

文章编号:1671-1637(2020)02-0001-14

沥青混合料分子模拟技术综述

汪海年¹, 丁鹤洋¹, 冯珀楠¹, 邵林龙¹, 屈鑫¹, 尤占平²

(1. 长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064; 2. 密歇根理工大学 土木与环境工程系, 密歇根 霍顿 MI49931)

摘要:分析了沥青混合料分子模拟技术的基本原理、主要实现手段和模拟流程,研究了沥青分子模型构建的2类主要方法,总结了不同时期的沥青质结构模型与不同应用场合中的集料模型,探讨了沥青扩散现象、外加剂对沥青性能的影响机理、沥青与再生剂的融合、沥青-集料的界面作用模拟影响因素以及水、沥青老化等因素对沥青-集料黏附性的影响等问题,展望了沥青路面材料分子模拟技术的未来研究方向。研究表明:分子模拟技术可以从微观角度探究道路工程材料的性能变化与内在机理,为材料的精确设计和定量分析奠定基础;分子组装法是目前沥青分子模型构建的重要思路,能够有效表征沥青材料的物化和力学特性;集料模型的构建思路主要是根据集料的化学成分来选择构建相关晶胞,进而代表集料的宏观特性;分子模拟技术动态展现了沥青的扩散过程,体现了内部各组分的扩散速率;利用分子模拟技术可以分析沥青自愈行为的过程,并提出不同指标来表征了各个阶段的愈合速率;借助分子模拟技术,可以从微观角度解释和分析沥青内部组分和外加剂对沥青性能影响;在沥青-再生剂融合研究中,分子模拟技术可表征再生剂扩散深度、掺入时机与再生机理等问题;在沥青-集料界面作用研究中,分子模拟技术可表征材料的化学组成、加载模式、模型参数与界面接触等因素的影响;水、温度与沥青的老化等因素将会对沥青-集料界面作用产生重要影响,通过构建含水模型可将微观模拟与宏观试验联系起来。

关键词:道路材料;沥青混合料;分子模拟技术;分子动力学;综述

中图分类号:U414 **文献标志码:**A **DOI:**10.19818/j.cnki.1671-1637.2020.02.001

Advances on molecular simulation technique in asphalt mixture

WANG Hai-nian¹, DING He-yang¹, FENG Po-nan¹, SHAO Lin-long¹, QU Xin¹, YOU Zhan-ping²

(1. School of Highway, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China; 2. Department of Civil and Environmental Engineering, Michigan Technological University, Houghton MI49931, Michigan, USA)

Abstract: The basic principle, implementation method and simulation procedure of molecular simulation technique were analyzed. Two main methods of asphalt molecular model construction were researched. Asphaltene structure models in different periods and aggregate models in different occasions were summarized. The problems about asphalt diffusion process, modifier effect on asphalt performance, asphalt-rejuvenator integration, asphalt-aggregate interface simulation factors and adhesion properties were explored. The future research direction of molecular simulation technique in asphalt mixture was discussed. Research result shows that molecular simulation technique can explore the performance change and internal mechanism of road materials from micro-scale, laying the foundation for accurate design and quantitative

收稿日期:2019-12-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51878063)

作者简介:汪海年(1977-),男,江苏涟水人,长安大学教授,工学博士,从事沥青路面材料研究。

引用格式:汪海年,丁鹤洋,冯珀楠,等. 沥青混合料分子模拟技术综述[J]. 交通运输工程学报,2020,20(2):1-14.

Citation: WANG Hai-nian, DING He-yang, FENG Po-nan, et al. Advances on molecular simulation technique in asphalt mixture[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2020, 20(2): 1-14.

analysis. Multiple components asphalt model is an important method for asphalt molecular model construction. The construction method characterizes the physical and chemical properties of asphalt. The main construction method for aggregate models is to select and build unit cell according to aggregate chemical composition, to represent the characteristics of aggregate in the macroscopic view. Molecular simulation technique shows the asphalt diffusion process and studies the internal components diffusion rate. Molecular simulation technique analyzes the process of asphalt self-healing behavior and proposes different indicators to characterize the healing rate of each stage. Molecular simulation technique can explain the influences of asphalt internal components and additives on asphalt performance from micro-scale. In terms of asphalt-rejuvenator fusion, molecular simulation technique can characterize diffusion depth, incorporation timing and rejuvenation theory. In terms of asphalt-aggregate interface, molecular simulation technique can characterize the influences of the factors such as chemical compositions, loading mode, model parameters and interface contact. The factors such as water, temperature and aged asphalt will have an important influence on the interface behavior. Moisture model can link microscopic simulation with macroscopic experiment. 4 tabs, 10 figs, 79 refs.

Key words: road material; asphalt mixture; molecular simulation technique; molecular dynamics; review

Author resume: WANG Hai-nian(1977-), male, professor, PhD, wanghainian@aliyun.com.

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51878063)

0 引 言

沥青混合料是由矿质混合料与沥青结合料经搅拌而形成的混合物,是现代道路路面结构的重要材料之一。但在实际工程环境下,沥青路面材料服役使用过程中仍存在着一些问题,剥落、松散、裂缝等病害严重影响了沥青路面的工作性能和使用寿命,提高和保持沥青路面材料的路用性能,预防和缓解道路使用中出现的病害一直都是道路工程领域的重要研究课题。复合材料理论认为沥青混合料是由沥青、集料和矿粉组成的多相复合材料,因此,沥青混合料的性能不仅受到单质材料的影响,也与不同材料间的界面黏附、剥落等行为有关^[1]。分子模拟技术作为一种计算机虚拟仿真试验,不受检测手段与试件制备等条件的限制,有效补充了宏观试验的不足,从微观粒子角度出发,借助数值模拟等技术,得到关于分子的结构、运动轨迹与热力学参数等方面的信息,可以揭示众多宏观试验的微观机理,同时与定量纳米力学、动态热机械分析等微观、热力学测试手段^[2-3]结合,为材料的优化设计提供了技术支持。材料科学的发展、计算机运算性能的提升和可视化的推广应用都为分子模拟工作打下了坚实的基础,为精确分析材料特性提供了有力工具。

近年来,众多学者利用分子模拟技术研究了沥青类材料。在沥青-外加剂共混体系的稳定性方面,

Su等^[4]针对纳米 ZnO/SBS 沥青共混体系,研究了纳米 ZnO 的尺寸对整个共混体系的稳定性及其宏观物理力学特性(如剪切模量与弹性模量等)的影响。在再生剂和沥青自愈性方面,Yao等^[5]运用分子动力学研究了沥青-集料的黏附作用,并从分子尺度证实了沥青混合料的自愈合性能随着体系温度的升高而提高的机理;Hu等^[6]着手于橡胶改性沥青的研究,基于分子模拟的技术,以热力学参数为指标,研究了橡胶改性沥青的自愈合性能,结果显示,其自愈合性能会随着橡胶含量的增加而降低;Xu等^[7]比较了再生剂在新、旧沥青中扩散速率与温度的耦合作用,进一步揭示了再生剂降低沥青质团聚缔合的机理;Huang等^[8]通过建立 SiO₂ 和 CaO 两类晶胞,模拟了沥青和集料的吸附过程,分析了沥青和集料间的极性作用是影响黏附的根本原因,模拟结果还显示沥青质和胶质在黏附过程中扮演了重要的作用;Lu等^[9]借助构建的集料-水分-沥青模型,对比分析了干燥和潮湿模拟环境下沥青在集料中的黏附行为变化,同时考虑了不同类型集料对水分的敏感性问题;Yao等^[10]运用物理-化学、分子动力学方法研究了纳米石灰改性沥青混合料中界面的黏附水作用,分析了混合料的水敏感度。分子动力学模拟是一种强有力的工具,为人们更好地理解沥青类材料在实际工况服役过程中所产生问题的微观机理提供了一种新的研究途径。

为了更好地研究沥青路面材料的工作性能,促进分子模拟技术在道路工程领域的应用与发展,研究了分子模拟技术的基本原理和主要实现手段,分析了分子动力学的模拟计算流程,介绍了沥青分子模型构建的 2 类主要方法,展现了不同时期的学者所采用的沥青质结构模型与不同应用场合中的集料模型,探讨了扩散现象、外加剂对沥青性能的影响机理、沥青与再生剂的融合、沥青-集料的界面作用模拟影响因素以及水、沥青老化等因素对沥青-集料黏附性的影响等问题,总结和展望了分子模拟技术的未来研究方向。

1 基本原理

分子模拟(Molecular Simulation, MS)技术是以计算机及相关分析软件为工具,其主要原理是在原子水平上建立分子模型,用以模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系中的各种物理与化学性质。

分子模拟技术共有 4 种实现方法,分别是量子力学法(Quantum Mechanics, QM)、分子力学法(Molecular Mechanics, MM)、分子动力学法(Molecular Dynamics, MD)与蒙特卡罗法(Monte Carlo, MC)。其中,分子动力学法在分子模拟技术中应用极其广泛。

分子动力学法主要是利用经典牛顿力学原理,通过求解运动方程中微观分子的运动轨迹,来展现体系宏观特性和运动规律^[11],图 1 显示了分子动力学模拟的流程^[12]。该方法在分子模拟技术中应用极其广泛,与其他 3 种方法的不同之处在于,分子力学法描述的是体系的静态特性,而分子动力学法能够描述体系的动态规律;蒙特卡罗法仅能展现特定温度下的分子结构特征,而分子动力学能够展现体

系的热力学演化过程;量子力学法受限于绝对零度的条件,而分子动力学法能够计算任何温度下分子体系的结构和性质。图 2 显示了常用方法在模拟过程中的交叉联用情况。

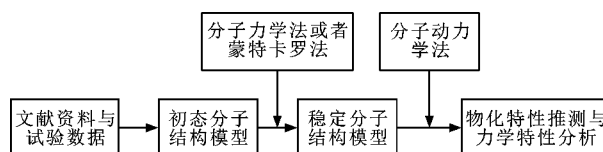


图 2 分子模拟方法应用

Fig. 2 Application of molecular simulation methods

在沥青混合物料中应用分子动力学方法需要着眼于力场的选择与平衡仿真精度-计算效率的关系。常见的力场类型包括 COMPASS 力场、GAFF 力场、PCFF 力场、OPLS-AA 力场等,合理的力场类型有助提升计算结果的可靠度。COMPASS 力场在沥青类材料中应用广泛,在无机分子体系和有机分子体系中都具有良好的适用性。此外,该力场还可以很好地模拟聚合物、金属氧化物等材料。在满足仿真精度的同时,还需提升计算模拟的效率,目前已提出了许多行之有效的计算方法,如 Verlet 法、Leap-Frog 法(蛙跳算法)等。Leap-Frog 法是在 Verlet 法基础上发展而来,首先确定分子体系的总能量,通过预测粒子的速度来计算体系的动能,结合牛顿运动方程预测粒子的运动轨迹^[13-14]。这一方法在沥青类材料的加速模拟进程和确定最佳分子构型中得到了普遍应用。目前,分子动力学的模拟过程已经实现了可视化,比较著名的可视化软件包括美国 Accelrys 公司开发的 Material Studio 系列、美国 Molecular Simulation 公司开发的 Cerius² 与开源 LAMMPS 软件包等。

2 分子模拟技术在沥青混合物料中的应用

分子模拟技术是探究沥青混合物料微观机理的重要手段,能够从原子层面上寻找变化规律,本文主要围绕模拟技术中的分子动力学方法展开,并结合其他研究方法和相关软件,对其在沥青混合物料中的应用加以梳理和分析。总体来看,分子模拟技术在沥青混合物料中的应用主要分为 2 大类,第 1 类是对沥青和集料模型的建立,第 2 类则是对沥青路面材料服役过程中变化行为和演化机理的模拟。在这些应用中,常用的分子动力学法计算分析模块包括 Visualizer、Amorphous Cell、Discover、Mesocite 与 Forcite 等,表 1 显示了不同模块在道路工程中应用的适用性。

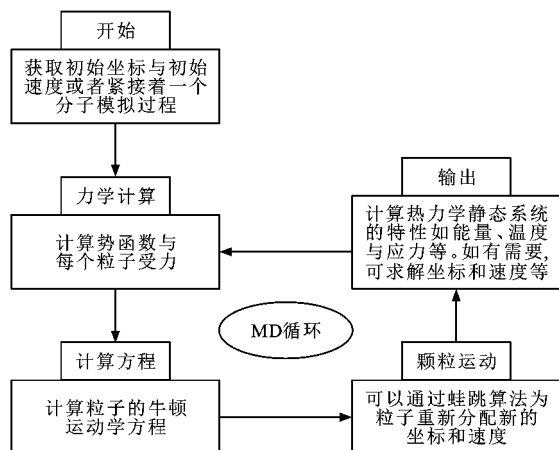


图 1 分子动力学模拟流程

Fig. 1 Molecular dynamics simulation procedures

表 1 分子动力学法主要模块的适用性
Tab. 1 Applicability of main modules in molecular dynamics

模块	基本原理或属性	适用范畴
Visualizer	采用图形界面,从多维度显示材料和分子结构信息的模块。	主要用于构建和展示沥青、集料与外加剂等分子的虚拟模型,并可根据研究的需要,修改晶体结构的参数。
Amorphous Cell	采用蒙特卡罗方法搭建材料模型的模块。	主要应用于构建沥青、集料与各种改性剂的分子结构模型,在探究新旧沥青融会扩散等问题中,发挥了重要作用。
Discover	采用多种成熟的分子力学和分子动力学方法,准确计算最低能量分子构型、分子体系的结构与动力学轨迹的模块。	被广泛运用于研究沥青材料的玻璃化转变温度、杨氏模量与剪切模量等热力学、物理学特性,也常被应用于计算改性剂在沥青中扩散速率。
Mesocite	采用耗散动力学方法,从介观层面来模拟复杂体系的动力学特性。	主要应用于研究高分子稀释溶解、油/水界面特性、表面活性剂作用与表面吸附等场景下。
Forcite	采用分子力学方法快速计算体系能量,并对于分子及周期性体系进行几何优化,得到最小能量构型的模块。	主要用于对新建的大分子复杂虚拟模型,如沥青质、改性剂分子等,进行快速能量计算,并在保持合理结构的同时进行结构优化,保证体系能量最小,并运行各类力场下的动力学计算。

2.1 分子模拟技术在沥青与集料中的应用

对于沥青分子模型的构建,从国内外文献调研情况来看,主要设计方法包括沥青平均分子模型法和沥青分子组装法。

沥青平均分子模型法主要依据核磁共振、红外光谱与 E-M-D 法等技术手段来获得沥青分子的平均结构,从而建立分子模型。Jennings 等^[15]依托美国 SHRP 研究计划,借助核磁共振等技术提出了 8 种沥青分子平均结构,并针对各种不同构型从物化性质、整体结构等角度做出了详细分析;丛玉凤等^[16-17]利用 E-M-D 法来研究辽曙沥青的分子结构,并构建出相应的平均分子模型,用以模拟 SBS 改性基质沥青的过程;Sun 等^[18]建立了 4 种沥青平均分子结构模型,并引入三维微裂隙来模拟沥青的愈合过程。研究结果发现,沥青的愈合过程与温度密切相关,处于最佳温度区间的沥青愈合速率快,愈合效果好。这类方法的优势在于虚拟模型与真实分子关联性较好,元素组成契合度高等,但是分子模型的内部结构与真实情况存在较大差异,而且无法获得不同组分(如沥青质、胶质等)之间的相互作用信息,因此,为了更好地展示沥青各组分间的相互作用和体现沥青分子结构内部的多样性,沥青分子组装法应运而生,成为目前最为常用的模拟思路。

组装法依据沥青组分的划分方式分为三组分组装法和四组分组装法。三组分组装法是将沥青分为油分、树脂和沥青质,通过构建或选取合适的分子模型,再按照各组分间的质量比组装成虚拟的沥青分子模型。四组分组装法在分子模型构建过程与三组分法类似,只是对沥青分子组分的划分更加细致。

四组分组装法更能准确反映真实的沥青分子特征,但同时也会增加模拟计算的工作量。

对于沥青来说,沥青质是整个沥青分子中相对分子量较大、极性较强的组分,易溶于芳香族溶剂中,如苯等,但不溶于脂肪族溶剂,如戊烷、庚烷等。现代胶体学说认为,沥青质分子对极性强的胶质具有很强的吸附力,形成了以沥青质为核心的胶团,而胶质则吸附在沥青质周围形成中间相。但沥青质内部分子结构极为复杂,通过沥青质分子结构模型来完全准确地刻画沥青质的分子结构是不可能的^[19],因此,在满足研究所需模拟精度的基础上,合理选用沥青质分子构型是组装法的关键。

目前,众多学者针对不同来源的沥青,提出了数十种沥青质分子模型。早在 1967 年,Dickie 等^[20]提出了沥青结构模型,即 Yen 模型,并对沥青质、胶质等进行了深入研究。使用较多的模型有 Storm 模型^[21]、Rogel 模型^[19]、Artok 模型^[22]、Murgich 模型^[23-24]、Groenzin 模型^[25]、Takanohashi 模型^[26]、Mullins 改进模型^[27]与 Derek 模型^[28]等,如图 3 所示。

大部分构建的沥青质分子主要以多苯环并联为结构核心,苯环并联数量少则 2、3 个苯环,多则达到 20 个苯环,并以直链、支链、环状与其他原子(N、S 等)作为某些化学点位的取代基。就之前提出的众多沥青质分子模型,Li 等^[28-29]基于量子力学计算和密度泛函理论,提出部分沥青质模型存在“戊烷效应”(Pentane Effect),即沥青质模型虽然在模拟上具有可行性,但是在实际化学反应中,由于分子体系能量过高,难以稳定存在,并产生了非平面芳香环的现象,与真实试验结果不符。并以 Mullins 改进模

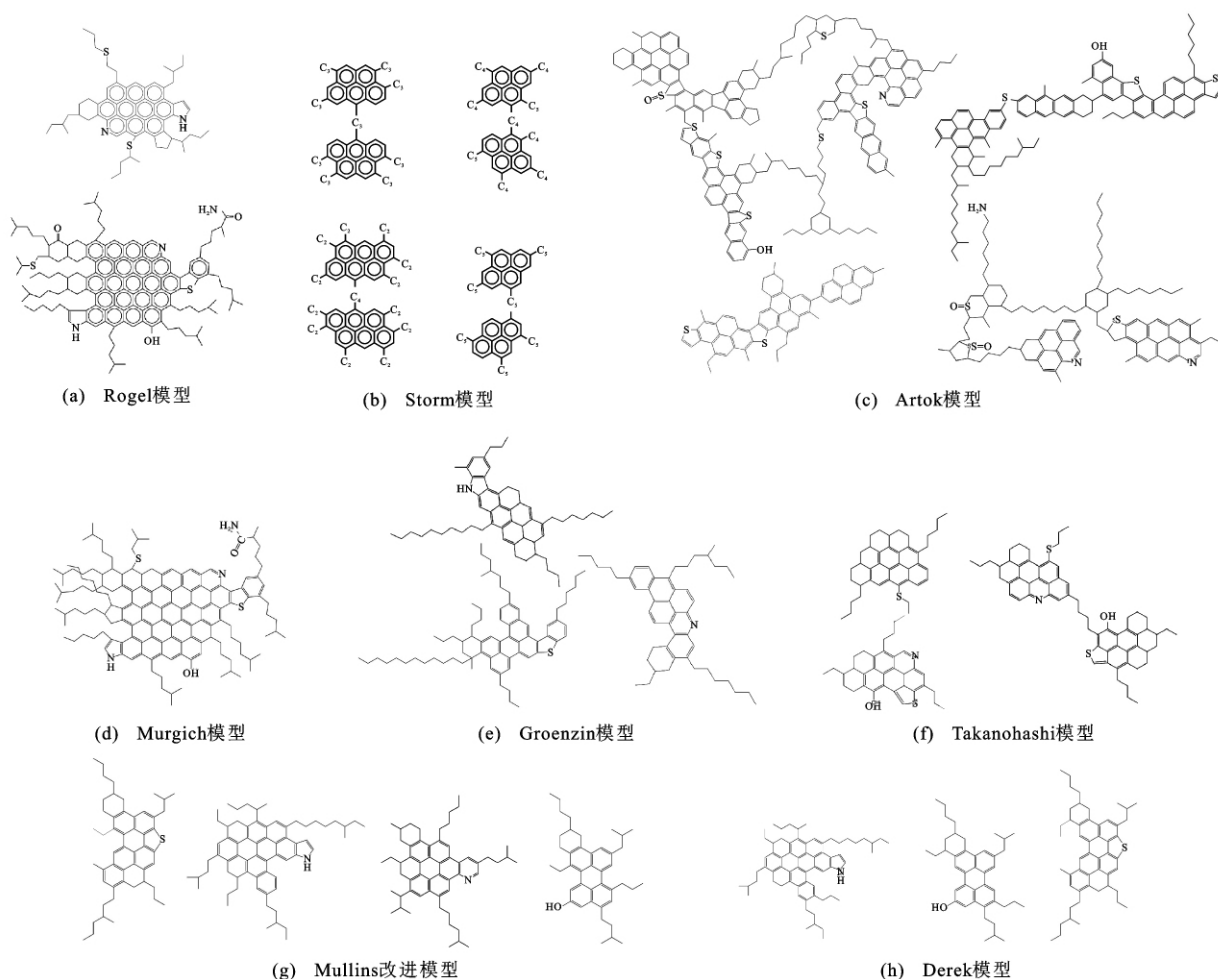


图3 沥青质分子模型

Fig. 3 Molecular models of asphaltenes

型为基础,通过调整侧链点位,在保持原结构基本特性的基础上,降低分子体系能量,消除了能量畸点,如图4所示。“戊烷效应”问题的提出和解决使得虚拟模型的构建更加贴近于真实环境,仿真模拟结果更加真实可靠,成为日后模型构建和运用的重要原则,为后续组装沥青分子模型工作做好了铺垫。

张宗涛^[30]按照三组分组装法,以 Rogel 模型作为沥青质代表分子,以 1,7-二甲基萘作为树脂代表分子,以二十二烷作为油分代表分子;类似的,丁勇杰^[31]则以 Artok 模型、Groenzin 模型来组装沥青分子模型。为了更好地表征沥青分子特性,也有不少学者开始尝试进行四组分组装法。王鹏等^[32]构建了四组分模型(四组分包括沥青质、胶质、饱和分和芳香分),其沥青质分子模型参考 Derek 模型等成果;胶质模型则参考了 Greenfield 模型^[33]和 Coelho 模型^[34];饱和分模型取自 Greenfield 模型;芳香分模型则来自 Greenfield 模型和 Al-Zaid 模型^[35]。类似的,郭猛^[36]、高飞^[37]也分别参考了其他前人的研

究成果,各自组装了不同的四组分沥青分子模型。表2介绍了不同学者建立的沥青分子模型和模拟力场应用情况。

对于集料模型的构建,方法较为集中,主要是根据集料的化学成分来构建相关晶胞,进而代表集料的特性。但在应用场合上稍有不同,Luo 等^[49]通过建立 Al_2O_3 集料模型来研究不同温度下的沥青组分在其表面的扩散速率,认为饱和分、胶质等组分在其表面扩散较快;Xu 等^[50]通过建立 2 种典型的集料模型(SiO_2 、 CaO 模型),来研究不同水分含量下的界面黏附作用;Guo 等^[51]根据集料中的化学成分,构建 Fe_2O_3 晶胞,分析沥青各组分在其表面的扩散速率,如图 5(a)所示;Chu 等^[52]通过真空平板来切割晶胞表面,以实现集料表面的各向异性,研究了对界面黏附作用的影响,如图 5(b)、(c)所示;徐需^[53]构建了 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 与 MgO 等晶胞,以代表不同性质的集料,将其应用在探究沥青-集料的接触作用关系中,如图 5(d)~(g)所示;孙凤艳等^[54]为探究轮胎-

表 2 沥青分子模型构建情况

Tab. 2 Summary of asphalt molecular models

作者	时间	沥青分子模型	沥青质模型	力场
Zhang 等 ^[38]	2007 年	三组分模型	Artok 模型	OPLS-AA
Zhang 等 ^[39]	2008 年	四组分模型	AAA-1 模型(SHRP 计划 ^[15])	OPLS-AA
Hansen 等 ^[40]	2013 年	四组分模型	Artok 模型	GAFF
Li 等 ^[28]	2014 年	四组分模型	Derek 模型与 Mullins 改进模型	OPLS-AA
Pan 等 ^[41]	2016 年	四组分模型	Derek 模型	DREIDING
Xu 等 ^[42]	2017 年	四组分模型	Yen 模型与 Mullins 改进模型	COMPASSII
Zadshir 等 ^[43]	2018 年	四组分模型	Martin-Martínez 模型 ^[44]	PCFF Plus
Ding 等 ^[45]	2018 年	三组分模型	Artok 模型与 Groenzin 模型	SLLOD METHOD(LAMMPS 软件包)
Sun 等 ^[18]	2018 年	平均分子模型		COMPASS UNIVERSAL
Fallah 等 ^[46]	2019 年	四组分模型	Derek 模型与 Martin-Martínez 模型 ^[44]	GAFF
Kang 等 ^[47]	2019 年	四组分模型	Derek 模型	COMPASS
Guo 等 ^[48]	2019 年	三组分模型	Artok 模型	COMPASS

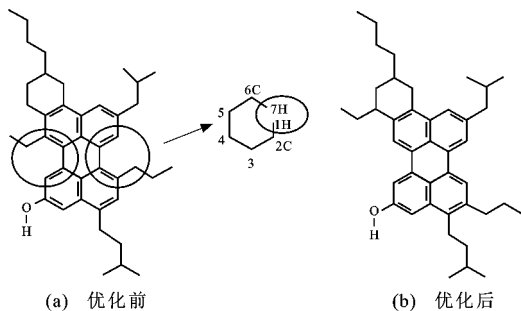


图 4 优化前后的沥青质模型对比

Fig. 4 Comparison of original and modified asphaltene models

沥青路面的摩擦特性,通过构建 SiO_2 晶胞平面来代表沥青路面。

2.2 分子模拟技术在材料行为模拟中的应用

目前,研究工作主要集中在扩散现象、外加剂对沥青性能的影响机理、沥青与再生剂的融合、沥青-集料的界面作用模拟影响因素以及水、老化等因素对沥青-集料黏附性的影响等问题。

2.2.1 扩散现象

陈俊等^[55]从沥青在水中扩散的问题着手,分别建立沥青四组分和水的分子结构模型,模拟了不同水温、水压、pH 值和沥青老化条件下沥青四组分在水中的扩散过程,并计算了其在水中的扩散系数,结果表明,胶质在水中的扩散系数最小,而饱和分最大。在高温、偏碱性的水环境中,四组分的扩散系数均会显著提高。此外,从环境保护和避免水污染的角度,提出了降低温度和水压,有助于降低沥青四组分在水中的扩散影响。对于新旧沥青之间的扩散问题,Ding 等^[56]认为沥青中大分子物质是影响其扩散速率的关键因素,并借助 GPC 技术对模拟结果进行

了验证;高飞^[37,57]指出新沥青在向旧沥青扩散的过程中,温度对芳香分扩散系数的影响最大,而对于沥青质来说,其对温度的敏感性有限;陈龙等^[58]研究结果表明,新旧沥青界面的融合程度会随着新沥青针入度的增加而显著增大。

得益于沥青扩散机制理论不断发展,沥青自愈行为的研究也得以展开,Bhasin 等^[59]认为沥青分子链越长,支链数量越少,则自愈性能相对越好;Sun 等^[60]借助分子模拟技术,模拟分析了 4 种基质沥青和 SBS 改性沥青的愈合过程,在毛细管扩散理论(Capillary Diffusion Theory)的基础上,提出沥青的愈合过程可分为润湿阶段(Wetting Stage)和分子扩散阶段(Molecular Diffusion Stage),且沥青的愈合速率在分子扩散阶段要显著高于润湿阶段;Tan 等^[61]以模量损失量(20%、40%和 60%)来表征沥青的损伤程度,研究疲劳加载次数对沥青愈合程度的影响,发现损伤程度越小的沥青,其模量相对来说越容易恢复,相应的其愈合指数也越高;Sun 等^[62]在扩散系数的基础上,结合阿伦尼乌斯方程,采用愈合指数来评价 SBS 改性沥青的自愈合性能,结果表明,20 °C 下,SBS 改性沥青的自愈合指数为 0.362,与试验值 0.355 非常接近。愈合指数为

$$H = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

式中: H 为愈合指数; A 为指前系数; E 为阿伦尼乌斯活化能; R 为玻尔兹曼常数; T 为热力学温度。

2.2.2 外加剂对沥青性能的影响机理

对于改性沥青的研究,沥青和改性剂之间的相容性是一个关键问题,只有当沥青和改性剂融合良

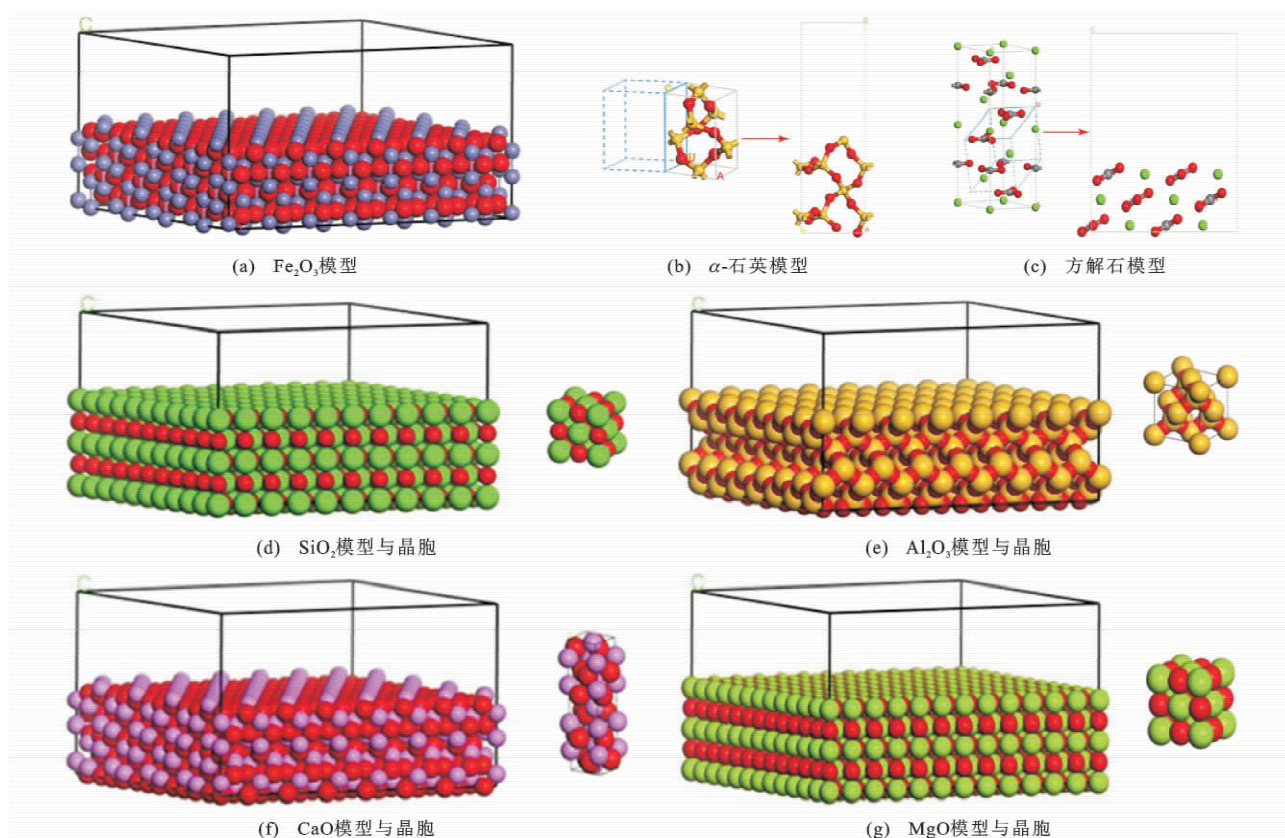


图5 集料模型

Fig. 5 Aggregates models

好且稳定时,才能获得更好的性能。利用分子模拟技术并结合溶解度参数可以有效评价物质间的相容性。溶解度参数为

$$\delta = \left(\frac{e}{v} \right)^{1/2} \quad (2)$$

式中: δ 为溶解度参数; e 为分子间内聚能; v 为构成分子各基团的体积累计值。

Qu等^[63]利用分子模拟技术探究了石蜡对沥青产生负面影响的微观机理,模拟结果发现,石蜡会提高沥青的玻璃化转变温度,降低沥青在低温下的抗裂稳定性,此外,沥青的力学特性,如杨氏模量、泊松比、体积模量等,也都会受到不同程度的影响;Guo等^[48]通过建立橡胶分子模型来研究橡胶沥青力学性能随橡胶含量变化的过程,结果显示,橡胶改性沥青的模量会随橡胶含量的增加呈现出先增大后减小,降低至最小值后再次增大的趋势,在特定的橡胶含量下,改性沥青的力学性能会达到最佳,但当超过最佳掺量时,其力学性能将会变差,甚至劣于基质沥青;Yao等^[64]通过构建多层石墨烯模型来代表 α GNP材料,探究对沥青的改性效果,着重模拟了 α GNP改性沥青的泊松比、体积模量与杨氏模量等力学特性参数,模拟结果与试验值接近,趋势一致;

Zhao等^[57]借助分子模拟技术来研究水滑石类插层材料(LDHs)改性沥青的性能,认为水滑石类插层材料可以提高沥青的抗老化性能,特别是紫外老化性能,其根本原因是水滑石具有很强的热吸收能力,可吸收280~400 nm波段的紫外光;由于2种物质的极性不同,导致LDHs改性沥青稳定性不良,因此,Zhou等^[65]提出采用表面活性剂,如聚乙烯醇(PVA)、十二烷基苯磺酸(DBSA)等,来与水滑石类插层材料形成胶束,进而改变材料的表面极性,提高LDHs改性沥青的稳定性,模拟结果显示,表面活性剂(DBSA、PVA)易溶于沥青中,且能够有效促进LDHs在沥青中溶解,对稳定沥青中的LDHs改性剂起到了良好的促进效果。

2.2.3 沥青与再生剂的融合

随着绿色交通的理念的不断普及,路面再生技术得到了普遍关注,再生技术的关键材料即再生剂能否很好地起到“再生”效果主要取决于再生剂的扩散影响深度。再生剂在沥青中的扩散过程,范德华力和电场力是主要驱动作用力,并随着范德华势能和电场势能的逐渐稳定而停止^[66]。Xu等^[67]通过模拟计算老化沥青模型的热力学性质,如密度、表面能和结合能密度等,指出添加再生剂可以在一定程度

上恢复老化沥青的热力学性能;Ding 等^[56]建立了 2 种组分含量不同的沥青模型,以代表真实环境下的新、旧沥青,研究了再生剂添加顺序对沥青再生性能的影响,并以扩散系数作为分子扩散的分析指标,全过程研究了再生剂添加顺序对层间扩散的影响,此外还与沥青质大分子物质的扩散系数进行了比较,结果表明,将再生剂先加入到旧沥青中,然后再与新沥青混合,可以在最大程度上加快新旧沥青层间扩散速度,从而提高再生效率,另外在旧沥青中加入再生剂能显著提高沥青质分子的扩散系数,同时指出,再生剂对沥青质(大分子)扩散速率的提高能有效地促进整个分子体系的扩散;Xu 等^[68]通过建立 3 种不同老化程度(未老化、短期老化和长期老化)的沥青模型,研究了不同温度下再生剂的扩散规律和影响因素,并指出沥青中的微空隙增加了接触面积,促进了再生剂和沥青的融合,模拟结果显示,随着温度的升高和老化程度的增加,再生剂的扩散速度更快,这与 Ding 等^[56]的研究结论是一致的,如图 6 所示。

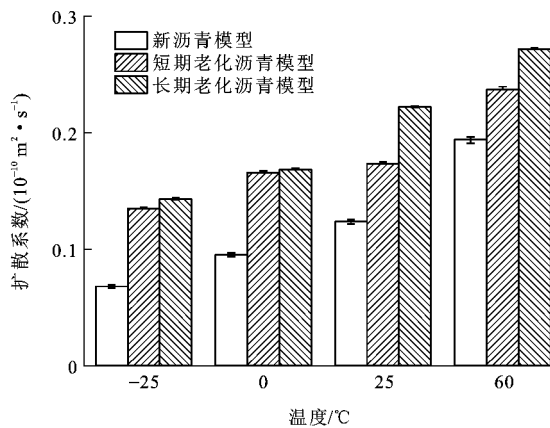


图 6 再生剂扩散系数比较

Fig. 6 Comparison of rejuvenator diffusion coefficients

Sun 等^[69]则从再生剂分子结构着手,研究了 4 种不同结构类型的再生剂在短期老化沥青和长期老

化沥青中的扩散速率,如表 3 所示。通过比较含有环烷($C_{15}H_{28}$)和苯环($C_{15}H_{22}$)的再生剂扩散速率,认为环烷向苯环的结构转变是导致扩散速率在短期老化和长期老化沥青中扩散速率提升的重要原因。模拟结果还显示, $C_{11}H_{13}NO_2$ 再生剂在短期老化和长期老化沥青中的扩散速率都要显著小于其他 3 种,其他原子(如 N 原子等)的存在会导致分子内聚性提高,降低分散效果。这一现象也从侧面说明,当再生剂的分子组成相似时,分子结构形式将会对其性能产生更为显著的影响。

表 3 再生剂在老化沥青中扩散速率
Tab. 3 Rejuvenator diffusion rates in aged asphalt

再生剂	短期老化沥青扩散速率/($m^2 \cdot s^{-1}$)	长期老化沥青扩散速率/($m^2 \cdot s^{-1}$)
正四十烷 $C_{14}H_{30}$	5.590×10^{-11}	4.401×10^{-11}
环状烃 $C_{15}H_{28}$	7.519×10^{-11}	3.810×10^{-11}
环烷芳香族化合物 $C_{15}H_{22}$	8.911×10^{-11}	6.800×10^{-11}
极性芳香族化合物 $C_{11}H_{13}NO_2$	3.560×10^{-11}	2.885×10^{-11}

Pahlavan 等^[70]通过从藻类和猪粪中提取生物油,并对其进行杂化处理,基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT),分析了生物油再生剂(Bio-Rejuvenator)恢复旧沥青路用性能的作用机理。在生物油再生的过程中,生物油再生剂首先与沥青纳米级聚集体的极性点位进行结合,同时还增加了聚集体内部间距,称为“锁键”(Lock-and-Key);此后再生剂分子嵌入到沥青质堆积体系之间,通过干扰氧化沥青质的芳香核来增加氧化沥青质之间的分子间隙,从而诱导分散,实现去团聚化,称为“插层”(Intercalation)。Zadshir 等^[43]利用分子动力学模拟再生剂与沥青质分子间相互作用,结果表明再生剂中的酰胺基团(Amide Groups)与沥青质分子相互作用,增加了沥青质聚合体间的堆积距离,这一点与 Pahlavan 等^[70]的成果相印证,表 4 显示了随着温度的增加,堆叠距离也会随之增加。

表 4 酰胺基团对沥青质堆叠距离的影响

Tab. 4 Influence of amide groups on stacking distance of asphaltenes

温度/K		251.15	261.15	273.15	298.15	337.15
不含酰胺基团	最佳距离/m	6.21×10^{-10}	5.94×10^{-10}	6.33×10^{-10}	5.97×10^{-10}	7.81×10^{-10}
	垂直距离/m	3.83×10^{-10}	4.31×10^{-10}	5.19×10^{-10}	4.73×10^{-10}	3.31×10^{-10}
含有酰胺基团	最佳距离/m	6.67×10^{-10}	6.13×10^{-10}	6.17×10^{-10}	6.61×10^{-10}	10.38×10^{-10}
	垂直距离/m	3.92×10^{-10}	4.34×10^{-10}	5.69×10^{-10}	4.89×10^{-10}	8.65×10^{-10}

2.2.4 沥青-集料界面作用模拟影响因素

Lu 等^[12]提出在外荷载作用下,材料的化学组成、加载模式、模型参数与界面接触等都会影响沥青

与集料间的黏附作用,因此,对上述各因素分别探讨剖析,有助于准确理解沥青-集料界面作用的特性。

不同岩性的集料具有不同的结构特征和化学组

成。宏观试验结果显示, SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 是影响沥青-集料间黏附破坏行为的主要化学因素^[71]。郭猛^[36]通过构建前述5种氧化物晶体模型,从微观的角度研究其与沥青四组分之间的界面作用变化过程,结果表明, CaO 和 MgO 与沥青四组分的黏附功较大, SiO_2 和 Al_2O_3 与沥青四组分的黏附功较小,前者大概为后者的10倍, Fe_2O_3 和沥青四组分之间的黏附功最小。

相对于集料而言,沥青的具体化学成分极其复杂,因此,多以三组分或四组分来简化沥青分子的组成。在沥青四组分中,芳香分、沥青质与集料的黏附功较强,而胶质、饱和分较弱,且在一定温度范围内(65℃以内),沥青四组分与集料的黏附功随着温度的升高而增大^[36]。Xu等^[72]为了量化沥青的化学成分对沥青-集料黏附性能的影响,提出了沥青质指数的概念,并认为沥青质指数与最大黏附强度、分离功之间均存在线性变化趋势,并对所得数据点进行线性拟合,如图7、8所示。沥青质指数为

$$I = \frac{C_1 + C_2}{C_3 + C_4} \quad (3)$$

式中: I 为沥青质指数; C_1 为沥青质含量; C_2 为胶质含量; C_3 为饱和分含量; C_4 为芳香分含量。

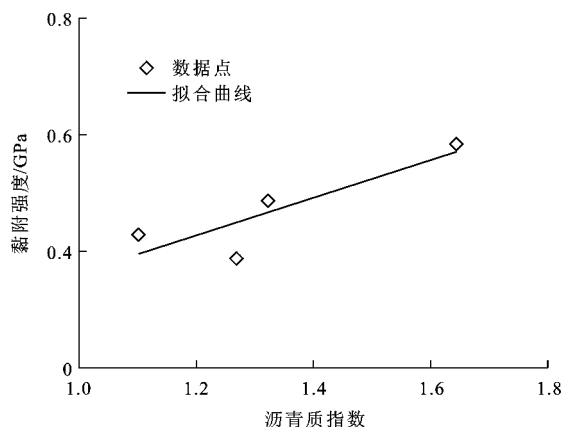


图7 沥青质指数与最大黏附强度的关系

Fig. 7 Relationship between asphaltene index and maximum adhesive stress

沥青-集料间的力学特性或破坏特性与加载模式有关。通过在原子层面对沥青-集料的单轴拉伸模拟,发现在低应变速率下,界面表现出黏附破坏特性,而高应变速率下的界面破坏特性为黏聚破坏^[73]。Wang等^[74]比较了不同加载速率对界面黏附强度的影响,如图9(a)所示,从结果来看,尽管存在一定程度的偏离,但最大黏附强度并无显著差异,并且界面分离过程变化的趋势也是相似的。

虚拟模型本身与参数的设置也会对界面力学变

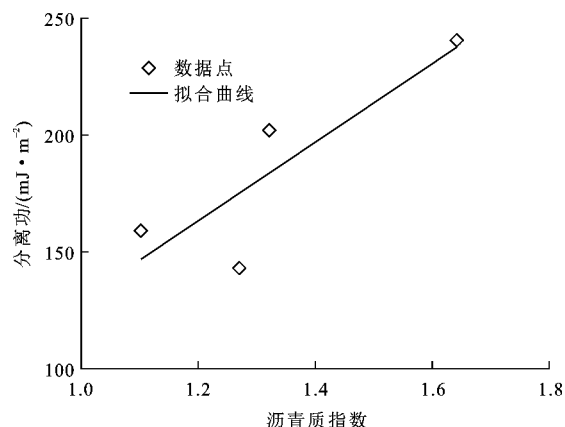


图8 沥青质指数与分离功的关系

Fig. 8 Relationship between asphaltene index and separation work

化特性造成影响,因此,开展虚拟模型对计算域和原子数量的敏感性是非常重要的,这会直接影响到对于模拟结果的解读。Wang等^[74]通过改变分子模型的尺寸来研究对于沥青-集料界面的黏附强度的影响,结果如图9(b)所示,由最小尺寸模型得到的界面黏附强度达到250 MPa左右。但随着模型尺寸的增加,界面黏附强度会逐渐降低并稳定在150 MPa左右,这表明当模型尺寸达到一定规模时,模拟结果不再受其影响,具有收敛性。

分子动力学模拟中对于系综的使用,存在适用性问题,应以不同的研究方向而定。高飞^[37]在研究新旧沥青混合体系扩散问题时,对不同系综环境下模拟过程进行了比较,结果显示,在正则系综(NVT)模拟环境下,扩散体系相互靠近填充空隙,但体系中会出现大空隙,扩散系数异常,与实际情况不符合;而在等温等压系综(NPT)下,晶胞体积随时间逐渐减少而压力不变,与实际情况更为相符,适用于沥青扩散问题的研究。此外,Xu等^[75]基于沥青的胶体结构,认为沥青表面在纳米尺度上是粗糙的,进而也会影响到与集料的界面作用。

在实际工程中,水、沥青的老化等因素会对沥青-集料的界面作用产生重要影响^[76]。Jena等^[77]通过建立不同含水量的沥青-集料模型,定量表征了水分子对沥青质分子间距的影响,对沥青质中心与 SiO_2 原子之间的最小距离进行时间推演,结果显示低含水沥青质模型和高含水沥青质模型的平均距离分别为3.64和4.27;Wang等^[74]则通过在沥青-集料模型中设置不同数目的水分子,将微观原子层面模拟与宏观黏附强度联系起来,模拟结果表明,界面黏附强度随含水量的增加而降低,

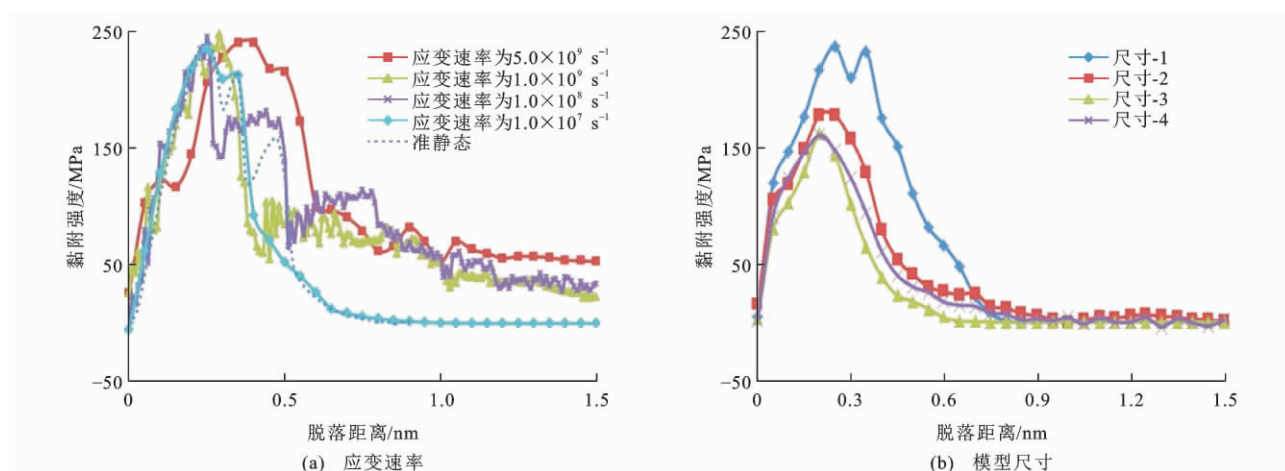


图9 模型参数对黏附强度的影响

Fig. 9 Influence of model parameters on adhesive stress

表现出与宏观尺度试验相似趋势。此外,温度与水的共同作用也会对沥青-集料的界面作用产生影响^[74],图10显示了不同含水率模型的界面黏附强度随温度的变化情况,温度越高含水率越大的模型,其界面黏附强度则越低,这一趋势与宏观下的拉伸强度试验结果一致。进一步的研究还发现,水侵入不同的位置也会对沥青混合料的水稳定性造成不同影响,侵入界面位置要比侵入沥青分子内部所产生的影响严重得多^[75]。

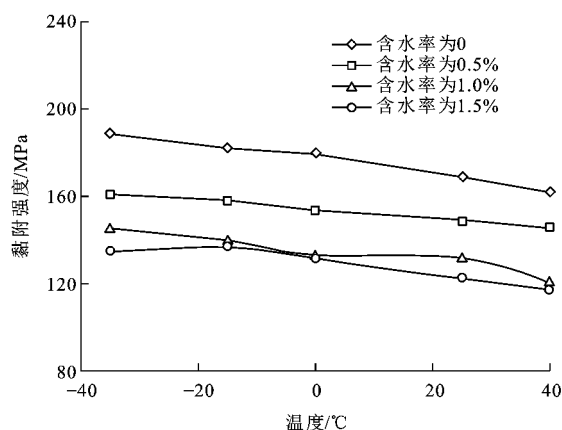


图10 含水率与温度对最大黏附强度的影响

Fig. 10 Influence of moisture and temperature on maximum adhesive stress

沥青的老化会对界面间的黏附作用产生重要影响。从微观层面上看,沥青的老化会改变分子的结构、活性与分子基团之间的相互作用,并最终导致沥青材料宏观变化^[50]。Xu等^[75]从沥青表面微结构的角度探讨了老化沥青黏附性下降的原因,认为老化沥青中的沥青质增多、聚集,并形成了坚硬而低弹性的蜂窝状结构,造成了黏附强度的下降。此外,不同的老化过程也会对界面黏附强度造成影响,周新

星^[78]模拟了紫外老化沥青在玄武岩集料表面的扩散过程,发现紫外老化会降低混合料界面能,弱化界面黏附性;Xu等^[42,79]认为,短期老化沥青与集料的黏附性最强,长期老化沥青黏附性次之,反而未老化沥青的黏附性最差。

3 结 语

分子模拟技术,特别是分子动力学法,是探究材料微观作用与变化机理的重要手段,为宏观试验现象和微观粒子变化提供了联系,给沥青路面材料的精确设计、性能分析与微观机理探索提供了无限的可能。

本文介绍了分子模拟技术的基本原理,总结了沥青、集料虚拟模型构建过程,探讨了分子模拟技术在扩散现象、外加剂对沥青性能的影响机理、沥青与再生剂的融合、沥青-集料的界面作用模拟影响因素以及水、沥青老化等因素对沥青-集料黏附性的影响等问题上的应用。就目前的文献调研结果来看,后续的发展主要有以下几点:

(1)就材料模型构建而言,需要对沥青、集料的分子模型进一步完善,以期更好地表征材料的基本特性,满足在模拟仿真中的需求,并在计算机虚拟环境下,充分展现其在混合料中的行为变化规律。

(2)就模拟技术本身而言,需要着眼于调和计算精度与计算时间之间的矛盾,在满足模拟试验必要精度的基础上,力求提高计算效率。此外,目前模拟过程中所施加的力场主要是从高分子材料研究移植而来,与道路工程材料的特性仍存在一定差异,因此,需要针对道路工程材料本身开发出合理、适用的分子力场。

(3)就模拟技术应用前景而言,完善沥青-集料界面模型依旧是分子动力学模拟的研究重点,后续的研究应着眼于在水、温度、荷载等外界因素耦合作用下,准确表达沥青-集料界面作用,探究沥青混合料性能衰减的规律。同时,还应建立起微观模拟结果与宏观真实试验的联系,为宏观试验结果提供微观层面的解释。

参考文献:

References:

- [1] AIGNER E, LACKNER R, PICHLER C. Multiscale prediction of viscoelastic properties of asphalt concrete[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2009, 21(12): 771-780.
- [2] 孙敏,郑木莲,毕玉峰,等. 聚氨酯改性沥青改性机理和性能[J]. *交通运输工程学报*, 2019, 19(2): 49-58.
SUN Min, ZHENG Mu-lian, BI Yu-feng, et al. Modification mechanism and performance of polyurethane modified asphalt[J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 2019, 19(2): 49-58. (in Chinese)
- [3] 王明,刘黎萍. 纳观尺度沥青相态力学特性老化行为[J]. *交通运输工程学报*, 2019, 19(6): 1-13.
WANG Ming, LIU Li-ping. Aging behaviors of nanoscale mechanical properties of asphalt phases[J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 2019, 19(6): 1-13. (in Chinese)
- [4] SU Man-man, SI Chun-di, ZHANG Zeng-ping, et al. Molecular dynamics study on influence of Nano-ZnO/SBS on physical properties and molecular structure of asphalt binder[J]. *Fuel*, 2020, 263, DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116777.
- [5] YAO Hui, DAI Qing-li, YOU Zhan-ping. Investigation of the asphalt-aggregate interaction using molecular dynamics[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2017, 35(6): 586-593.
- [6] HU Dong-liang, PEI Jian-zhong, LI Rui, et al. Using thermodynamic parameters to study self-healing and interface properties of crumb rubber modified asphalt based on molecular dynamics simulation[J]. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 2019, 14(6), DOI: 10.1007/s11709-019-0579-6.
- [7] XU Gang-ji, WANG Hao. Diffusion and interaction mechanism of rejuvenating agent with virgin and recycled asphalt binder: amolecular dynamics study[J]. *Molecular Simulation*, 2018, 44(17): 1433-1443.
- [8] HUANG Man, ZHANG Hong-liang, GAO Yang, et al. Study of diffusion characteristics of asphalt-aggregate interface with molecular dynamics simulation[J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2019, DOI: 10.1080/10298436.2019.1608991.
- [9] LU Yang, WANG Lin-bing. Atomistic modelling of moisture sensitivity: a damage mechanisms study of asphalt concrete interfaces[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2017, 18(S3): 200-214.
- [10] YAO Hui, DAI Qing-li, YOU Zhan-ping. 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.
- [11] 文玉华,朱如曾,周富信,等. 分子动力学模拟的主要技术[J]. *力学进展*, 2003, 33(1): 65-73.
WEN Yu-hua, ZHU Ru-zeng, ZHOU Fu-xin, et al. An overview on molecular dynamics simulation[J]. *Advances in Mechanics*, 2003, 33(1): 65-73. (in Chinese)
- [12] LU Yang, WANG Lin-bing. Nano-mechanics modelling of deformation and failure behaviours at asphalt-aggregate interfaces[J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2011, 12(4): 311-323.
- [13] SRIVASTAVA P, CHAPMAN W G, LAIBINIS P E. Molecular dynamics simulation of oxygen transport through n-alkanethiolate self-assembled monolayers on gold and copper[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(2): 456-464.
- [14] LIOVELL F, PÀMIES J C, VEGA L F. Thermodynamic properties of Lennard-Jones chain molecules: renormalization-group corrections to a modified statistical associating fluid theory[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2004, 121(21): 10715-10724.
- [15] JENNINGS P W, PRIBANIC J A S, DESANDO M A, et al. Binder characterization and evaluation by nuclear magnetic resonance spectroscopy [R]. Washington DC: National Research Council, 1993.
- [16] 丛玉凤,廖克俭,翟玉春. 分子模拟在 SBS 改性沥青中的应用[J]. *化工学报*, 2005, 56(5): 769-773.
CONG Yu-feng, LIAO Ke-jian, ZHAI Yu-chun. Application of molecular simulation for study of SBS modified asphalt[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2005, 56(5): 769-773. (in Chinese)
- [17] CONG Yu-feng, HUANG Wei, LIAO Ke-jian, et al. Study on composition and structure of Liaoshu asphalt[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2007, 22(3/4): 455-462.
- [18] SUN Da-quan, SUN Guo-qiang, ZHU Xing-yi, et al. Intrinsic temperature sensitive self-healing character of asphalt binders based on molecular dynamics simulations[J]. *Fuel*, 2018, 211: 609-620.
- [19] ROGEL E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 104(1): 85-93.
- [20] DICKIE J P, YEN T F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods[J]. *Analytical Chemistry*, 1967, 39(14): 1847-1852.
- [21] STORM D A, EDWARDS J C, DECANIO S J, et al. Molecular representations of Ratawi and Alaska north slope asphaltenes based on liquid- and solid-state NMR[J]. *Energy and Fuels*, 1994, 8(3): 561-566.
- [22] ARTOK L, SU Yan, HIROSE Y, et al. Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene[J]. *Energy and Fuels*, 1999, 13(2): 287-296.
- [23] MURGICH J, ABANERO J A, STRAUSS O P. Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin

- molecules from the Athabasca oil sand[J]. *Energy and Fuels*, 1999, 13(2): 278-286.
- [24] MURGICH J, RODRÍGUEZ M J, ARAY Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltene and resins[J]. *Energy and Fuels*, 1996, 10(1): 68-76.
- [25] GROENZIN H, MULLINS O C. Molecular size and structure of asphaltene from various sources [J]. *Energy and Fuels*, 2000, 14(3): 677-684.
- [26] TAKANOHASHI T, SATO S, SAITO I, et al. Molecular dynamics simulation of the heat-induced relaxation of asphaltene aggregates[J]. *Energy and Fuels*, 2003, 17(1): 135-139.
- [27] MULLINS O C. The modified Yen model[J]. *Energy and Fuels*, 2010, 24(4): 2179-2207.
- [28] LI D D, GREENFIELD M L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations[J]. *Fuel*, 2014, 115: 347-356.
- [29] LI D D, GREENFIELD M L. High internal energies of proposed asphaltene structures[J]. *Energy and Fuels*, 2011, 25(8): 3698-3705.
- [30] 张宗涛. 持续极端高温条件下的沥青路面抗永久变形研究[D]. 西安: 长安大学, 2018.
- ZHANG Zong-tao. Research on asphalt pavement resist permanent deformation under persistent and extreme high temperature conditions [D]. Xi'an: Chang'an University, 2018. (in Chinese)
- [31] 丁勇杰. 基于分子模拟技术的沥青化学结构特征研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2013.
- DING Yong-jie. Study on chemical structure characteristic of asphalt using molecular simulation[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2013. (in Chinese)
- [32] 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. (in Chinese)
- [33] GREENFIELD M L. Molecular modelling and simulation of asphaltene and bituminous materials[J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2011, 12(4): 325-341.
- [34] COELHO R R, HOVELL I, DE MELLO MONTE M B, et al. Characterisation of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltene and resins using molecular modelling and FTIR techniques[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(4): 325-333.
- [35] AL-ZAID K, KHAN Z H, HAUSER A, et al. Composition of high boiling petroleum distillates of Kuwait crude oils[J]. *Fuel*, 1998, 77(5): 453-458.
- [36] 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, 2016.
- GUO Meng. Study on mechanism and multiscale evaluation method of interfacial interaction between asphalt binder and mineral aggregate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016. (in Chinese)
- [37] 高 飞. 新旧沥青混合体系扩散机制及宏观特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- GAO Fei. Diffusion mechanism and macro-micro characteristics of fresh-RAP binders[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018. (in Chinese)
- [38] ZHANG Li-qun, GREENFIELD M L. Relaxation time, diffusion, and viscosity analysis of model asphalt systems using molecular simulation[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2007, 127(19), DOI: 10.1063/1.2799189.
- [39] ZHANG Li-qun, GREENFIELD M L. Effects of polymer modification on properties and microstructure of model asphalt systems[J]. *Energy and Fuels*, 2008, 22(5): 3363-3375.
- [40] HANSEN J S, LEMARCHAND C A, NIELSEN E, et al. Four-component united-atom model of bitumen [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2013, 138(9), DOI: 10.1063/1.4792045.
- [41] PAN Jie-lin, TAREFDER R A, HOSSAIN M I. Study of moisture impact on asphalt before and after oxidation using molecular dynamics simulations[J]. *Transportation Research Record*, 2016, 2574: 38-47.
- [42] XU Guang-ji, WANG Hao. Molecular dynamics study of oxidative aging effect on asphalt binder properties[J]. *Fuel*, 2017, 188: 1-10.
- [43] ZADSHIR M, OLDHAM D J, HOSSEINNEZHAD S, et al. Investigating bio-rejuvenation mechanisms in asphalt binder via laboratory experiments and molecular dynamics simulation[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 190: 392-402.
- [44] MARTIN-MARTINEZ F J, FINI E H, BUEHLER M J. Molecular asphaltene models based on Clar sextet theory[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, 5(1): 753-759.
- [45] DING Yong-jie, HUANG Bao-shan, SHU Xiang. Modeling shear viscosity of asphalt through nonequilibrium molecular dynamics simulation[J]. *Transportation Research Record*, 2018, DOI: 10.1177/0361198118793316.
- [46] FALLAH F, KHABAZ F, KIM Y R, et al. Molecular dynamics modeling and simulation of bituminous binder chemical aging due to variation of oxidation level and saturate-aromatic-resin-asphaltene fraction[J]. *Fuel*, 2019, 237: 71-80.
- [47] KANG Yang, ZHOU Dun-hong, WU Qiang, et al. Molecular dynamics study on the glass forming process of asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 214: 430-440.
- [48] GUO Fu-cheng, ZHANG Jiu-peng, PEI Jian-zhong, et al. Study on the mechanical properties of rubber asphalt by molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2019, 25(12), DOI: 10.1007/s00894-019-4250-x.
- [49] LUO Dai-song, GUO Meng, TAN Yi-qiu. Molecular simulation of minerals-asphalt interfacial interaction[J]. *Minerals*, 2018, 8(5), DOI: 10.3390/min8050176.
- [50] XU Guang-ji, WANG Hao. Study of cohesion and adhesion

- properties of asphalt concrete with molecular dynamics simulation[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 112: 161-169.
- [51] GUO Meng, TAN Yi-qiu, WANG Lin-bing, et al. Diffusion of asphaltene, resin, aromatic and saturate components of asphalt on mineral aggregates surface: molecular dynamics simulation[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2017, 18(S3): 149-158.
- [52] CHU L, LUO L, FWA T F. Effects of aggregate mineral surface anisotropy on asphalt-aggregate interfacial bonding using molecular dynamics (MD) simulation[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 225: 1-12.
- [53] 徐 需. 基于分子动力学的沥青与集料界面行为虚拟实验研究[D]. 西安:长安大学, 2013.
- XU Pei. Modeling and analysis of molecular dynamics for characterizing asphalt-aggregate interaction[D]. Xi'an: Chang'an University, 2013. (in Chinese)
- [54] 孙凤艳, 黄 璐, 汪林兵. 轮胎与沥青路面微观摩擦接触特性的分子动力学模拟[J]. *工程科学学报*, 2016, 38(6): 847-852.
- SUN Feng-yan, HUANG Lu, WANG Lin-bing. Molecular dynamics simulation of micro frictional contact characteristics between tires and asphalt pavement[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2016, 38(6): 847-852. (in Chinese)
- [55] 陈 俊, 殷小晶, 张倩倩, 等. 沥青内金属离子的水污特征及组分扩散的分子动力学模拟[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2017, 47(4): 799-805.
- CHEN Jun, YIN Xiao-jing, ZHANG Qian-qian, et al. Water quality degradation due to metal in asphalt and molecular dynamics simulation on SARA fraction diffusion[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2017, 47(4): 799-805. (in Chinese)
- [56] DING Yong-jie, HUANG Bao-shan, SHU Xiang, et al. Use of molecular dynamics to investigate diffusion between virgin and aged asphalt binders[J]. *Fuel*, 2016, 174: 267-273.
- [57] ZHAO Z, WU S, ZHOU X, et al. Molecular simulations of properties changes on nano-layered double hydroxides-modified bitumen[J]. *Materials Research Innovations*, 2015, 19(S8): 556-560.
- [58] 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 Zhao-yi, CHEN Hong-bin, et al. Rheological characteristics and molecular dynamics simulation of interface regeneration between virgin and aged asphalts[J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2019, 32(3): 25-33. (in Chinese)
- [59] 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*, 2011, 23(4): 485-492.
- [60] SUN Da-quan, SUN Guo-qiang, ZHU Xing-yi, et al. Identification of wetting and molecular diffusion stages during self-healing process of asphalt binder via fluorescence microscope[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 132: 230-239.
- [61] TAN Yi-qiu, SHAN Li-yan, KIM Y R, et al. Healing characteristics of asphalt binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 27(1): 570-577.
- [62] SUN Da-quan, LIN Tian-ban, ZHU Xing-yi, et al. Indices for self-healing performance assessments based on molecular dynamics simulation of asphalt binders[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 114: 86-93.
- [63] QU Xin, WANG Da-wei, HOU Yue, et al. Influence of paraffin on the microproperties of asphalt binder using MD simulation[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2018, 30(8): 04018191-1-9.
- [64] YAO Hui, DAI Qing-Li, YOU Zhan-ping, et al. Modulus simulation of asphalt binder models using molecular dynamics (MD) method[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 162: 430-441.
- [65] ZHOU X, WU S, LIU Q, et al. Effect of surface active agents on the rheological properties and solubility of layered double hydroxides-modified asphalt[J]. *Materials Research Innovations*, 2015, 19(S5): 978-982.
- [66] 许 勤. 基于分子动力学模拟的沥青再生剂扩散机理分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- XU Meng. Analysis of the diffusion of rejuvenator into asphalt based on the molecular dynamics simulation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015. (in Chinese)
- [67] XU Guang-ji, WANG Hao, SUN Wei. Molecular dynamics study of rejuvenator effect on RAP binder: diffusion behavior and molecular structure[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 158: 1046-1054.
- [68] XU Meng, YI Jun-yan, FENG De-cheng, et al. Diffusion characteristics of asphalt rejuvenators based on molecular dynamics simulation[J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2019, 20(5): 615-627.
- [69] SUN Wei, WANG Hao. Molecular dynamics simulation of diffusion coefficients between different types of rejuvenator and aged asphalt binder[J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2019, DOI: 10.1080/10298436.2019.1650927.
- [70] PAHLAVAN F, SAMIEADEL A, DENG Shu-guang, et al. Exploiting synergistic effects of intermolecular interactions to synthesize hybrid rejuvenators to revitalize aged asphalt[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, 7(18): 15514-15525.
- [71] HORGNIES M, DARQUE-CERETTI E, FEZAI H, et al. Influence of the interfacial composition on the adhesion between aggregates and bitumen: investigations by EDX, XPS and peel tests[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2011, 31(4): 238-247.
- [72] XU Guang-ji, WANG Hao. Molecular dynamics study of interfacial mechanical behavior between asphalt binder and mineral aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 121: 246-254.

- [73] LU Yang, WANG Lin-bing. Nanoscale modelling of mechanical properties of asphalt-aggregate interface under tensile loading[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2010, 11(5): 393-401.
- [74] WANG Hao, LIN En-qiang, XU Guang-ji. Molecular dynamics simulation of asphalt-aggregate interface adhesion strength with moisture effect[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2017, 18(5): 414-423.
- [75] XU Meng, YI Jun-yan, FENG De-cheng, et al. Analysis of adhesive characteristics of asphalt based on atomic force microscopy and molecular dynamics simulation[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 8(19): 12393-12403.
- [76] 张 静, 马士宾, 魏连雨, 等. 基于微观力学模型的沥青混合料水损坏研究[J]. 中外公路, 2015, 35(6): 254-259.
ZHANG Jing, MA Shi-bin, WEI Lian-yu, et al. Coupled micromechanical model of moisture-induced damage in asphalt mixtures[J]. Journal of China and Foreign Highway, 2015, 35(6): 254-259. (in Chinese)
- [77] JENA N K, LYNE A L, MURUGAN N A, et al. Atomic level simulations of the interaction of asphaltene with quartz surfaces: role of chemical modifications and aqueous environment[J]. Materials and Structures, 2017, 50(1): 99-1-9.
- [78] 周新星. 砂粒式沥青混合料的动态力学及界面粘附性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
ZHOU Xin-xing. Dynamic mechanical and interfacial adhesive properties of granular[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016. (in Chinese)
- [79] MOHD HASAN M R, CHEW J W, JAMSHIDI A, et al. Review of sustainability, pretreatment, and engineering considerations of asphalt modifiers from the industrial solid wastes[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition), 2019, 6(3): 209-244.