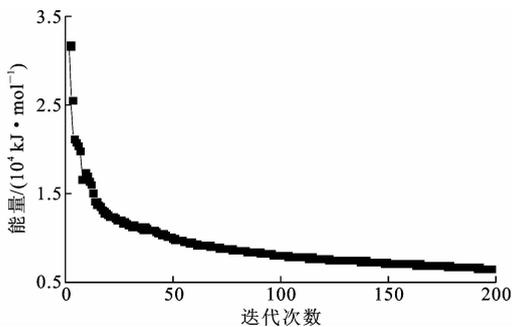


图 4 沥青模型能量随迭代次数的变化

Fig. 4 Change of asphalt model energy with iteration number

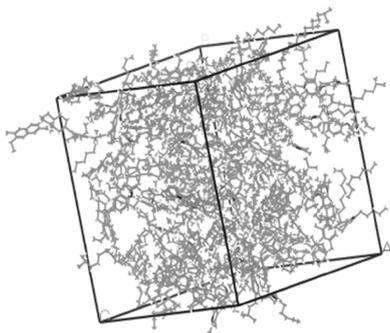


图 5 优化后沥青大分子 3D 模型

Fig. 5 Three-dimensional model of asphalt molecular after optimization

2.2 SBS 聚合物模型

SBS 是一种热塑性弹性体,在高温下呈塑性,易与沥青共混,是以丁二烯和苯乙烯为单体采用阴离子聚合制得的嵌段共聚物。嵌段线形 SBS 的分子式为 $[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]_m-[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2]_n$ 。在 MS 软件中分别构建苯乙烯和 1,3-丁二烯单体分子模型,如图 6 所示,进而在软件的 Block Copolymer 界面构建 SBS 模型。

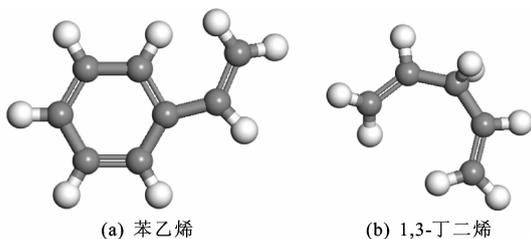


图 6 SBS 单体分子模型

Fig. 6 Monomer molecular models of SBS

SBS 初始分子模型能量较高,且体系结构不稳定,需对该模型进行几何结构优化和能量优化。在 COMPASS 力场下进行优化,迭代次数设为 200。优化过程中能量变化如图 7 所示。由图 7 可知,进

行 200 次几何结构优化和能量优化后,能量由 14 401 kJ/mol 降低到 1 598 kJ/mol 并趋于稳定,此时得到 SBS 最终模型,如图 8 所示。

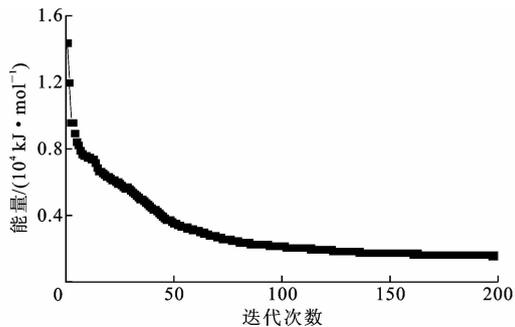


图 7 SBS 模型能量随迭代次数的变化

Fig. 7 Change of SBS model energy with iteration number

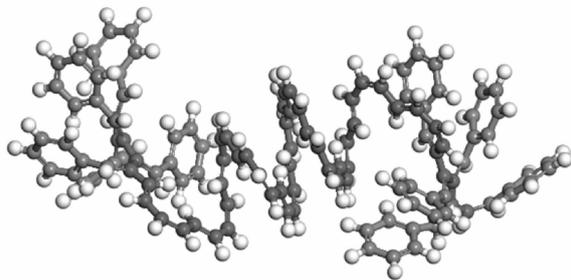


图 8 SBS 嵌段共聚物模型

Fig. 8 SBS block copolymer model

2.3 SBS 与沥青共混物分子动力学模拟

在 Amorphous Cell 模块中建立 SBS 与沥青二者的共混物体系。SBS 在沥青中的掺量(质量分数,下同)一般为 4%~6%,本文设定沥青与 SBS 共混比例时 SBS 掺量为 5%,共混体系模型如图 9 所示。

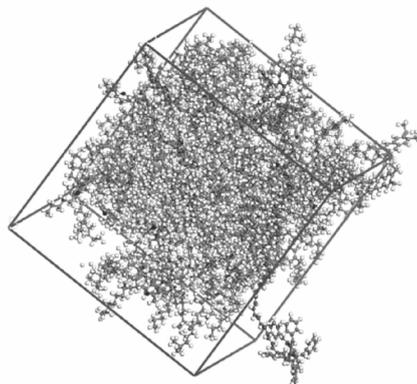


图 9 SBS 与沥青共混体系

Fig. 9 SBS and asphalt blends system

对 SBS 与沥青共混体系进行 NVT 正则系统(即系统的原子数 N 、体积 V 和温度 T 都保持不变,并且总动量为 0)下的分子动力学模拟,模拟温度分别采用 100 °C、120 °C、140 °C、160 °C 和 180 °C,计算精确

度选择中度,模拟迭代次数为 2 000。软件内置的 Analysis 直接对分子运动轨迹数据进行分析,可得到不同温度下共混体系的溶解度参数和相互作用能。

根据溶解度参数和相互作用能选定较为稳定的体系所对应的模拟温度,进而进行沥青体系、SBS 与沥青共混体系力学性质的模拟计算。计算过程中,MS 软件内部计算程序将应变依次施加在模型体系的正轴向与偏轴向 6 个方向上,加载分 4 步分别施加 4 个应变值(-0.005、-0.001、0.001、0.005)。施加应变后即可得到相应的应力,进而可求得刚度系数 c_{ij} ,即可得到单胞模型的弹性刚度矩阵,进而计算各体系的力学参数。

3 结果与讨论

3.1 相容性分析

对不同温度下的沥青分子体系、SBS 聚合物体系、SBS 与沥青共混体系进行分子动力学模拟,因分子间的相互作用,在模拟过程中体系内部发生了很大变化。图 10 为 120 °C 下分子能量随迭代次数的变化,整个体系的总能量、非键接能、动能和势能均随迭代次数的增长逐渐趋于收敛,这表明整个体系结构能量趋于稳定。对各体系进行分子动力学模拟后得到稳定结构,即可进行溶解度参数和范德华相互作用能计算。

3.1.1 温度对 SBS 与沥青共混物相容性的影响

沥青分子体系、SBS 嵌段聚合物体系在不同温度下的溶解度参数如表 2 所示。由表 2 可知,随着

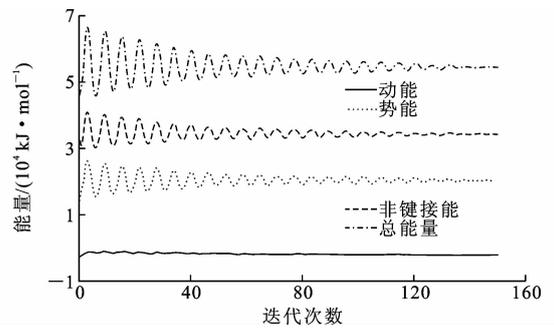


图 10 SBS 与沥青混合体系在 120 °C 时的能量变化
Fig. 10 Changes of SBS and asphalt blends system energies at temperature of 120 °C

温度的升高,沥青体系的溶解度参数总体保持增大趋势,SBS 的溶解度参数则随温度的升高先增大后减小。显然,随着温度升高,SBS 与沥青更容易解聚,且在温度为 140 °C 时,SBS 与沥青的溶解度参数最为相近,可预测在 140 °C 温度下,SBS 与沥青形成的结构更稳定。

表 2 不同温度下的溶解度参数

Tab. 2 Solubility parameters under different temperatures

温度/°C	100	120	140	160	180
沥青溶解度参数/(J · cm ⁻³) ^{0.5}	15.472	15.561	15.827	15.774	16.107
SBS 溶解度参数/(J · cm ⁻³) ^{0.5}	8.493	8.743	12.646	8.902	8.306

3.1.2 相互作用能

经过分子动力学模拟后,不同体系在不同温度下的非键接能、范德华势能和静电势能分别见表 3~表 5。根据表中数据及式(2)~式(4),分别计算非键接相互作用能、范德华相互作用能和静电相互作用能,计算结果如下页图 11 所示。

表 3 不同温度下的非键接能

Tab. 3 No-bond energy under different temperatures

温度/°C	100	120	140	160	180
沥青非键接能/(kJ · mol ⁻¹)	-1 558.240	-1 288.030	-1 154.910	-931.283	-1 558.240
SBS 非键接能/(kJ · mol ⁻¹)	226.140	172.574	135.214	183.310	226.140
SBS 改性沥青非键接能/(kJ · mol ⁻¹)	-1 023.62	-760.63	-540.90	-553.25	-1 023.62

表 4 不同温度下的范德华势能

Tab. 4 Van der Waals potential energy under different temperatures

温度/°C	100	120	140	160	180
沥青范德华势能/(kJ · mol ⁻¹)	-1 876.87	-1 617.42	-1 494.30	-1 268.47	-1 876.87
SBS 范德华势能/(kJ · mol ⁻¹)	202.740	153.040	115.311	148.350	202.740
SBS 改性沥青范德华势能/(kJ · mol ⁻¹)	-1 372.22	-1 115.03	-927.19	-928.38	-1 372.22

表 5 不同温度下的静电势能

Tab. 5 Electrostatic potential energy under different temperatures

温度/°C	100	120	140	160	180
沥青静电势能/(kJ · mol ⁻¹)	318.63	329.31	339.39	337.18	318.63
SBS 静电势能/(kJ · mol ⁻¹)	23.40	19.54	19.90	18.23	23.40
SBS 改性沥青静电势能/(kJ · mol ⁻¹)	348.59	354.38	386.29	375.13	348.59

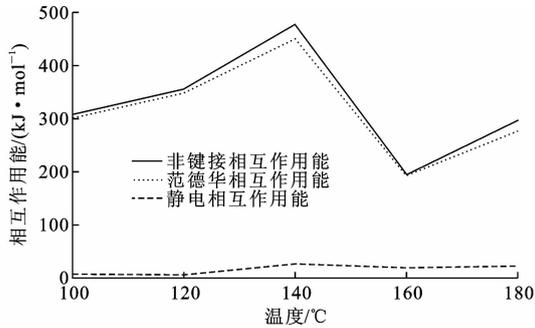


图 11 相互作用能随温度的变化曲线

Fig. 11 Changes of interaction energy with temperature

由图 11 可知,温度对非键接相互作用能、范德华相互作用能和静电相互作用能影响非常大,且三者 100 °C~160 °C 范围内均随温度的升高先增大后减小,在 140 °C 附近时各相互作用能达

到最大值。相互作用能的增大意味着 SBS 与沥青共混体系越来越稳定。可以得出结论:在 140 °C 时 SBS 改性沥青结构最稳定,沥青性能的改善效果最好。这一结论与溶解度参数分析得出的结论一致。

3.2 力学性质分析

由上述分析可知,温度为 140 °C 时,基质沥青体系与 SBS 改性沥青体系的相容性最好,体系最为稳定。因此,进行共混体系力学性质模拟时,设定模拟温度为 140 °C,计算每个体系的弹性刚度矩阵分量 c_b (GPa) 和弹性柔度矩阵分量。基质沥青体系弹性刚度矩阵 c_b (GPa) 和弹性柔度矩阵 s_b (TPa⁻¹)、SBS 改性沥青体系的弹性刚度矩阵 c_s (GPa) 和弹性柔度矩阵 s_s (TPa⁻¹) 分别为

$$c_b = \begin{bmatrix} 2.1844 & 0.6458 & -0.0917 & -0.4274 & 0.4565 & -0.3681 \\ 0.6458 & -1.8416 & -2.0942 & -0.5678 & 0.2153 & 0.4419 \\ -0.0917 & -2.0942 & 5.1977 & -0.0318 & 0.2030 & 0.9230 \\ -0.4274 & -0.5678 & -0.0318 & -2.9255 & -0.6503 & 0.0872 \\ 0.4565 & 0.2153 & 0.2030 & -0.6503 & -0.7907 & 0.1602 \\ -0.3618 & 0.4419 & 0.9230 & 0.0872 & 0.1602 & -1.3604 \end{bmatrix} \quad (11)$$

$$s_b = \begin{bmatrix} 38.2019 & 155.0083 & 46.9611 & -157.2895 & 369.6692 & 31.4621 \\ 155.0083 & -478.8353 & -126.7670 & 113.3304 & -228.0627 & -303.0949 \\ 46.9611 & -126.7670 & 133.9808 & 8.8321 & 25.5171 & 40.7830 \\ -157.2895 & 113.3304 & 8.8321 & -403.5549 & 294.4571 & 96.2142 \\ 369.6692 & -228.0627 & 25.5171 & 294.4571 & -1410.5687 & -304.0440 \\ 31.4621 & -303.0949 & 40.7830 & 96.2142 & -304.0440 & -844.0266 \end{bmatrix} \quad (12)$$

$$c_s = \begin{bmatrix} 14.7845 & 0.1527 & 0.2159 & -0.4281 & 0.2193 & 1.2073 \\ 0.1527 & -1.3141 & -1.7442 & 0.4653 & 1.7208 & 0.9323 \\ 0.2159 & -1.7442 & -1.8067 & 0.2024 & -0.5164 & -0.0673 \\ -0.4281 & 0.4653 & 0.2024 & 4.8708 & 0.4771 & -0.4241 \\ 0.2193 & 1.7208 & 0.5164 & 0.4771 & -1.6216 & -0.1197 \\ 1.2073 & -0.9323 & -0.0673 & -0.4241 & -0.1197 & -2.3808 \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$s_s = \begin{bmatrix} 65.1711 & 3.3636 & 0.7791 & 6.8091 & 8.9327 & 29.8973 \\ 3.3636 & 255.7874 & -356.6624 & -54.6998 & 376.5823 & -97.5697 \\ 0.7791 & -356.6624 & -18.0438 & 83.6007 & -329.1037 & 144.8649 \\ 6.8091 & -54.6998 & 83.6007 & 208.5668 & -21.3817 & -13.5662 \\ 8.9327 & 376.5823 & -329.1037 & -21.3817 & -107.8586 & -122.8835 \\ 29.8973 & -97.5697 & 144.8649 & -13.5662 & 122.8835 & -362.1577 \end{bmatrix} \quad (14)$$

根据式(11)~式(14)中的数据,按照式(5)~式(10)分别计算基质沥青体系和 SBS 与沥青共混体系的弹性模量 E 、体积模量 K 和剪切模量 G ,计算结果如表 6 所示。

由表 6 可知,与基质沥青相比,SBS 改性沥青的

表 6 各体系力学性质参数对比

Tab. 6 Comparison of mechanical property parameters of different systems

参数	E	K	G
基质沥青	3.4781	4.4193	0.7859
SBS 改性沥青	3.9095	5.6396	0.9903

各个力学参数均有一定的提高,其中弹性模量约增加了12%,体积模量约增加了27%,剪切模量约增加了26%。对沥青来说,弹性模量是所建立晶胞体系在应力作用下抗变形能力的表征,剪切模量体现了体系在剪应力作用下抗剪切变形的能力。显然,聚合物改性剂SBS的加入明显提高了沥青的力学性能。

4 结 语

(1)随着温度的升高,沥青体系的溶解度参数总体保持增大的趋势,SBS体系的溶解度则随温度的升高先增大后减小。在温度为140℃时,SBS与沥青的溶解度参数最为相近,可预测温度为140℃时,SBS与沥青之间形成的结构更为稳定。

(2)SBS与沥青共混体系的非键接相互作用能、范德华相互作用能和静电相互作用能均随温度的升高先增大后减小然后再增大,在温度为140℃时各相互作用能达到最大值。因此,可以认为在140℃时SBS改性沥青结构最稳定,沥青性能的改善效果较好。

(3)SBS改性沥青的各个力学参数均较基质沥青体系有一定的提高,其中弹性模量约增加了12%,体积模量约增加了27%,剪切模量约增加了26%。

(4)SBS分子与沥青分子如何进行反应,二者作用后各自分子结构的具体改变及二者相互作用机理是下一步的研究重点。

参考文献:

References:

[1] 黄卫东,孙立军,游宏. SBS改性沥青流变性质与显微结构的关系[J]. 同济大学学报:自然科学版,2003,31(8):916-920.
HUANG WEI-dong, SUN Li-jun, YOU Hong. Relationship between rheological properties and microstructure of SBS modified asphalt [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2003, 31(8): 916-920.

[2] 肖鹏,康爱红,李雪峰. 基于红外光谱法的SBS改性沥青共混机理[J]. 江苏大学学报:自然科学版,2005,26(6):529-532.
XIAO Peng, KANG Ai-hong, LI Xue-feng. Cross blend mechanism of SBS modified asphalt based on infrared spectra[J]. Journal of Jiangsu University: Natural Science, 2005, 26(6): 529-532.

[3] TAKANOHASHI T, IINO M, NAKAMURA K. Evaluation of association of solvent-soluble molecules of bituminous coal by computer simulation[J]. Energy & Fuels, 1994, 8(2): 395-398.

[4] MURGICH J, RODRÍGUEZ J, ARAY Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins[J]. Energy & Fuels, 1996, 10(1): 68-76.

[5] 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 Wei-zhao, QIAO Gui-min, ZHANG Jun, et al. Molecular dynamics simulation of asphaltene absorption on quartz surface[J]. Aata Petrolei Sinica; Petroleum Processing Section, 2012, 28(1): 76-82.

[6] ZHANG L, GREENFIELD M L. Relaxation time, diffusion, and viscosity analysis of model asphalt systems using molecular simulation[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 127(19): 194502.

[7] BHASIN A, BOMMAVARAM R, GREENFIELD M L, et al. Use of molecular dynamics to investigate self-healing mechanisms in asphalt binders[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 23(4): 485-492.

[8] YAO H, DAI Q L, YOU Z P. Chemo-physical analysis and molecular dynamics (MD) simulation of moisture susceptibility of nano hydrated lime modified asphalt mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2015, 101: 536-547.

[9] UNGERER P, RIGBY D, LEBLANC B, et al. Sensitivity of the aggregation behaviour of asphaltenes to molecular weight and structure using molecular dynamics[J]. Molecular Simulation, 2014, 40(1/2/3): 115-122.

[10] SILVA H S, SODERO A C R, BOUYSSIERE B, et al. Molecular dynamics study of nanoaggregation in asphaltene mixtures: Effects of the N, O, and S heteroatoms[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(7): 5656-5664.

[11] 朱建勇,何兆益. 抗剥落剂与沥青相容性的分子动力学研究[J]. 公路交通科技, 2016, 33(1): 34-40.
ZHU Jian-yong, HE Zhao-yi. Research of compatibility of asphalt and anti-stripping agent using molecular dynamics[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2016, 33(1): 34-40.

[12] 郭猛. 沥青与矿料界面作用机理及多尺度评价方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
GUO Meng. Study on mechanism and multiscale evaluation method of interfacial interaction between asphalt binder and mineral aggregate [D]. Harbin:

- Harbin Institute of Technology, 2015.
- [13] 王 鹏,董泽蛟,谭忆秋,等.基于分子模拟的沥青蜂状结构成因探究[J].中国公路学报,2016,29(3):9-16.
WANG Peng, DONG Ze-jiao, TAN Yi-qiu, et al. Research on the formation mechanism of bee-like structures in asphalt binders based on molecular simulations[J]. China Journal of Highway and Transport, 2016, 29(3):9-16.
- [14] 于共奇.重质油组分及其溶解机理的分子动力学研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2013.
YU Gong-qi. Molecular dynamics study of the composition and the dissolution theory of heavy oil[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2013.
- [15] 廖黎琼,付一政,梁晓艳,等. PET/PLA 共混物相容性的分子动力学模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5):170-174.
LIAO Li-qiong, FU Yi-zheng, LIANG Xiao-yan, et al. Molecular dynamics simulation on miscibility of polyethylene terephthalate/poly lactide blends[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2012, 28(5):170-174.
- [16] 姚 旭,刘 博,王焯军.端羟基聚丁二烯与有机溶剂相容性的分子动力学模拟[J].科学技术与工程, 2014, 14(29):110-113.
YAO Xu, LIU Bo, WANG Xuan-jun. Molecular dynamics simulation on miscibility of hydroxyl-terminated polybutadiene-organic solvents[J]. Science Technology and Engineering, 2014, 14(29):110-113.
- [17] 蔡贾林,郑申声,郑保辉,等. HTPE/增塑剂共混体系相容性的分子动力学模拟[J].含能材料, 2014, 22(5):588-593.
CAI Jia-lin, ZHENG Shen-sheng, ZHENG Bao-hui, et al. Molecular dynamics simulation on the compatibilities of HTPE/plasticizer mixtures[J]. Chinese Journal of Energetic Material, 2014, 22(5):588-593.
- [18] 刘 倩,岳 红,江 浩,等.杜仲胶/天然橡胶共混物的分子动力学模拟和耗散粒子动力学模拟[J].材料导报,2012,26(3):141-145,149.
LIU Qian, YUE Hong, JIANG Hao, et al. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulation of TPI/NR blends[J]. Material Review, 2012, 26(3):141-145, 149.
- [19] 杨 洁.聚氨酯及丙烯酸酯胶黏剂体系与小分子相容性的分子动力学模拟研究[D].北京:北京化工大学,2014.
YANG Jie. Study on the compatibility of polyacrylate and PDMU in molecular dynamics simulation[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [20] HILDEBRAND J H, PRAUSNITZ J M, SCOTT R L. Regular and related solutions; The solubility of gases, liquids, and solids[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1970.
- [21] STORM D A, SHEU E Y, DETAR M M. Macrostructure of asphaltenes in vacuum residue by small-angle X-ray scattering[J]. Fuel, 1993, 72(7):977-981.
- [22] KOWALEWSKI I, VANDENBROUCKE M, HUC A Y, et al. Preliminary results on molecular modeling of asphaltenes using structure elucidation programs in conjunction with molecular simulation programs[J]. Energy & Fuels, 1996, 10(1):97-107.
- [23] ARTOK L, SU Y, HIROSE Y, et al. Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene[J]. Energy & Fuels, 1999, 13(2):287-296.
- [24] ROGEL E. Theoretical estimation of the solubility parameter distributions of asphaltenes, resins, and oils from crude oils and related materials[J]. Energy & Fuels, 1997, 11(4):920-925.
- [25] ZHANG L Q, GREENFIELD M L. Analyzing properties of model asphalts using molecular simulation[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(3):1712-1716.
- [26] ZHANG S F, SUN L L, XU J B, et al. Aggregate structure in heavy crude oil: Using a dissipative particle dynamics based mesoscale platform[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(8):4312-4326.
- [27] ZHANG L Q, GREENFIELD M L. Rotational relaxation times of individual compounds within simulations of molecular asphalt models[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(18):184502.
- [28] GREENFIELD M L. Molecular modelling and simulation of asphaltenes and bituminous materials[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2011, 12(4):325-341.