

## 氧化石墨烯改性沥青与表面各向异性集料 界面相互作用研究

康馨, 蒋明奕, 马雄鹰<sup>†</sup>, 刘晓明, 杨树  
(湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082)

**摘要:**在原子尺度上探究了干燥与水分入侵环境下氧化石墨烯(GO)改性沥青与表面各向异性集料界面黏附性能.采用分子动力学模拟方法研究了 GO 改性 12 组分沥青分别与典型弱碱性集料方解石和酸性集料  $\alpha$ -石英的各向异性晶面的分子相互作用.在验证模型密度、热力学参数合理的基础上,以径向分布函数和相对浓度表征了沥青组分与 GO 在集料表面的分布和浓度情况.另外,计算体系黏附能分析了不同条件下 GO 改性沥青-集料界面黏附性能的差异.结果表明,GO 分子由于其较大的比表面积和表面修饰活性位置,相比沥青其他组分大量聚集在沥青-集料界面之间,结合矿物不同表面原子密度和离子活性,无论是集料处于干燥状态或被水分入侵时,GO 改性均显著提高了沥青与集料之间的黏附性能.由于 Si 原子在 GO 分子表面的高负载量,使得 GO 改性沥青与石英(一种酸性集料)比方解石(一种碱性集料)有更强的黏结强度.

**关键词:**分子动力学;氧化石墨烯;改性沥青;各向异性;黏附性能

**中图分类号:**U414

**文献标志码:**A

## Study on Interface Interaction Between Graphene Oxide Modified Asphalt and Surface Anisotropic Aggregate

KANG Xin, JIANG Mingyi, MA Xiongying<sup>†</sup>, LIU Xiaoming, YANG Shu  
(College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:**In this study, the interfacial adhesion properties of graphene oxide (GO) modified asphalt to surface anisotropic aggregates were investigated at atomic scale in dry and water intrusion environments. Molecular dynamics simulation was used to study the molecular interaction between GO modified 12 component asphalt and the anisotropic crystal planes of typical weak alkali aggregate, calcite, and acid aggregate,  $\alpha$ -quartz, respectively. On the basis of verifying that the density and thermodynamic parameters of the model are reasonable, the distribution and concentration of asphalt components and GO on the aggregate surface are characterized by Radial Distribution Function and Relative concentration Profile. In addition, the adhesion energy was used to calculate the difference of the adhesion performance of GO modified asphalt aggregate interface under different conditions. The results show that GO

\* 收稿日期:2021-03-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51708201), National Natural Science Foundation of China(51708201);湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ50064), Natural Science Foundation of Hunan Province(2019JJ50064)

作者简介:康馨(1986—),男,陕西榆林人,湖南大学教授

<sup>†</sup> 通信联系人, E-mail: maxying@hnu.edu.cn

molecules, due to their large specific surface area and active sites of surface modification, are more concentrated in the interface between asphalt and aggregate than other components of asphalt. Combined with different surface atomic density and ionic activity of minerals, GO modified asphalt can significantly improve the adhesion between asphalt and aggregate in both dry and water intrusion environments. Due to the high loading of Si atoms on the surface of GO molecules, GO modified asphalt has stronger bond strength with quartz (an acidic aggregate) such as calcite (an alkaline aggregate).

**Key words:** molecular dynamics; graphene oxide; modified asphalt; anisotropy; adhesion properties

沥青混合料由集料、矿粉和沥青结合料组成,广泛应用于道路工程建设领域<sup>[1]</sup>。沥青路面由于其材料和结构组成的原因,容易出现疲劳开裂、车辙等多种路面病害,降低了沥青混合料的使用能力<sup>[1-2]</sup>。其中,沥青混合料中沥青与集料的黏附性能对沥青混合料的结构稳定起着至关重要的作用,对沥青路面的服役表现有着重要的影响<sup>[3]</sup>。因此,研究并改善沥青-集料界面的黏结强度,增强沥青混合料的力学性能,对于提高沥青路面的服役寿命至关重要。

添加改性剂作为目前改善沥青混合料性能的主要手段,在工程中已得到大量的应用。近些年,碳纳米改性剂对沥青混合料性能进行改良作为一种前沿热点技术正逐步得以实际应用<sup>[4]</sup>,其中实验与分析研究最为广泛的便是石墨烯系列材料。稳定的二维单层石墨烯(Graphene)2005年由Novoselov等人<sup>[5]</sup>首次发现。石墨烯的物理和电学性质在纳米材料中占有非常重要的地位。在聚合物领域,石墨烯也得到了应用与发展。据报道,它能显著改善聚合物的性能<sup>[6]</sup>。然而,石墨烯受限于现有生产技术和较为昂贵的价格,不适合大规模生产和较大掺量的应用。氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)是石墨烯的前驱体,便于大批量生产,价格低廉且继承了石墨烯诸多有益特性。GO通常被视为具有亲水性,因此在GO改性物质中,GO一般存在于两相界面之间,以达到降低界面能量壁垒作用<sup>[6]</sup>。GO可以显著提高多种聚合物(如羧化丙烯腈-丁二烯橡胶、聚丙烯和聚芳基硫醚)的物理性质。除了不断提高了物理性能,GO改性聚合物还具有气体阻隔特性。GO由于其高势能垒,多种气体(如He、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>等)会被GO屏蔽而不得穿过,该特性具有许多潜在的作用,如抑制聚合物的老化、抗裂等<sup>[6-8]</sup>,非常适合沥青等典型的黏弹性高分子化合物的改性,因此对GO改性沥青混合料的研究具有很高的理论意义和实际价值。

沥青混合料中水分的存在降低了沥青与集料之间的黏结强度,导致沥青路面的水损害,并诱发其他路面病害<sup>[2]</sup>。Liu等<sup>[9]</sup>研究了沥青-集料界面系统在水分侵入条件下的界面开裂情况,发现水分的侵入导致沥青与集料表面分离是一个自发的过程。Júnior等<sup>[10]</sup>研究了水分对4种不同沥青混合料界面黏附的影响,证明了水分侵入沥青-集料界面会导致沥青从集料表面剥离。前人的研究表明,通过对沥青-集料界面水分引起的黏结破坏的分析,可以揭示沥青混合料的水损害机理,为提高沥青路面的抗水性及耐久性提供理论依据。

虽然如今实验手段得以飞速的进步,但由于沥青混合料复杂的内部结构和组分,实验方法在研究沥青-集料界面的微观相互作用时仍显得捉襟见肘。近年来,分子动力学(Molecular Dynamics, MD)作为一种新兴的表征物质间相互作用的模拟技术,已广泛地被研究者用来在原子尺度上揭示集料与沥青之间的分子相互作用。Yao等<sup>[11]</sup>建立了沥青-集料和集料-水模型来模拟界面黏附的机理,并证明沥青混合料中水损害是沥青-集料和集料-水界面之间黏附能的差异导致的。Luo等<sup>[12]</sup>通过分子动力学模拟了矿料的表面特性对界面黏附和水损害的影响,结果表明集料表面的各向异性对沥青和集料之间的黏附能有重要影响。Feng等<sup>[13]</sup>同样利用分子动力学模拟方法,研究了沥青混合料的黏附性能,发现集料和沥青之间的黏结能力取决于集料的矿物类型及晶面取向。Gao等<sup>[14]</sup>研究了沥青-集料界面的黏附能量组成,发现非键相互作用是影响集料与沥青黏附性能的主要因素,沥青-集料界面的抗水损害能力取决于矿物的表面物理化学性质。

以上研究主要探讨了外界自由水侵入沥青-集料界面对沥青-集料黏结性能和抗水损害性能的影响,很少有运用分子动力学来研究集中在沥青混合

料拌和初期集料由于干燥不充分导致的界面黏附性能下降现象. 在施工现场, 沥青混合料的拌和过程中, 很难保证集料的完全干燥, 水分极易入侵混合料体系<sup>[10]</sup>. 因此, 本文运用分子动力学模拟方法建立了沥青-集料界面体系, 分析干燥与水分入侵条件下氧化石墨烯(GO)改性沥青与集料间的黏附能的变化规律.

## 1 分子结构建模与仿真分析

### 1.1 沥青分子模型

沥青是一种多尺度复杂的化学混合物, 主要由碳氢化合物和少量结构类似的杂环物质以及含有氮、硫和氧原子的活性官能团组成. 过去的研究人员

通过多种方法建立了沥青分子模型来表征沥青的复杂物理化学性质. Yao 等<sup>[11]</sup>采用 3 个组分来代表沥青的分子模型. 模型中沥青质、芳香烃和饱和烃的相对分子质量比例为: 5 : 27 : 41. 其中, 1,7-二甲基萘和二十二烷两种有机物分别代表芳香烃和饱和烃. Corbett<sup>[15]</sup>对沥青成分进行分析, 沥青从溶解度差异上主要可以分为 4 个组分(饱和分、芳香分、胶质和沥青质(SARA))对沥青分子进行表征. 最新的沥青分子模型是由 Li 和 Greenfield<sup>[16]</sup>在 2014 年提出的 12 组分沥青分子模型, 该 12 组分沥青分子模型用来代表 SHRP 计划中的 AAA-1 沥青, 被广泛用于沥青混合料相关的分子动力学仿真领域. 本文采用了该 12 组分沥青模型参数, 如图 1 所示.

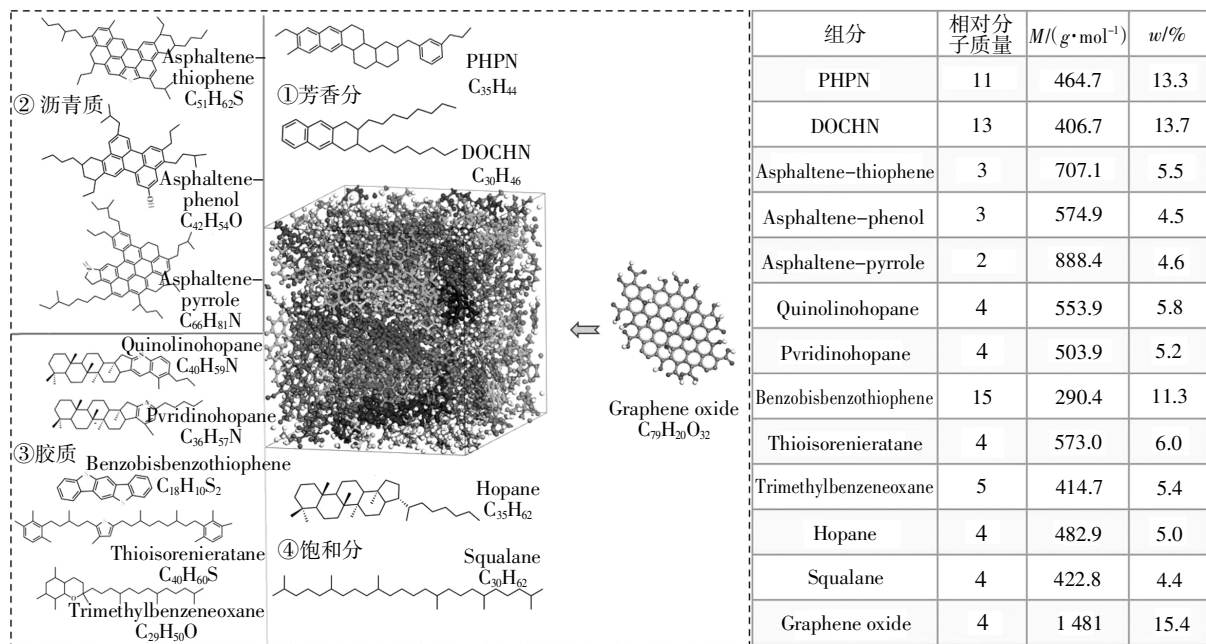


图 1 氧化石墨烯改性 12 组分沥青分子模型及组分参数图

Fig.1 GO modified 12-component asphalt molecular model and component parameters diagram

本文使用分子动力学模拟软件 Materials Studio 2019 构建氧化石墨烯、沥青、沥青混合料分子模型并进行动力学计算. 在描述原子和分子之间的相互作用时, 采用 COMPASS II 力场来描述分子体系的相互作用势. COMPASS II 力场的参数来源于实验测试和从头算方法, 原子间电荷来源于量子化学数据的拟合. COMPASS II 力场针对有机和无机材料有较好的覆盖范围, 因此广泛用于沥青混合料体系力场的描述<sup>[12-13]</sup>.

利用 MS 中的非晶态单元模块采用蒙特卡洛方法建立了沥青 12 组分单体结构模型, 并根据图 1 的组分比例建立了沥青的 12 组分混合模型. 之后, 在沥青模型中, 将初始密度设定为  $0.7 g/cm^3$ , 并采用等温等压系综(NPT, 298.15 K, 101.3 kPa), 时间步长为 1 fs, 持续 500 ps, 以充分弛豫沥青模型体系. Andersen 恒压器和 Nose-Hoover 恒温器分别控制恒压和恒温. 沥青的分子模型密度在 300 ps 后达到稳定, 松弛过程中稳定在  $1.044 g/cm^3$ , 与实验相符<sup>[4,11]</sup>, 密度时

程曲线如图 2 所示.

沥青作为一种黏弹性材料,在低温下呈现玻璃态行为,在高温下具有高黏性.沥青的玻璃化转变温度( $T_g$ )是一个特征温度,在玻璃化转变区间存在着从脆性玻璃状态到橡胶黏弹状态的可逆变化.当温度低于  $T_g$  时,沥青的刚度较高,可变形能力下降.因此,  $T_g$  与低温开裂密切相关.分子动力学模拟采用自由体积理论,给出了  $T_g$  与比体积的关系.然后,在 80 ~ 600 K 温度下进行了 NPT 系综模拟,比体积随温度的变化如图 3 所示.从图 3 可以看出,随着温度的升高,比体积有增大的趋势,高温下比体积增大的速率高于低温下比体积的增长率.分别对两个不同的脆性类玻璃区进行拟合,在黏弹性玻璃区得到交叉点温度为 322.7 K,即为 GO 改性 12 组分沥青分子模型的玻璃化转变温度.根据文献报道的实验结果,该模拟得到的玻璃化转变温度与实验结果吻合良好<sup>[12,17]</sup>.

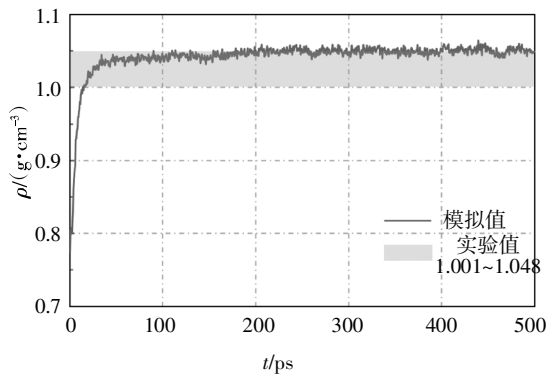


图 2 GO 改性沥青分子模型松弛过程中密度时程曲线  
Fig.2 Density-time history curve in the relaxation process of GO modified asphalt molecular model

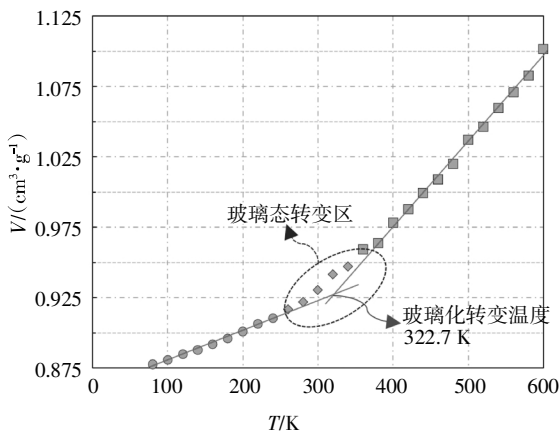


图 3 玻璃化转变过程中比体积随温度的变化  
Fig.3 The change of specific volume with temperature during the glass transition

氧化石墨烯改性沥青基本物理与热力学指标模拟与试验结果对比见表 1,可见仿真模型具有较高的精度.

表 1 氧化石墨烯改性沥青基本指标参数

Tab.1 Parameters of graphene oxide modified asphalt		
参数	仿真值	试验值 <sup>[12-17]</sup>
$\rho/(g \cdot cm^3)$	1.044	1.001 ~ 1.048
$T_g/K$	322.7	264 ~ 378
$E_{coh}/(10^8 J \cdot m^3)$	3.23	3.19 ~ 3.32
$\delta/(0.5 J \cdot m^3)$	17.9	13.3 ~ 22.5

### 1.2 集料矿物分子模型

广泛用作道路铺面材料的集料包括石灰石、花岗岩、玄武岩、石英砂等.在这些集料中, $\alpha$ -石英( $SiO_2$ )和方解石( $CaCO_3$ )分别是这些集料中酸性矿物和碱性矿物的代表<sup>[13]</sup>.  $SiO_2$  和  $CaCO_3$  晶体表面各向异性,在自然界中存在多种晶面暴露面,各暴露面原子排列不同进而表现出不同的理化性质.所需二氧化硅和方解石两种晶体数据信息从晶体结构数据库(Crystallography Open Database, COD)导出并导入 MS 软件中重构矿物晶体结构.在实际工程中,沥青混合料难免暴露在水分子环境中遭受水分侵蚀,因此在本研究中设计了干燥和水分侵入环境且采用了 2 种不同的集料(石英和方解石)及其 4 种常见自然暴露面作为集料基层进行黏附性质对比研究.

### 1.3 沥青-集料界面模型

通过界面构建工具,将沥青和集料矿物模型相结合,构建沥青-集料界面模型.在每个沥青-集料界面模型的顶部添加 5 nm 真空层,以消除三维周期性边界条件的影响.模型尺寸将直接对体系的能量收敛<sup>[12]</sup>,当模型尺寸大于  $3.5 \text{ nm} \times 3.5 \text{ nm}$  时,体系能量收敛并满足精度要求.所以在最终建模时,选择  $5 \times 5 \times 6$  的超胞模型,尺寸大致为  $5 \text{ nm} \times 3.5 \text{ nm}$ .此外,针对水分侵入状态下的水分子环境,建立了沥青-集料-水分子表面模型,模拟了沥青-集料系统中水分侵蚀的影响.在能量最小化过程之后,获得了最稳定的结构,如图 4 所示.

沥青-集料界面系统自由水分的存在是造成沥青混合料水损害的重要原因.因此,为了研究含水量对沥青混合料抗水损害性能的影响,建立了沥青-水-集料多相界面模型.将 300 个水分子<sup>[18]</sup>添加到沥青-集料界面,以模拟现实中水分入侵的行为.优化后的模型如图 5 所示.采用 Anderson 恒温器控制系统温度,对 COMPASS II 力场进行全原子分子动力学模拟.然后,在 298.15 K 温度下,用定容

恒温(NVT)系综对界面系统进行了 500 ps 的分子动力学模拟。

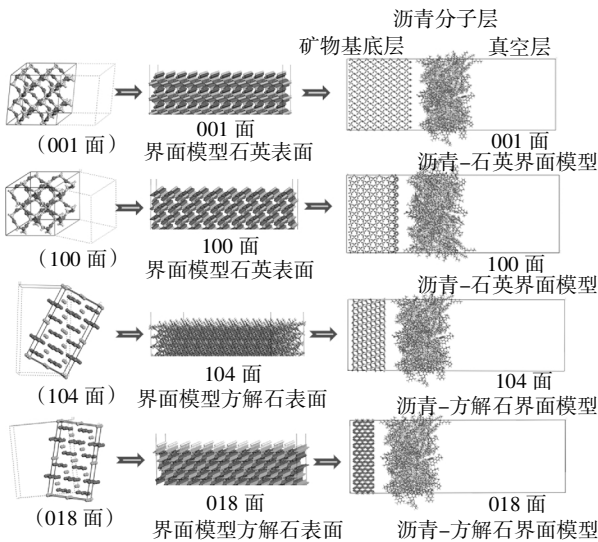


图4 沥青-集料干燥界面模型

Fig.4 Asphalt-aggregate drying interface model

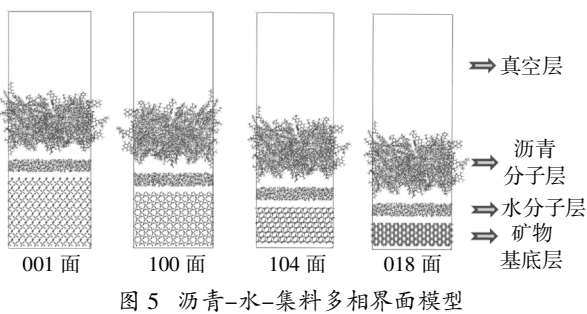


图5 沥青-水-集料多相界面模型

Fig.5 Asphalt-water-aggregate multiphase interface model

## 2 分析方法与评价参数

径向分布函数 (Radial distribution function, RDF) 用于描述系统中特定中心粒子周围在给定径向距离  $r$  处出现的粒子的归一化概率. 在分子动力学模拟中, RDF 曲线反映了密度和组分形态结构的变化, 以预测其他热力学和力学性能的变化. 因此, 通过计算 RDF 来表征沥青-集料界面水分侵入引起的界面系统微观结构变化. 径向分布函数  $g(r)$  的计算如等式(1)(2)<sup>[12]</sup>所示.

$$\rho g(r)4\pi r^2 = dN \quad (1)$$

$$\int_0^{\infty} \rho g(r)4\pi r^2 dr = \int_0^{\infty} dN = N \quad (2)$$

式中:  $\rho$  是界面系统的密度;  $N$  是分子总数;  $g(r)$  是间隔距离;  $r$  是径向距离.

相对浓度 (Relative concentration, RC) 用于描述系统中粒子在空间上的浓度分布, 是粒子距离指定

基矢距离方向上的函数, 方向通过米勒指数  $[hkl]$  进行指定.

沥青-集料界面的黏附性能与沥青混合料的耐久性密切相关, 因此在本文中通过计算沥青-集料分子界面系统的黏附能  $W_{\text{adhesion}}$  来评价沥青混合料的抗开裂和耐久性. 黏附能被定义为将界面分成两个独立的整体所需的能量. 具体计算方法如式(3)<sup>[17]</sup>.

$$\Delta E_{\text{ma}} = E_{\text{m}} + E_{\text{a}} - E_{\text{ma}} \quad (3)$$

$$W_{\text{adhesion}} = \Delta E_{\text{ma}} \times 6.95 \times 10^{-23}/A \quad (4)$$

式中:  $E_{\text{m}}$  和  $E_{\text{a}}$  分别表示矿物组成模型模拟结果得到的势能和沥青模型的势能;  $E_{\text{ma}}$  表示界面模型的总势能;  $W_{\text{adhesion}}$  表示界面黏附功;  $6.95 \times 10^{-23}$  为单位转换因子;  $\Delta E_{\text{ma}}$  是集料和沥青之间的黏附能;  $E_{\text{ma}}$  是沥青-集料界面系统的全部势;  $E_{\text{m}}$  和  $E_{\text{a}}$  分别是集料和沥青模型势能;  $A$  指界面接触面积 ( $\text{nm}^2$ ).

## 3 仿真结果与分析

### 3.1 GO 及沥青组分在集料表面的分布

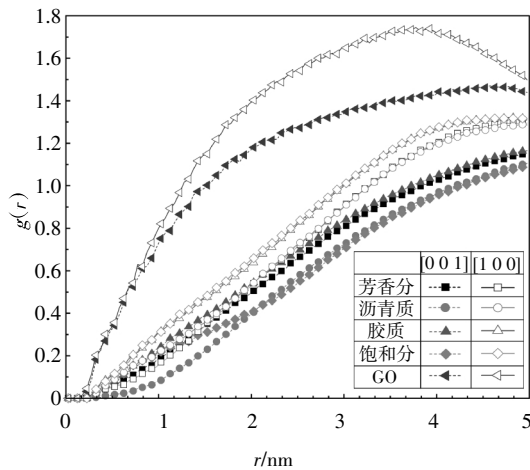
#### 3.1.1 径向分布函数 (RDF) 分析

利用轨迹文件输出的沥青 4 组分的径向分布函数, 进一步表征了集料表面沥青分子结构的分布变化. 沥青 SARA (S (saturate)、A (aromatic)、R (resin)、A (asphaltene)) 4 组分的 RDF 是在对 NVT 模拟的最后 500 ps 进行分析得到的, 获得的结果如图 6、图 7 所示.

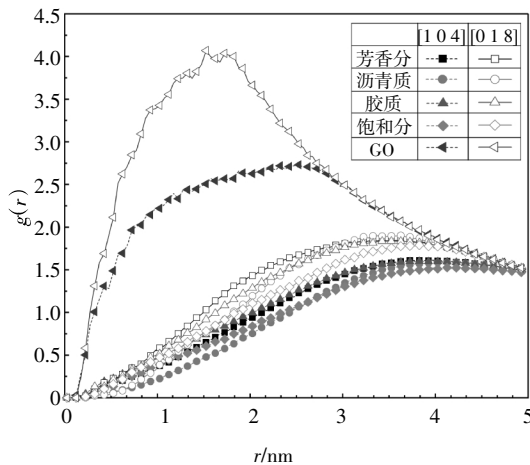
图 6(a) 显示, 在干燥条件下的沥青-二氧化硅界面系统中, GO 因其较大的比表面积和表面修饰活性位置, 相比其他组分大量聚集在沥青-二氧化硅界面之间. 与未改性 12 组分沥青分子模型相比, 因 GO 的存在及其性质, 降低了二氧化硅 001 面和 100 面之间的性质差异<sup>[12-13]</sup>. 在二氧化硅 001 面体系中, 非极性饱和和沥青质的峰值在 2 nm 处接近并相交, 3.2 nm 后几乎一致. 强极性胶质通常吸附于相对分子质量较大的沥青质的极性端, 其分布始终略高于沥青质. 在距离二氧化硅距离较近时, 由于 GO 的界面作用, 沥青质的极性端向 GO 靠近, 因此胶质与沥青质的分布差异在 0~2 nm 的范围大于 2~5 nm 的区间范围. 极性芳香分与极性胶质具有类似的分布. 在二氧化硅 100 面体系中, 100 面相比 001 面提供了更大的原子密度, 其表面拓扑几何特性相比 001 面更

加平坦,提供更强的范德华作用力,具有更高的界面黏合强度,因此二氧化硅 100 表面 SARA 组分的分布比二氧化硅 001 表面 SARA 组分的  $g(r)$ 略高.

图 6(b)显示,在沥青-方解石界面系统中,GO 因其特殊的性质,相比其他组分大量聚集在沥青-方解石界面之间.方解石的成分主要为  $\text{CO}_3^{2-}$ 阴离子和  $\text{Ca}^{2+}$ 阳离子,因此包含着大量的离子键.  $\text{CaCO}_3$  的 104 面和 018 面相比,018 面不仅具有更大的表面原子密度,且其表面  $\text{Ca}^{2+}$ 为 4 重配位,体系能量更高,104 面表面  $\text{Ca}^{2+}$ 为 5 重配位,相对比较稳定.因此 GO 及 SARA 等 5 种组分更趋向于 018 表面聚集.由于 GO 的界面连接与能量阻隔作用,方解石体系中的 SARA 分布与石英体系中的 SARA 分布趋势基本一致.



(a)沥青-石英界面



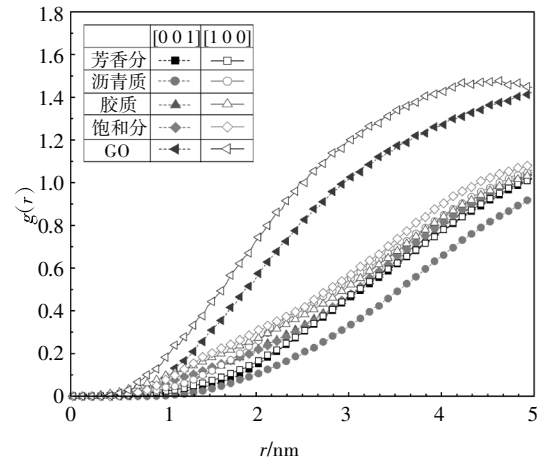
(b)沥青-方解石界面

图 6 干燥状态下沥青-集料界面 RDF

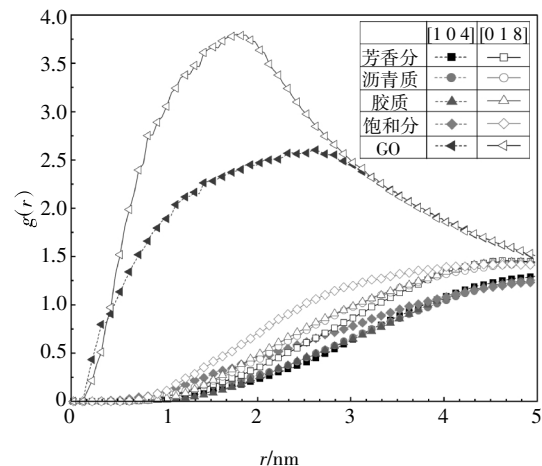
Fig.6 RDF of asphalt-aggregate interface in dry state

当外界自由水侵入沥青-集料系统界面时,对沥青-石英模型体系和沥青-方解石模型体系并未产生

较大的影响.在图 7(a)沥青-石英体系中,沥青质相比其他组分,有远离界面的趋势,其他组分峰值后移,表明水分的侵入一定程度上降低了界面之间的黏附情况,这不利于石英与沥青质的相互作用,相比 100 面,石英 001 面在水分侵入下与沥青的黏结能力将降低更多,该分析在 3.2 节黏附能分析时得到佐证.而在图 7 (b) 沥青-方解石体系中,018 面相对 104 面,其表面活性高,在水分侵入下,表面离子活跃,各组分分布相对离散,不利于方解石与沥青之间的相互作用.比较图 6(b)和图 7(b)可知,沥青-方解石界面自由水的存在使 SARA 的  $g(r)$  峰从最初的 3.5 nm 偏移到 5 nm,扩大了沥青与方解石之间的距离,降低了沥青-方解石界面系统的黏附能.图 7(a)和 7 (b) 还表明,界面水分的存在并不明显影响 SARA 组分在矿物表面的分布.



(a)沥青-水-石英界面



(b)沥青-水-方解石界面

图 7 水分侵入状态下沥青-集料界面 RDF

Fig.7 RDF of asphalt-aggregate interface in wet state

### 3.1.2 相对浓度(RC)分析

从界面沿垂直方向(Z向)的浓度分布可以进一

步得到集料表面附近的 GO 和 SARA 相对浓度值. 动力学平衡完成后的轨迹文件用于评估沿 Z 轴的相对浓度(RC),如图 8、图 9 所示.

图 8(a)表明,在沥青-二氧化硅界面体系干燥的情况下,001 面和 100 面在距界面 1 nm 范围内, SARA 和 GO 的浓度均出现峰值, 可见在干燥条件下, 沥青与酸性集料二氧化硅不同界面均具有良好的黏结性能. 从浓度分布角度也可见得,GO 大量存在于界面之间,与现有研究结果相符. 图 8(b)表明,在沥青-方解石界面体系干燥的情况下,104 面和 018 面的界面上 SARA 分布均较低,GO 在界面处浓度均处于峰值. 由于 018 面表面活跃, 能量较高,因此占据 GO 更多的表面修饰活性位置,导致 018 面界面黏附性能低于 104 面. 104 面体系中, 芳香分、沥青质、饱和分均在 1.5~2 nm 范围内出现峰值,可见在干燥条件下,沥青与碱性集料方解石不同界面黏结性能相比于酸性集料低,SARA 倾向于 104 面聚集.

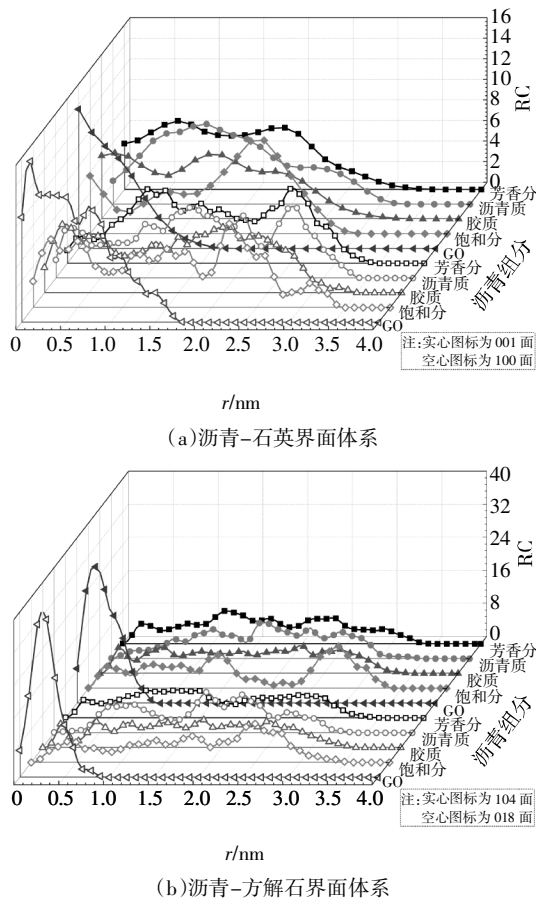


图 8 干燥集料界面沥青 4 组分相对浓度  
Fig.8 The relative concentration of the four components of asphalt at the aggregate interface in dry state

如图 8(a)和图 9(a)所示,在沥青-二氧化硅界面外部自由水分的作用下, 二氧化硅表面 SARA 的峰值浓度下降, 聚集浓度的峰值在水分子作用下远离界面 2 nm 左右,黏附性能大幅下降,浓度分布更加均匀. 图 8(b)和图 9(b)表明,在沥青-方解石界面外部自由水分的作用下, 方解石表面 SARA 的峰值浓度均有所减小, 浓度分布更加均匀. 当方解石 104 表面有水分子作用时, 芳香分和胶质的浓度峰值均沿远离界面方向发生偏移(芳香分为 1.4 nm, 胶质为 0.95 nm). 这些结果表明, 界面上的自由水通过抑制沥青中极性物质在集料表面的浓度, 降低弱碱性集料表面沥青中极性分子的浓度, 进而减小沥青与集料之间的黏附能.

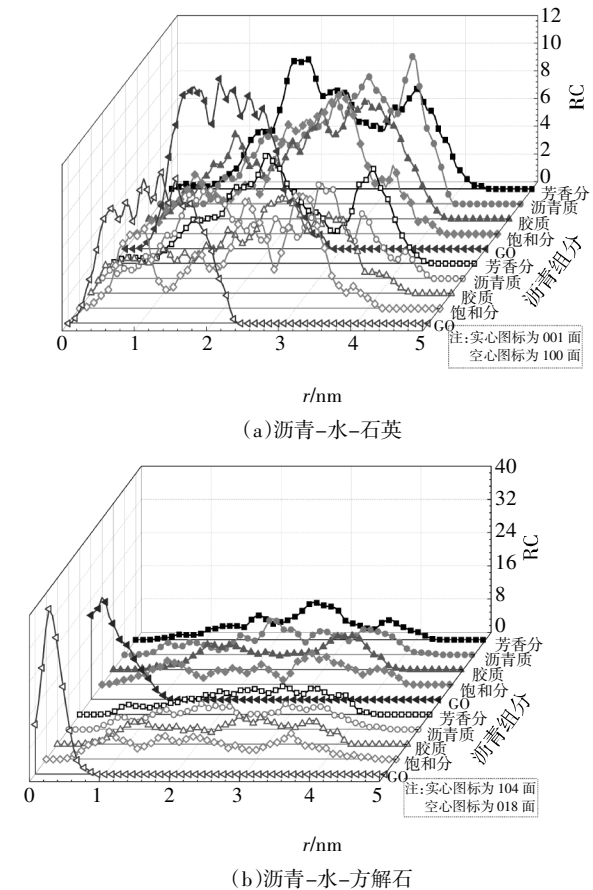


图 9 水分侵入下的集料表面沥青 4 组分相对浓度  
Fig.9 The relative concentration of the four components of asphalt at the aggregate interface in wet state

### 3.2 沥青与集料之间的黏附相互作用

沥青与集料之间的黏附能是决定沥青混合料耐久性的重要因素. MD 模拟方法可以有效地评价不同条件下水分对沥青-集料界面系统黏附能的影响. 本节模拟集料干燥及水分侵入条件下, 氧化石墨烯改性沥青与酸性集料石英和弱碱性集料方解石的黏附

能变化,分析沥青-集料体系的抗水损害性能,并与未GO改性沥青与集料的黏附性能<sup>[18]</sup>进行对比分析,如图10所示。

沥青-集料界面系统的黏附能计算结果如图10所示。在干燥条件下,沥青-石英(001面)与沥青-石英(100面)体系的黏附能分别为1 215.78 mJ/m<sup>2</sup>和140.18 mJ/m<sup>2</sup>。由相对浓度和黏附能均可看出,氧化石墨烯改性沥青与酸性集料二氧化硅表面具有优良的黏结性能。当界面有外部自由水时,体系的结合能分别为561.07 mJ/m<sup>2</sup>和914.09 mJ/m<sup>2</sup>,001面在有水分侵入状态与干燥态相比,能量降低53.85%,而100面的黏附能降低35.04%。结果表明,界面自由水的存在显著地降低了沥青-石英(001/100)界面的黏附能。可以观察到,水分作用进一步降低了GO改性沥青-酸性集料体系的黏结能力,并影响沥青混合料的服役周期。

对于沥青方解石体系,干燥条件下104面与018面对应的黏附能分别为1 124.51 mJ/m<sup>2</sup>和793.94 mJ/m<sup>2</sup>。可见方解石018面的黏附能显著小于104面。在外部自由水的作用下,沥青与弱碱性集料的黏结能力也显著降低,而018面则由于其表面性质导致界面黏附能降低47.42%,014面的界面黏附能则降低幅度较小为35.56%,自由水的存在同样严重降低了GO改性沥青与弱碱性集料混合料的耐久性。

诸多研究<sup>[12-13,18]</sup>表明沥青(未GO改性)-方解石的黏结性能相比于二氧化硅稍优,但通过对GO改性沥青与该两种集料的分子动力学模拟分析和实验<sup>[19-20]</sup>分析,Si原子在GO表面上的高负载量,在一定程度上增强了GO改性沥青与二氧化硅的黏结性能以及GO改性沥青混合料的水稳定性,这将极大地改变酸碱性集料的应用,便于因地制宜地选用集料类型以减少运输成本并对道路性能进行改良。

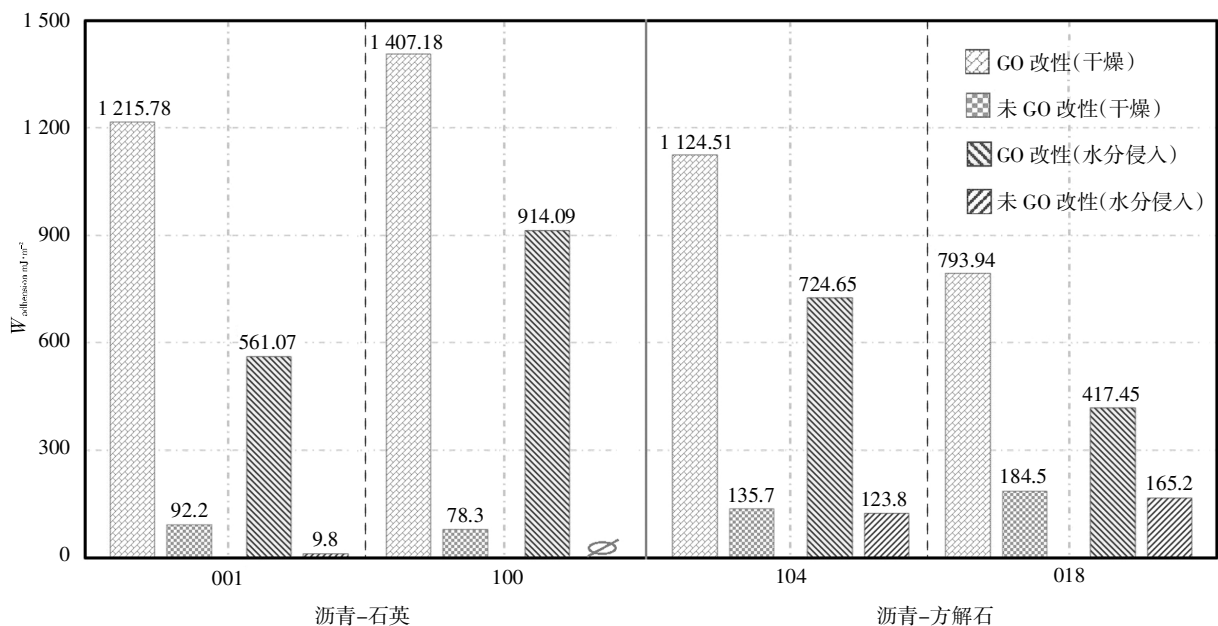


图10 不同条件下沥青-集料界面系统的黏附能

Fig.10 Adhesion energy of asphalt aggregate interface system under different conditions

#### 4 结论

本研究表明采用分子动力学模拟方法有助于从原子尺度揭示纳米材料改性类沥青和集料之间的相互作用机制。通过计算径向分布函数(RDF)、相对密度(RC)和各体系的黏附能,研究了GO改性沥青-集料各向异性表面界面体系中集料表面在干燥和水分侵入状态下对沥青组分和GO分布及浓度的影响,

以及不同晶面下沥青与集料黏附机理。通过分析可得出以下结论:

1) 在GO改性沥青-二氧化硅界面,GO相比其他组分大量聚集在界面间;表面原子密度对范德瓦尔斯能量有着深远的影响。体系处于干燥状态时,二氧化硅100面的界面黏附能稍高于001面,但两者界面黏附能均较大;水分的侵入导致黏附能的大幅降低,尤其二氧化硅001面界面黏附能降低53.85%。



2)在GO改性沥青-方解石界面,GO同样相比其他组分大量聚集在界面间;体系处于干燥状态时,由于方解石018面与GO的相互作用,导致方解石018面界面黏附能显著大于001面;水分的侵入降低了芳香分和胶质的聚集浓度,使沥青-方解石界面附近的沥青SARA组分分布更加均匀,进而严重影响了沥青与方解石之间的黏附能。

3)相比未GO改性沥青,GO改性沥青大幅提高了与酸性集料二氧化硅及弱碱性集料方解石之间的黏附性能,同时优化了与酸性集料的界面相互作用,这项研究在因地制宜地使用集料类型以减少运输成本并延长道路寿命周期中展现出可观的潜力。

## 参考文献

- [1] KIM Y R, LITTLE D N, LYTTON R L. Fatigue and healing characterization of asphalt mixtures[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2003, 15(1): 75—83.
- [2] WANG W T, WANG L B, XIONG H C, *et al.* A review and perspective for research on moisture damage in asphalt pavement induced by dynamic pore water pressure[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 204: 631—642.
- [3] GUO F C, PEI J Z, ZHANG J P, *et al.* Study on the adhesion property between asphalt binder and aggregate: a state-of-the-art review [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 256: 119474.
- [4] 于瑞恩. 氧化石墨烯/聚氨酯复配改性沥青的制备和性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2016: 6—28.  
YU R E. Preparation and properties of asphalt modified with Graphene Oxide/Polyurethane composite[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2016: 6—28. (In Chinese)
- [5] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV V, *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197—200.
- [6] 杨永岗, 陈成猛, 温月芳, 等. 氧化石墨烯及其与聚合物的复合[J]. *新型炭材料*, 2008, 23(3): 193—200.  
YANG Y G, CHEN C M, WEN Y F, *et al.* Oxidized graphene and graphene based polymer composites [J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(3): 193—200. (In Chinese)
- [7] 庄存甲, 邹泽玉, 涂川俊, 等. 氧化石墨烯改性沥青基块体炭材料的显微结构及力学性能[J]. *炭素*, 2017(4): 14—20.  
ZHANG C J, ZOU Z Y, TU C J, *et al.* Microstructure and mechanical property of graphene oxide modified pitch-based bulk carbon materials[J]. *Carbon*, 2017(4): 14—20. (In Chinese)
- [8] 欧阳婷, 陈云博, 蒋朝, 等. 热处理对中间沥青-碳纤维黏结界面相容性的影响 [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2021, 48(6): 24—29.  
OUYANG T, CHEN Y B, JIANG Z, *et al.* Effect of heat treatment on interfacial compatibility of mesophase pitch-carbon fiber binding [J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 2021, 48(6): 24—29.
- [9] LIU X, LI B, JIA M, *et al.* Effect of short-term aging on interface-cracking behaviors of warm mix asphalt under dry and wet conditions[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 261: 119885.
- [10] JÚNIOR J R, BABADOPULOS L F A L, SOARES J B. Moisture-induced damage resistance, stiffness and fatigue life of asphalt mixtures with different aggregate-binder adhesion properties [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 216: 166—175.
- [11] 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.
- [12] LUO L, CHU L J, FWA T F. Molecular dynamics analysis of moisture effect on asphalt-aggregate adhesion considering anisotropic mineral surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146830.
- [13] FENG P N, WANG H N, DING H Y, *et al.* Effects of surface texture and its mineral composition on interfacial behavior between asphalt binder and coarse aggregate [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262: 120869.
- [14] GAO Y M, ZHANG Y Q, GU F, *et al.* Impact of minerals and water on bitumen-mineral adhesion and debonding behaviours using molecular dynamics simulations[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 171: 214—222.
- [15] CORBETT L W. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization [J]. *Analytical Chemistry*, 1969, 41(4): 576—579.
- [16] LI D D, GREENFIELD M L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations [J]. *Fuel*, 2014, 115: 347—356.
- [17] XU G J, WANG H. Molecular dynamics study of oxidative aging effect on asphalt binder properties[J]. *Fuel*, 2017, 188: 1—10.
- [18] CUI B Y, GU X Y, HU D L, *et al.* A multiphysics evaluation of the rejuvenator effects on aged asphalt using molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259: 120629.
- [19] 王亮, 谢水波, 杨金辉, 等. 氧化石墨烯/二氧化硅复合材料对轴(VI)的吸附性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(6): 1264—1271.  
WANG L, XIE S B, YANG J H, *et al.* Adsorption properties of graphene oxide/silica composite materials for uranium(VI)[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(6): 1264—1271. (In Chinese)
- [20] WANG P, DONG Z J, TAN Y Q, *et al.* Investigating the interactions of the saturate, aromatic, resin, and asphaltene four fractions in asphalt binders by molecular simulations [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 112—121.