

硅橡胶辐射老化理论模拟研究进展

刘强 豆睿扬 张祎茜 黄玮 孟宪福 陈洪兵

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621000)

摘要 硅橡胶由于具有良好的弹性、热稳定性、耐高低温性和耐老化性能,被广泛用于电离辐射环境中服役的高端装备上。由于其辐射老化行为和机理异常复杂,目前的研究方法实验技术和理论计算并重。本文简要综述了硅橡胶辐射老化模拟研究进展,从多尺度理论计算视角梳理了相关研究对解决具体问题的计算思路,并与实验表征结果互相补充印证。依据计算模拟理论方法的时空尺度特征,可分为量子电动力学、密度泛函理论、量子分子动力学、反应分子动力学、分子动力学、本构模型与有限元方法。这些计算模拟方法与材料和辐射相互作用过程及机制、体系损伤演化规律及机理、结构性能关系的研究需求密切相关。部分研究工作涉及多个尺度的模拟计算,依据其主要特色总结写入上述几个模拟方法分类板块。本文描绘了硅橡胶辐射老化模拟的阶段全景图,概述了相关研究现状以及学界和工程界面临的挑战,有望为相关实验研究和工程问题的解决提供新的思路和认识基础。

关键词 硅橡胶,辐射老化,理论计算,多尺度模拟

中图分类号 O631.3*3

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0106

引用该文:

刘强,豆睿扬,张祎茜,等.硅橡胶辐射老化理论模拟研究进展[J].辐射研究与辐射工艺学报,2024,42(3):030102. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0106.

LIU Qiang, DOU Ruiyang, ZHANG Yiqian, *et al.* Progress on the theoretical simulations of the radiation aging of silicon rubber[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, 42(3): 030102. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0106.



Progress on the theoretical simulations of the radiation aging of silicon rubber

LIU Qiang DOU Ruiyang ZHANG Yiqian HUANG Wei MENG Xianfu CHEN Hongbing

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

ABSTRACT Silicone rubbers are extensively used in high-end equipment in ionizing radiation environments because of their satisfactory elasticity, thermostability, high/low-temperature resistance, and aging resistance characteristics. Experimental studies and theoretical calculations are of equal importance because of their complicated radiolytic behaviors and mechanisms. This paper reviews the progress of simulation studies on radiation-aged silicone rubber. Many examples are listed and summarized to reveal their highlights in solving practical issues from the perspective of multiscale simulations, where mutual validation and verification of

基金资助: 国家重点研发计划(2021YFC2802805)和国家自然科学基金(52103131)资助

第一作者: 刘强,男,1992年3月出生,2020年于四川大学获得工学博士学位

通信作者: 陈洪兵,研究员, E-mail: hongbing2014@foxmail.com

收稿日期: 初稿 2023-11-26; 修回 2024-01-15

Supported by National Key R&D Program of China (2021YFC2802805) and National Natural Science Foundation of China (52103131)

First author: LIU Qiang (male) was born in March 1992, and obtained his doctoral degree from Sichuan University in 2020

Corresponding author: CHEN Hongbing, professor, E-mail: hongbing2014@foxmail.com

Received 26 November 2023; accepted 15 January 2024

experiments and simulations are also discussed. Based on the characteristics of the spatiotemporal scale of the modeling methods, this paper is organized into the following six sections. Frequently adopted simulation methods include quantum electrodynamics, density functional theory, quantum molecular dynamics, reactive molecular dynamics, traditional molecular dynamics, and constitutive models and finite-element simulations. These methods are strongly associated with research demands, including the process and mechanism of interaction of silicone with radiation, evolution law and mechanism of system damage, and the structure - property relationship. Some studies have involved several modeling methods that are compiled into the most featured sections. This review presents a wide range of simulation studies on silicone rubber, outlining its research status and the current challenges for the academic and engineering community. This review provides novel ideas and knowledge bases for experimental studies and solutions to engineering problems.

KEYWORDS Silicone rubber, Radiation aging, Theoretical calculation, Multiscale simulation

CLC O631.373

硅橡胶的主链由硅氧键(Si-O-Si)组成,相较于其他有机聚合物中C-C键有着更高的结合能^[1],因此其具有良好的热稳定性、电绝缘性、耐高低温性、耐化学性与弹性^[2-3]。但未填充改性的硅橡胶力学性能较差,通常采用填充二氧化硅(SiO₂)粒子等实现对基体的增强^[4]。具有优异弹性和机械强度的硅橡胶材料被广泛用于制备支撑紧固材料、缓冲垫片、绝缘绝热隔层、间隙填充限位材料和表面包覆材料等,在核能工业和航天装备中具有重要的地位和应用价值^[5-6]。

然而,电离辐射(如 γ 射线、中子、重离子等)可轻易地破坏硅橡胶中各化学键而导致其发生化学老化。 γ 光子的能量可高达兆电子伏(⁶⁰Co衰变放出的 γ 光子特征能量分别为1.17 MeV和1.33 MeV,¹³⁷Cs衰变放出的 γ 射线特征能量为0.66 MeV),远高于硅橡胶中化学键的键能(2.5~3.9 eV)^[7]。当高能 γ 射线与硅橡胶相互作用时,吸收的能量很容易导致硅橡胶发生电离激发。对高分子材料而言,由于康普顿效应,高能 γ 光子入射材料后主要产生康普顿电子,进而形成原初离子对、激发分子和自由基。原初离子对和激发分子可进一步经历自由基中间过程而分解,最终导致材料老化^[6,8]。硅橡胶材料在 γ 光子作用下发生辐射老化后,容易出现基体硬化、预紧力降低、尺寸稳定性变差和摩擦力减小等性能退化现象^[9-11],通常10⁵ Gy水平的吸收剂量便可导致其不再满足绝大部分服役场景的需求而失效。为此,相关领域的专家学者对硅橡胶材料的辐射老化进行了长期研究。早期的老化研究以实验手段为主^[12-14],主要研究报道材料的微观结构损伤和力学退化现象^[15-17],如材料交联网络结构发生交联、断链,老化分解释放小分子

产气,材料弹性变差等^[18-20],基于此,研究人员作了材料辐射损伤机理和结构性能关系的定性推测^[21-23]。近年来,硅橡胶及相关制品大量应用于面向恶劣环境的高端装备,结构性能的可设计与定制化需求强烈,服役产品的高可靠性和可预测性需求不断攀升。这使得以实验方法为主的传统研究方法在剖析工程问题深广度、研究科学问题本质、解决技术难点及管控时间经济成本上不能满足现有迫切需求^[24-25]。多尺度理论计算在揭示辐射老化微观机理和规律方面具有得天独厚的优势,时间上可从飞秒跨越到月甚至年,空间上能从埃米跨越到米甚至千米。合理采用多尺度计算模拟方法与实验方法搭配有望解决上述瓶颈问题,为相关研究打开新的局面。

最近几年,研究者在硅泡沫辐射老化理论模拟研究方向不断进行探索创新,发表了一系列研究工作。这有助于我们清楚认识硅橡胶辐射老化机理,加深对硅橡胶老化过程中宏观性能及微观机制与辐射损伤之间紧密联系的理解,从而建立模型进一步评估其在实际服役条件下的使用寿命^[24,26]。鉴于目前相关研究缺乏总结和后续推陈出新的需要,本综述专门进行了硅橡胶泡沫辐射老化模拟研究进展的梳理工作。部分研究工作的研究对象并不是硅泡沫(但也是由美国三大武器实验室相关研究人员发表,详见§1.1),由于模拟方法的通用性和可移植性,我们也将之囊括并加以总结。本文主要依据模拟方法涉及的时空多尺度特征进行分类,从电子结构计算拓展到电子-核动力学、分子动力学以及宏观本构模型和有限元模拟方法。针对各个模拟方法应对的科学问题进行了简要的总结,为相关研究提供了范例和思路。

同时，也展现了各个方法的优势特点与局限性，为进一步发展相关研究手段和技术提供了基础。

1 多尺度计算方法

1.1 量子电动力学

量子电动力学(QED)的研究对象是电磁(费米子和光子)相互作用的量子性质(如光子的发射及吸收)、带电粒子的产生及湮没、带电粒子间的散射及带电粒子与光子间的散射等。在量子力学范

围内可将带电粒子与电磁场相互作用当作微扰，来处理光的吸收和受激发射问题，并利用对应原理解决自发发射的跃迁问题。QED将电磁场量子化，电场强度和磁场强度都成为算符，具有真空涨落特点。从辐射场量子理论的表述出发，可以计算各种带电粒子与电磁场相互作用基本过程的截面，例如，康普顿效应、光电效应、韧致辐射、电子对产生及电子对湮灭等。上述方法可以用来研究硅泡沫与 γ 射线相互作用过程。

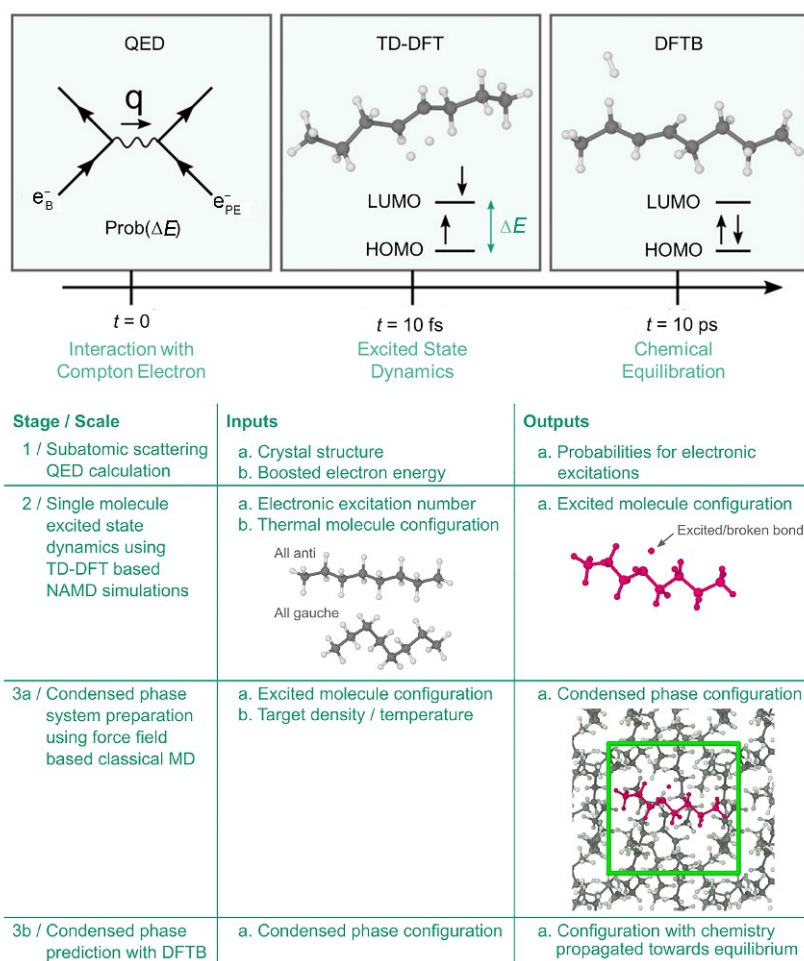


图1 预测凝聚相中材料电子激发、初始断键事件和后续演变至化学平衡的多尺度模拟 workflow^[28]
Fig. 1 Multiscale modeling workflow to predict probabilities for electronic excitations, initial bond-breaking events due to electronic excitations, and the ensuing evolution toward chemical equilibrium in the condensed phase^[28]

针对 γ 射线与高分子材料作用本质理论认识不足和理论模拟方法匮乏的现状，美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室(LLNL)的Kroonblawd等^[27]在总结以往计算研究聚合物辐射化学方法的优劣势基础上，以 γ 光子与聚合物作用后产生的康普顿散射电子继续损伤引发的Møller(电子-电子)散射为起始，

提出了预测聚合物辐射化学的多尺度计算策略，并用聚乙烯为案例作了深入研究^[28]。他们的方案可以预测Møller散射过程中弹道电子引发的辐射化学反应，该方案是一个三尺度/三阶段模拟框架(图1)：其基础是把量子电动力学和密度泛函理论(DFT)相联系^[29-30]，从而能描述电子-材料作用期

间(Møller散射)产生的激发态概率;以含时密度泛函理论(TD-DFT)^[31]为基础的非绝热动力学(NAMD)^[32]用来传播原子在最可能的激发态势能面上的运动轨迹;采用密度泛函紧束缚(DFTB)方法克服TD-DFT在实际模拟凝聚态材料激发态构象时面临的尺寸和时间限制^[33]。

该研究揭示了聚乙烯(图2和图3)辐射老化过程中主链构象在特定降解路径中具有的化学选择性,为聚乙烯辐射交联与形貌有关的现象提供了理论解释(与构象效应有关)。该方法的缺点是计算过程较为复杂,较大的计算量使得研究尺度必须限制在很小的范围内。研究着重在Møller散射过程引起的损伤演化,实际的 γ 光子与聚合物相互作用损伤过程和势能面演变情况要复杂得多,计

算方法和计算能力持续发力创新提高有望为全面的大规模模拟开辟道路。

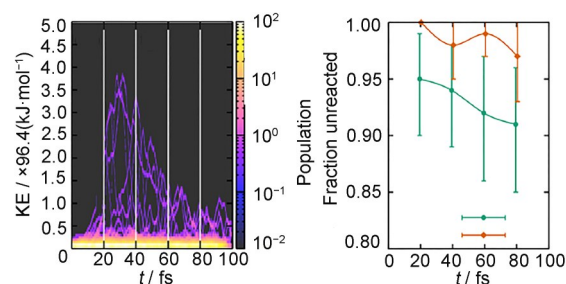


图2 (a)采用TD-DFT的NAMD模拟过程中聚乙烯代表性的系综平均原子动能分布图;(b)100 fs的DFTB模拟后统计的不会导致永久化学变化的聚乙烯激发态占比^[28]

Fig. 2 (a) Representative ensemble-average atom kinetic energies during NAMD simulations with TD-DFT; (b) fraction of excited configurations that do not lead to a persistent chemical change after 100 fs of condensed-phase DFTB simulation^[28]

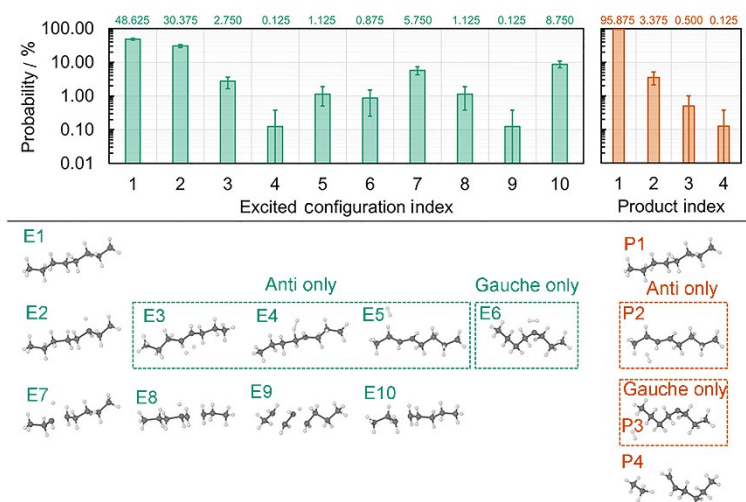


图3 布居分析NAMD模拟过程中800个抽样激发态构型(用E指示)和800个独立的10 ps凝聚态DFTB模拟得到的最终产物(用P指示)(碳和氢原子的颜色分别是灰色和白色)^[28](彩色见网络版)

Fig. 3 Combined population analysis of all 800 sampled excited configurations (indexed by E) obtained from NAMD simulations and final products (indexed by P) obtained from 800 independent 10 ps condensed-phase DFTB simulations (Atom colors are gray for C and white for H)^[28](color online)

1.2 密度泛函理论

研究人员从近70年的实验研究中感性认识了硅橡胶辐射老化的实验现象和基本规律,推测了其主要的老化机理,近年来部分电子结构理论计算工作的数据可以支持以往的实验结论。电子结构理论计算最为流行的当属DFT, DFT是计算多电子体系电子结构的量子力学方法,1964年提出的Hohenberg-Kohn定理为DFT计算奠定了理论基础^[30,34-35]。DFT利用非相互作用的电子密度求解薛定谔方程来确定体系的精确能量,量子多体问题被转化为一组自洽的单电子轨道方程(Kohn-Sham

方程),实际计算中采用交换相关泛函校正非相互作用电子密度假设带来的计算误差。DFT框架下体系能量如公式(1)所示。在指定了计算任务、理论方法(原理上结果好坏的基础)和基组(数值描述能力和计算精度)等之后,便可用专业软件开始DFT计算。

$$E(\rho) = E_{(\rho)}^T + E_{(\rho)}^V + E_{(\rho)}^J + E_{(\rho)}^{XC} \quad (1)$$

式中: $E_{(\rho)}^T$ 、 $E_{(\rho)}^V$ 、 $E_{(\rho)}^J$ 和 $E_{(\rho)}^{XC}$ 依次代表电子动能、电子-核作用势能(外场能)、库仑作用能和交换相关能(包括交换能和相关能)。

2015年,宋宏涛等^[36-37]使用DFT方法,以硅橡胶泡沫材料的单体二甲基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷为基础,研究了这两种单体和由其构成的4种次级链结构(聚合度为9的共聚物链组合模型)的相关能量、前沿轨道、振动分析等相关信息。前线轨道研究结果显示硅橡胶链结构的敏感点应在含Si-Si键的链端和乙烯基部分,而分子链结构中的原子排布更易形成共轭或等效于共轭的离域结构,在遭受辐射等能量注入的情况下可以将能量及时转移而在一定程度上避免了分子链的断裂;在遭受外界能量注入时,裂解的部位发生在共轭链段的间隙处和前沿轨道所显示的敏感点的可能性比较大;交联链结构的波动性明显不如次级链结构。2022年,余磊等^[38]利用DFT研究了硅泡沫辐射分解反应。他们用B3LYP泛函在6-31G(d)水平上计算了聚二甲基硅氧烷大分子链上的甲基和氢原子辐射脱落的能量变化,发现Si-C键能比C-H键能低,因而理论上Si-C键更容易断裂形成甲烷,这与实验测得的主要气体为甲烷一致。Ding等^[39]采用DFT研究了聚二甲基硅氧烷热真空降解过程中的环化机理。陈洪兵等^[40]研究也发现,热老化会导致聚二甲基硅氧烷生成六甲基环三硅氧烷环化产物。Ding等^[39]还发现硅氧烷链的柔性以及硅氧键的可重排能力使得降解过程中易于形成分子内四中心环状过渡态,该过渡态决定了反应的能垒,且与分子量、亲核中心位置以及产物结构无关。同样的硅原子数、大的环状反应物比线性反应物环化降解更容易。由于辐射和热常常耦合在一起,中间的很多反应路径和机理是难分彼此的,热老化的理论计算研究对辐射老化机理的认识仍然具有借鉴意义。

DFT计算对于研究材料的物理性质、化学反应过程、相互作用等非常有用,能从电子结构特征和相关描述符的角度给出定量的物理化学机制认识。DFT计算仍然受限于计算能力,聚合物通常只能采用截取重复单元低聚物的模型进行计算分析,这在很多情况下可以得到不错的结果。但是聚合物材料属于凝聚相材料,不考虑化学环境相互作用(很多时候是在真空中当作气体分子计算)的影响可能得不到可信的结果。

1.3 量子分子动力学

量子分子动力学(QMD)将分子动力学方法与量子力学方法有机耦合,保证了电子结构的计算

精度并提高了核运动积分的计算效率。QMD主要可分为Born-Oppenheimer分子动力学(BOMD)和Car-Parrinello分子动力学(CPMD或AIMD)。BOMD基于绝热近似研究基态势能面系统含时轨迹演变规律。该方法每一步迭代计算都要重新计算体系的波函数以确定离子受力情况。CPMD是在MD中引入了电子的虚拟动力学^[41],使基于量子力学(QM)的计算可直接用于统计力学模拟^[42]。CPMD将高速运动的电子和低速运动的离子进行分离,计算开始时对虚拟电子波函数进行计算,然后对非电子体系的波函数进行求解,在简化计算量的同时解决分子动力学无法描述化学反应的弊端。两种方法计算中的体系电子结构优化占据绝大部分计算量,明显的优势是可以研究体系的(反应)动力学演化过程。硅橡胶与电离辐射作用后的反应非常复杂,DFT计算只能研究特定反应路径的热力学量,难以在反应空间系统抽样和自发探索可能的反应路径,而QMD提供了这一可能。

美国LLNL的Lewicki等^[43]采用QMD预测了二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷共聚物的模型化合物中苯环受辐射激发后的化学反应路径。他们结合QMD与半经验的密度泛函紧束缚方法^[33, 44]研究发现,在无水情况下,激发态苯环从甲基或者其他苯环提氢形成苯产物,剩下的缺氢基团随后可引发链内环化反应(图4),伴随着微量二苯基小分子的产生;水存在时会促进苯和硅醇的产生(图5),而抑制链内环化反应,完全消除了二苯基产物的形成。该团队还尝试建立基于QMD方法的高通量多尺度计算能力,以及基于图形引擎(Network X)自动统计分析的后加工算法框架^[45]。该研究通过级联碰撞QMD模拟了聚二甲基硅氧烷的初级撞击原子(PKA)^[46-47]事件和随后的级联碰撞反应:模拟通过随机选择原子并随机施加大于典型化学键分解能的反冲能(10~100 eV)而引发PKA事件,并由DFTB+代码^[48]评估计算原子受力和电子结构能量,整个模拟在LAMMPS中采用扩展的拉格朗日-波恩奥本海默动力学(XL-BOMD)^[49-52]框架进行时间积分演化。通过后处理模拟结果获得了辐射损伤导致的支化点、碳连接键、环化结构和主链网络碳交联点产生的概率。他们的工作深度揭示和预测了复杂环境下高分子材料的辐射老化行为,为相关服役环境材料的老化评估提供了借鉴和理论指导。在另一项研究中^[53],采用上述

方法并进行系综平均, 该团队研究了硅氧烷辐射产气和交联的定量关系(图6和图7), 建立了辐射引起的级联反应的条件概率和相关性分析方法, 证实了以实验现象为基础建立的反应框架是基本合理的。条件概率分析表明, Si-C-C-Si 和 Si-C-Si 交联点与氢气和甲烷形成有明确的关联。但反过来就不一定成立, 大量气体的产生并没有与交联有直接关系, Si-Si 交联与乙烷的形成没有统计意义, 模拟结果说明, 现有反应框架中很多重要

的反应分支信息缺失, 对交联和气氛的相对和绝对产额有明显影响, 这与众多实验研究结果一致。然而, 实际的材料通常包含二氧化硅填料和各种添加剂(稳定剂、催化剂残留、颜料等), 针对实际体系的辐射老化机理计算研究还鲜有报道。一方面, 模型规模剧增才具有代表性, 但这受制于计算能力和资源; 另一方面, 体系复杂度提高显著增加了分析的难度和工作量。尽管如此, 这仍然是值得关注的研究方向。

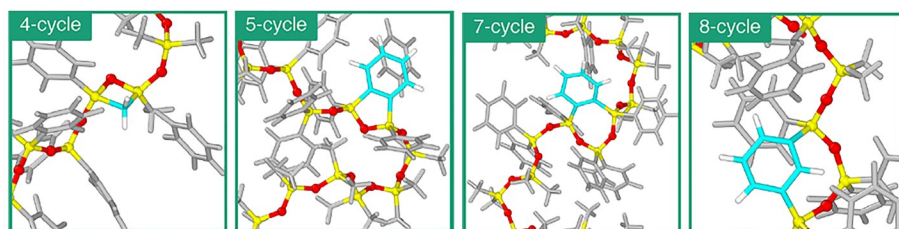


图4 激发态苯环提氢后损伤分子链形成的环化产物反应示例(青色、红色、黄色和白色分别是碳、氧、硅和氢元素, 不属于环状产物的碳和氢元素被渲染成了灰色)^[43](彩色见网络版)

Fig. 4 Example cyclic species formed following the abstraction of hydrogen by an excited phenyl group (Atoms are colored cyan, red, yellow, and white for carbon, oxygen, silicon, and hydrogen, carbon and hydrogen atoms that are not part of the cycle have been rendered as grey)^[43] (color online)

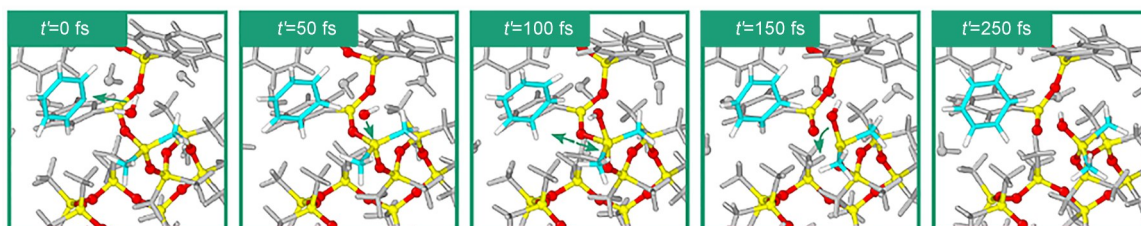
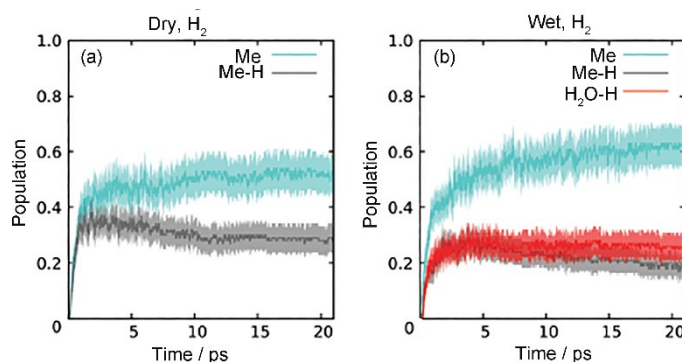


图5 三个桥接水分子之间的协同质子转移反应导致苯和硅醇基团产生。绿色箭头指示了氢原子运动^[43](各颜色对应原子种类与图6一致, 其中受激发的苯基也被赋予了颜色, 彩色见网络版)

Fig. 5 Synergistic proton transfer reaction between three bridging water molecules leads to the production of benzene and silanol groups. The green arrow indicates the motion of hydrogen atoms^[43] (Color conventions follow those in Fig. 5, with the excited phenyl group also rendered in color, color online)



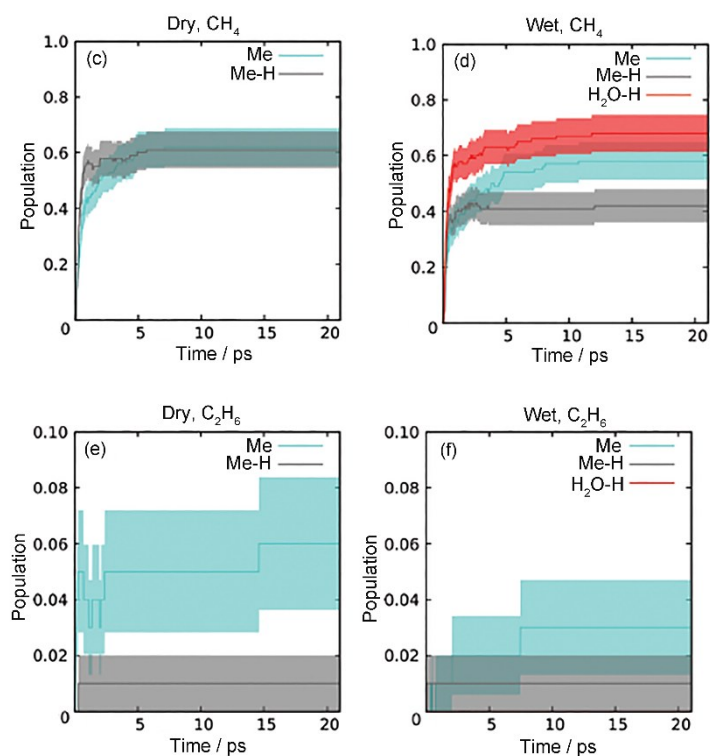
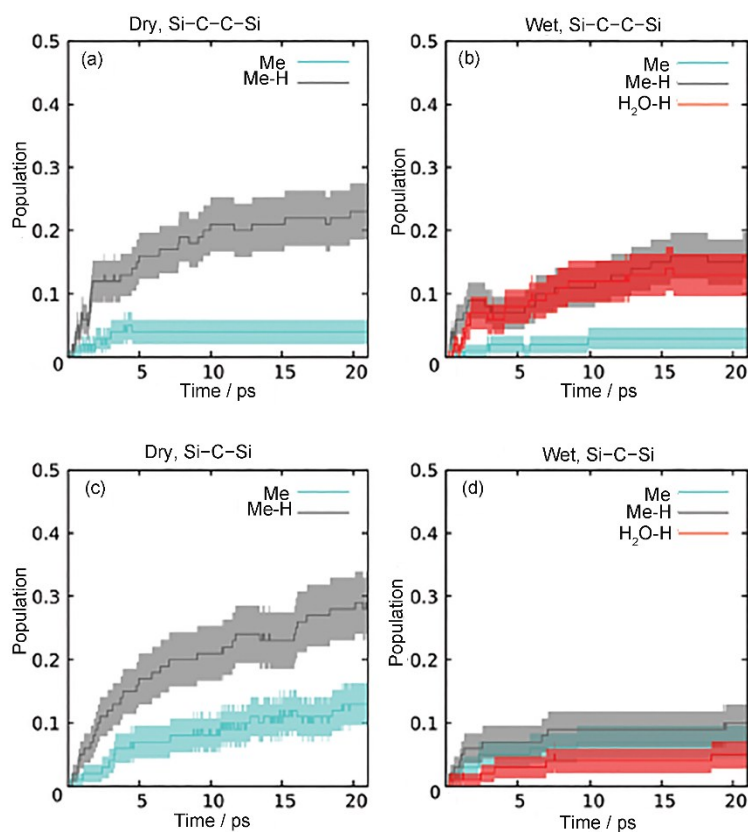


图 6 稳定小分子的系综平均布居时间历史:(a)干燥条件下的 H_2 ; (b)湿润条件下的 H_2 ; (c)干燥条件下的 CH_4 ; (d)湿润条件下的 CH_4 ; (e)干燥条件下的 C_2H_6 ; (f)湿润条件下的 C_2H_6 ^[53] (彩色见网络版)

Fig. 6 Shows the average population time history of stable small molecules in the ensemble: (a) H_2 under dry conditions, (b) H_2 under wet conditions, (c) CH_4 under dry conditions, (d) CH_4 under wet conditions, (e) C_2H_6 under dry conditions, and (f) C_2H_6 under wet conditions^[53] (color online)



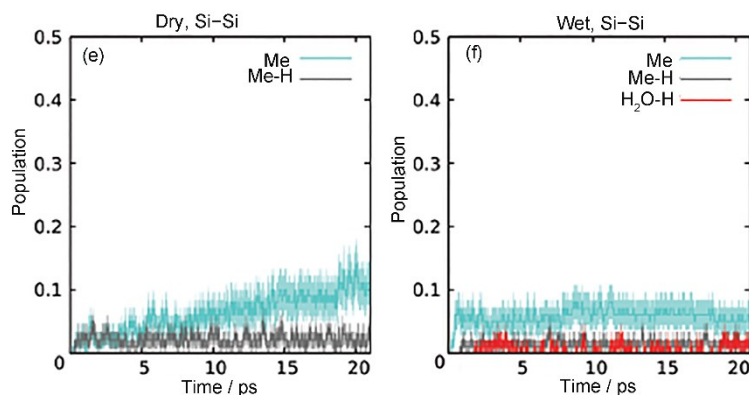


图7 交联结构的系综平均布居时间历史:(a)干燥条件下的Si-C-C-Si交联结构;(b)湿润条件下的Si-C-C-Si交联结构;(c)干燥条件下的Si-C-Si交联结构;(d)湿润条件下的Si-C-Si交联结构;(e)干燥条件下的Si-Si交联结构;(f)湿润条件下的Si-Si交联结构^[53]

Fig. 7 The average population time history of the cross-linked structure ensemble: (a) Si-C-C-Si cross-linked structure under dry conditions, (b) Si-C-C-Si cross-linked structure under wet conditions, (c) Si-C-Si cross-linked structure under dry conditions, (d) Si-C-Si cross-linked structure under wet conditions, (e) Si-Si cross-linked structure under dry conditions, and (f) Si-Si cross-linked structure under wet conditions^[53]

1.4 分子动力学

硅橡胶化学结构对材料的辐射老化行为和结构性能关系具有显著的影响,但微观机制一直悬而未决,定量认识比较缺乏。近几年,分子动力学(MD)在研究硅橡胶的化学结构和组成对凝聚态理化性质、扩散行为、相互作用和力学性能等方面发挥重要作用。MD基于牛顿力学并根据相应的算法研究多体系统中粒子在特定的势函数(力场)以及外界作用(温度和压力等)下随时间的演变规律,然后通过统计力学分析模拟轨迹中粒子的速度和坐标等信息得到感兴趣的热力学、动力学和力学数据^[54-55]。MD的力场主要由原子类型、能量表达式和力场参数构成,MD算法定义了牛顿方程的求解方法,常使用周期性边界条件避免有限尺寸效应和减小计算耗时。模拟通常在某一系综约束条件下开展,如微正则系综(NVE)、正则系综(NVT)和等温等压系综(NPT)。MD模拟的时间步长一般为1~2 fs,与氢原子振动周期相当^[56]。尽管MD因忽略了电子自由度而能计算更大的体系和更长的时间,但却无法模拟电子激发和电离等过程。

娄伟涛等^[57]采用MD模拟研究了辐射-湿气对二氧化硅填充硅橡胶界面性质的影响,通过在模型中引入水解产物、交联结构来反演辐射-湿气耦

合老化产生的损伤结构(图8)。模拟发现,交联和羟基基团的引入增强了分子间相互作用,长链结构和强的分子间相互作用增强了二氧化硅和硅橡胶基体的结合强度,这是由于二者间形成的氢键限制了分子链运动和水分子扩散。辐射老化导致水分子更加容易吸附到二氧化硅表面和其与橡胶基体的界面中,导致二者界面结合强度下降。采用类似技术还研究了聚二甲基硅氧烷在辐射-热耦合老化后微观结构和性能的变化^[58]。模拟结果表明:引入羟基和交联点降低了分子链和氧气的扩散运动性,与通过断链引入的短链具有相反的效果,并导致自由体积分数的降低和玻璃化转变温度增加(图9)。此外,交联引起的硬化和断链导致的软化对材料的机械性能损伤均有贡献(图10)。上述研究加深了人们对填料、交联网络结构、湿气等对硅橡胶辐射老化的影响认识。然而,模型的建立是基于人工搭建的理想模型,实际体系的真实结构和分布情况(如交联点间分子量、各种交联结构类型的数量及比例等)对某些研究指标(如力学)具有决定性影响,现有研究还无法满足定量的评估预测需求。另外,与使用功能密切相关的结构-性能关系也还很匮乏,如辐射损伤对摩擦、吸附、永久变形和应力松弛的影响等。

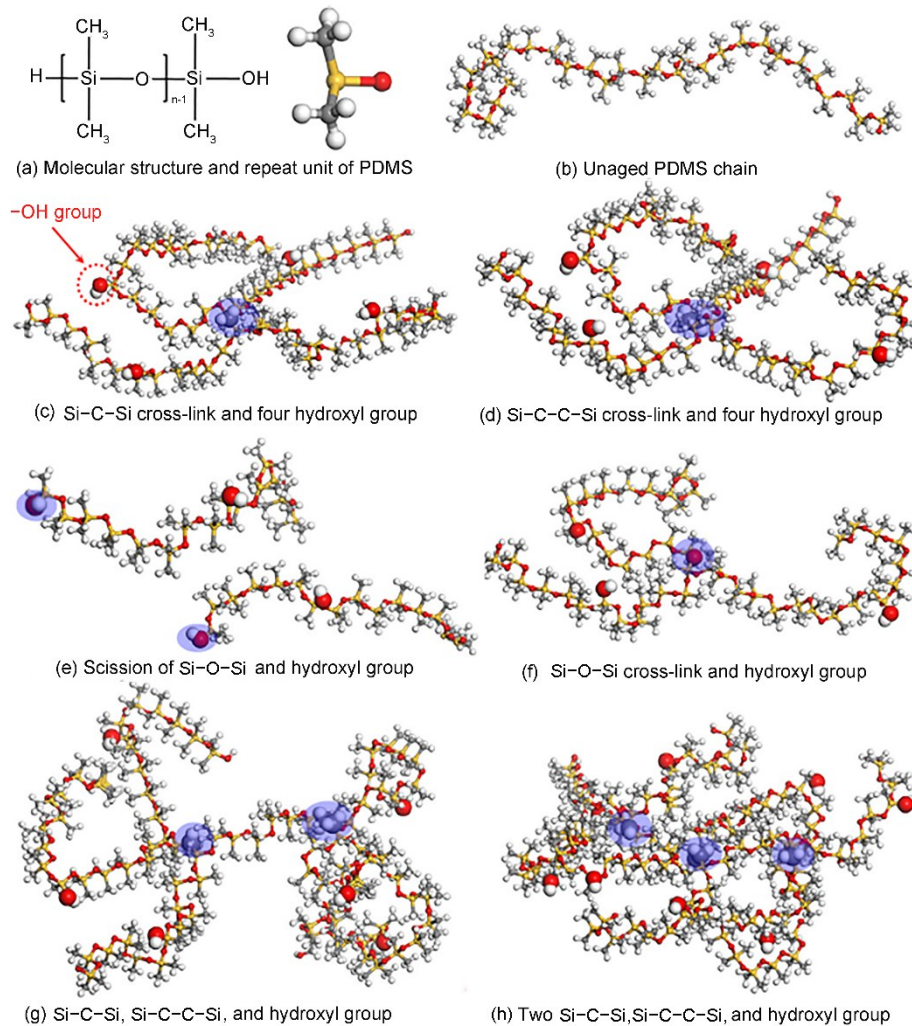


图 8 未老化和老化的硅橡胶化学结构模型：(a)聚二甲基硅氧烷分子结构和重复单元；(b)未老化的聚二甲基硅氧烷分子；(c)老化后具有 1 个 Si-C-Si 交联点和 4 个羟基基团的链；(d)老化后具有 1 个 Si-C-C-Si 交联点和 4 个羟基基团的链；(e)主链 Si-O-Si 断链并具有 2 个羟基基团的分子链，(f)交联结构断链后并有 3 个羟基，(g)具有 1 个 Si-C-Si 交联点、1 个 Si-C-C-Si 交联点和 6 个羟基基团的交联结构；(h)具有 2 个 Si-C-Si 交联点、1 个 Si-C-C-Si 交联点和 8 个羟基基团的交联结构^[57]

Fig. 8 The chemical structures of the unaged and aged PDMS chains: (a) molecular structure and repeat unit of PDMS, (b) unaged PDMS chain, (c) aged chain with one Si-C-Si cross-link and four hydroxyl groups, (d) aged chain with one Si-C-C-Si cross-link and four hydroxyl groups, (e) scission chains of Si-O-Si main chain with two hydroxyl groups, (f) cross-linking structure after scission chain with three hydroxyl groups, (g) cross-linking structure with one Si-C-Si cross-link, one Si-C-C-Si cross-link, and six hydroxyl groups, and (h) crosslinking structure with two Si-C-Si cross-links, one Si-C-C-Si cross-link, and eight hydroxyl groups^[57]

1.5 反应分子动力学

常规 MD 无法模拟原子振动/运动和相互作用导致的化学反应，为了克服这个问题，相继发展了不同系列的反应分子动力学 (RMD)，比较出名的 RMD 有 Abell-Tersoff、REBO、AIRBEO、副本交换反应动力学和 ReaxFF 等力场。ReaxFF 是目前最主流和发展最迅速的 RMD 力场。ReaxFF 根据原子间的距离按照一定的关系计算其键级参量，其被用来确定当前时刻体系中各原子间的连接性。ReaxFF 和 MD 一样具有很多的力场参数，一般通

过拟合量子化学计算 (如 DFT) 的几何参数 (比如键长、键角和扭转角)、键相互作用、非键相互作用、电荷平衡、形成热、状态方程和反应能等数据而确定这些参数。ReaxFF 可以平滑地描述大规模体系中的化学反应^[59-61]，整个研究系统的能量由公式 (2) 描述。

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C2}} + E_{\text{triple}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (2)$$

式中： E_{bond} 是键能项； E_{lp} 是孤对电子项； E_{over} 是过

配位能量修正项; E_{under} 是过配位能量修正项; E_{val} 、 E_{pen} 和 E_{coa} 是价角能量项; E_{tors} 和 E_{conj} 是四体作用项; $E_{\text{H-bond}}$ 是氢键作用项; E_{C2} 是修正项; E_{triple} 是三键修正项; E_{vdW} 是非键相互作用; E_{Coulomb} 是库仑作用。ReaxFF 可以模拟得到体系的结构/产物演化分布、基元反应路径、反应速率等动力学重要信息, 是探索未知反应特征的有力研究工具。ReaxFF 擅长模拟热导致的反应过程, 无法直接模拟辐射与材料作用的原初过程, 因此辐射损伤模拟常常需要预先引入损伤结构, 这需要借助以往实验或理论计算结果。

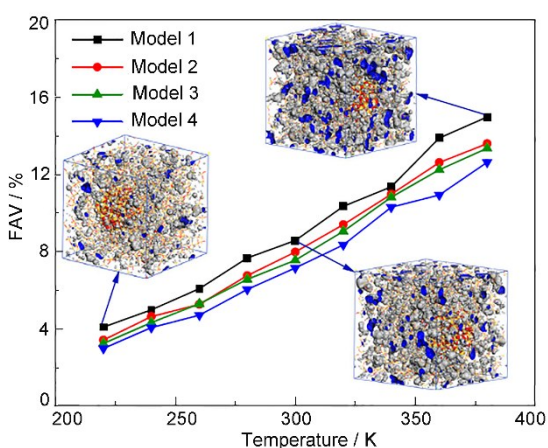


图9 水分子在未老化和老化后硅橡胶中占有体积的温度依赖性(图中蓝色和灰色分别代表可接触体积和占有体积)^[58](彩色见网络版)

Fig. 9 Temperature dependence of FAVs for H_2O molecules in the unaged and aged nano-silica/PDMS systems (The blue and gray regions in the insets represent the accessible volume and the occupied volume, respectively)^[58] (color online)

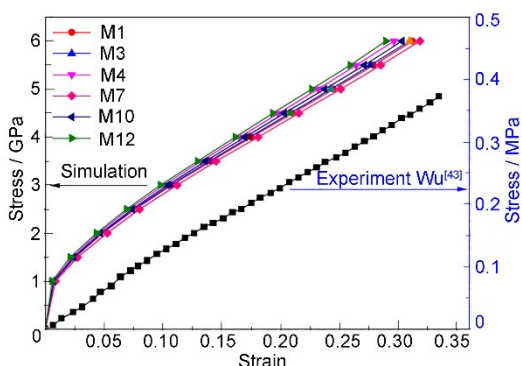


图10 典型未老化和老化后硅橡胶模型的应力-应变曲线以及与纯聚二甲基硅氧烷的实验数据对比^[58]

Fig. 10 Stress-strain curves of the typical unaged and aged PDMS models in simulation and the pure PDMS in experiment^[58]

Chenoweth 等^[62]采用反应分子动力学(ReaxFF)模拟研究了聚二甲基硅氧烷的热降解行为和机理。虽然材料辐射损伤引发过程与辐射紧密相关, 但后续反应演化可作为热老化过程处理: 这为使用

ReaxFF 模拟高分子材料辐射损伤提供了思路。刘强等^[7]利用DFT计算、MD、ReaxFF模拟了硅泡沫材料的辐射-热耦合老化机理与规律(图11), 并建立了一套针对反应分子动力学模拟结果数据处理分析的自编软件RMD_Digging^[63]。DFT和ReaxFF模拟结果揭示了复杂组分和环境对硅泡沫辐射老化的复杂影响, 获得了老化反应过程中大量无势垒自由基反应和有势垒反应的反应特征和热力学数据, 该模拟结果也得到了实验上的支持^[6-7]。研究人员在M06-2X理论水平上采用6-311G(d,p)基组计算了二甲基硅氧烷垂直电离能(VIP, 9.6 eV)和自由基反应机理, 发现自由基耦合反应均是无势垒的放热反应(放热值在321~618 kJ/mol之间), 而具有明确势垒的自由基-分子反应的势垒在37~229 kJ/mol之间, 不同反应表现为不同的放热和吸热行为。随后利用MD研究了硅泡沫材料中各种气体组分和分子链不同位置的基团及链段的运动扩散行为。结合过渡态理论计算^[64]和相关反应速率数据库初步建立了未填充硅泡沫材料的跨尺度辐射老化动力学模型, 模型主要由反应机理框架下的微分方程组和相关的条件方程以及条件控制方程(温度、剂量率、孔隙率、气氛和扩散等)组成, 最终建立的模型具有较好的可扩展性和普适性, 能较好预测辐射释气, 交联和断链等导致的网络结构损伤演化规律和辐射效应现象(图12)^[6]。ReaxFF模拟需要筛选合适的力场, 否则模拟的结果与实际情况可能相差很远。针对特定体系有时候甚至需要自己开发新的力场参数, 比较耗时耗力。实际使用的硅橡胶成分比较复杂, 现有力场在测试时可能很难满足真实体系的研究需要。对实际体系辐射损伤研究的大规模原子级模拟研究较少, 尚无法满足工程设计、开发和评估对硅橡胶辐射损伤本质机理研究需求, 特别是涉及多因素耦合环境的情况。

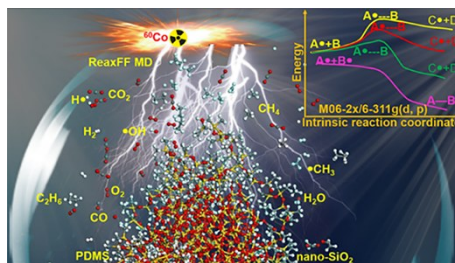


图11 硅泡沫在辐射-热环境中的辐射化学反应路径模拟^[7]
Fig. 11 Simulation of radiation chemical reaction path of silicon foam in radiation-thermal environment^[7]

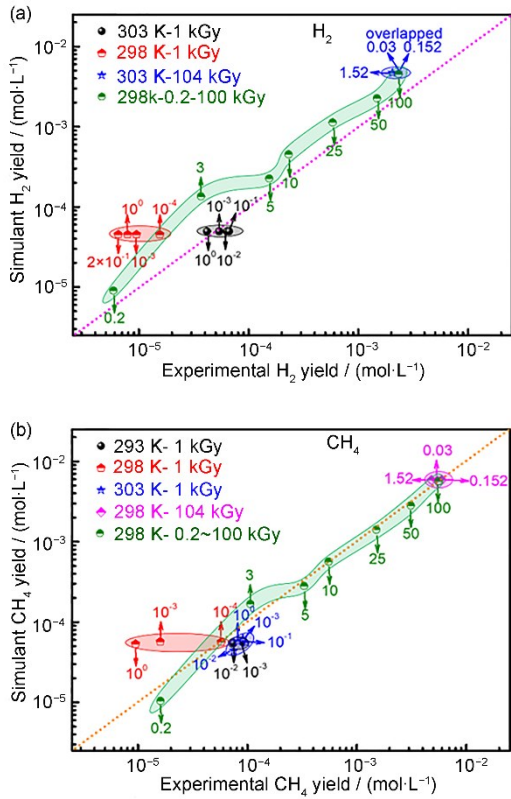


图 12 不同剂量率、吸收总剂量和温度条件下辐射老化动力学模型预测硅泡沫产生的(a)氢气和(b)甲烷产量与实验结果对比^[6]

Fig. 12 Comparison between simulant and experimental yields of (a) H_2 and (b) CH_4 with different dose rates, absorbed total dose and temperatures^[6]

1.6 本构模型与有限元方法

本构模型是描述材料的力学特性的数学表达式，辐射损伤导致高分子材料力学性能劣化的行为可由基于黏弹性理论和超弹性理论的本构模型进行研究。高分子材料的黏弹性现象包括应力松弛、蠕变和动态黏弹性，而黏弹性理论包括线性黏弹性理论和非线性黏弹性理论，常见线性黏弹性本构模型是 Maxwell 和 Kelvin 模型，非线性黏弹性理论包括 Leaderman 本构模型、Green-Rivlin 和 BKZ 本构关系等。超弹性本构模型有两种：基于连续介质力学的唯象模型，这种本构模型没有考虑弹性体微观结构和分子链特性，典型的有 Neo-Hookean 模型、Mooney-Rivlin 模型、Ogden 超弹本构模型、Yeoh 模型和 Valanis-Landel 模型等；另一种是基于统计热力学的分子链网络模型，如高斯网络模型、3(4 或 8)链网络模型和全链网络模型等^[65]。对于具有宏观尺寸的材料力学模拟，通常要求解基于连续介质力学和细观力学的偏微分方程，然而，很多问题没法得到解析解，通常要

将研究对象划分为二维或三维的网格单元，然后用一套离散的近似方程数值求解静态或动态的目标，这就是有限元分析。本构模型和有限元分析是我们研究宏观尺度材料宏观性能最为有效的方法之一，是工程上最常用的模拟方法之一。

美国 LLNL 的 Balazs 等^[66]为了获得描述二氧化硅填充硅泡沫辐射老化的精确预测模型，采用分子动力学模拟手段揭示了填料与分子链相互作用机理。他们进一步利用固体核磁、溶剂溶胀法等手段获取数据支撑相关模拟研究，并将这些数据反馈给开发的本构模型；同时，他们使用计算机断层摄影术获取泡孔结构信息(包括应力下的发展演变)，作为最终有限元模拟的输入，建立了组件级的模拟方法。他们认为：如果原子级模拟信息能与借助计算机断层摄影技术建立的本构方程反映的材料黏弹行为相结合，就有建立寿命预测能力的可能。类似的技术也被 LLNL 的 Maiti 等^[67]用来模拟硅橡胶的循环加载卸载机械响应行为。

美国 LLNL 的 Maiti 等^[68]建立了应力(工程应变 ε_a)作用下填充硅橡胶(TR-55 橡胶)的 γ 辐射(0~170 kGy)效应本构模型。该研究工作以 Tobolsky 的双网络框架为基础，采用了一阶 Ogden 不可压缩超弹模型描述永久变形(公式(3))和柯西应力 σ_{2net} 以及工程应力 P_{2net} 随吸收剂量的变化(公式(5)~(6))。图 13(a)是一阶 Ogden 模型对橡胶工程应力-应变曲线的模拟图，由图 13 可知，模拟结果与实验数据相当吻合。实验发现，辐射基本上导致剪切模量线性增加(图 13(b))，这对后面本构模型的建立提供了基本的结构性能认识和定量参数的输入。

$$W_{2net}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_a | \mu_1, \alpha_1, \mu_2, \alpha_2) = \frac{2\mu_1}{\alpha_1} (\lambda_1^{\alpha_1} + \lambda_2^{\alpha_1} + \lambda_3^{\alpha_1} - 3) + \frac{2\mu_2}{\alpha_2} \left[(\lambda_1 \lambda_a^{-1})^{\alpha_2} + (\lambda_2 \lambda_a^{1/2})^{\alpha_2} + (\lambda_3 \lambda_a^{1/2})^{\alpha_2} - 3 \right] - p(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - 1) \quad (3)$$

式中： $\lambda_k(k=1,2,3)$ 是形变张量的本征值； p 是拉格朗日乘子限制材料是不可压缩的； μ_j 满足公式(4)。 α_j 是可正可负的常数， λ_a 是拉伸比($\lambda_a = 1 + \varepsilon_a$)。

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (4)$$

$$\sigma_{2net} = 3\mu_1 \ln \lambda_1 + 3\mu_2 \ln(\lambda/\lambda_a) \quad (5)$$

$$P_{2net} = \sigma_{2net}/\lambda_1 \quad (6)$$

根据永久伸长率 $\lambda_s = 1 + \varepsilon_s$ 在 $\sigma_{2net} = 0$ 时与 λ_1 相等得到 $p = \mu_1/(\mu_1 + \mu_2)$ 。其中， μ_1 和 μ_2 是吸收

剂量的函数：研究发现，只考虑H型交联并不能与实验数据结果很好地吻合，当考虑了H和Y型交联后能更好地描述实验结果， μ_1 和 μ_2 由公式(7)~(10)描述。

$$\frac{d\mu_1}{dD} = -k_{sci}\varphi(r) + f\mu_2 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dD} &= 4\delta k_{sci} - k_{sci}(1 - \varphi(r)) + 2k_{xl} - f\mu_2 = \\ &k_{sci}\varphi(r) + k - f\mu_2 \quad (8) \\ k &= (4\delta - 1)k_{sci} + 2k_{xl} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= [\mu_0 + \beta(\mu_1 - \mu_0)] / \\ &[\mu_0 + \beta(\mu_1 + \mu_2 - \mu_0)] \quad (9) \\ &\approx r^\gamma, \gamma \in (0,1) \end{aligned}$$

$$f \approx \beta k_{sci}\varphi(r) / (\mu_0 + \beta\mu_2) \quad (10)$$

式中： k_{sci} 和 k_{xl} 分别为主链断链速率和H交联速率； r 是属于网络1的交联组分； $\varphi(r)$ 是属于网络1的单体单元分数； δ 是主链断链后形成Y型交联点的分数； f 是由于网络1断链后与网络2反应导致网络2交联点成为网络1一部分的分数； μ_0 由公式(11)的初始条件进行计算。

$$\begin{aligned} \mu_1(D=0) &= \mu_0 \\ \mu_2(D=0) &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

该工作将辐射导致的微观结构变化与力学性能本构模型关键参数相关联，提供建立了理论模型的新思路。

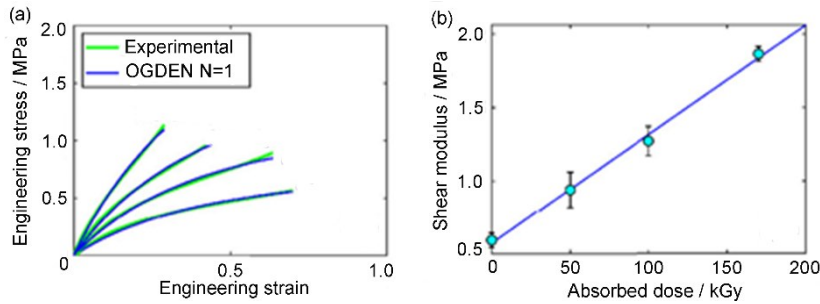


图 13 TR-55 橡胶在(a)0应变不同 γ 吸收剂量下的工程应力-应变曲线(最后加载曲线)实验和模拟对比;(b)相应的剪切模量随吸收剂量的变化^[68]

Fig. 13 (a) Modeling stress-strain response (last loading cycle) of TR-55 rubber aged under various absorbed doses at zero strain; (b) corresponding shear modulus as a function of absorbed dose^[68]

陈洪兵等^[69]结合实验结果，采用本构关系模拟预测了二氧化硅的硅泡沫 γ 辐射(0~600 kGy)老化的应力应变曲线。该工作中的本构模型用八链网络模型描述辐射导致材料的交联网络变化(有效交联密度和链长)，并根据材料的郎之万统计力学描述其自由能函数(公式(12))和不可压缩假设得到名义应力(公式(15))。辐射通过改变交联密度 d 和链长 N 影响材料的力学性能，研究人员通过动力学分析获得并建立了交联密度和链长与吸收剂量的关系(公式(18)和(20))，最终推出了耦合 γ 辐射的名义应力表达式(公式(21))。本构模型进一步考虑了有限伸长和数值求解拟合参数，模型最终能非常好地预测和描述材料的拉伸力学行为规律(图14)。

$$W = (1 - v_f)dkT \sqrt{N} \left[\beta A + \sqrt{N} \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right] \quad (12)$$

式中： v_f 是填料体积分数； d 、 N 、 k 、 T 分别是交联密度、交联点数目、玻尔兹曼常数和温度， A 是

链伸长(公式(13))， β 由逆郎之万公式(14)定义。

$$A = \sqrt{X \left(\frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{3} - 1 \right) + 1} \quad (13)$$

$$\beta = L^{-1}(A/\sqrt{N})$$

$$L(x) = \coth(x) - 1/x = x \frac{3 - x^2}{1 - x^2} + O(x) \quad (14)$$

式中： λ_k ($k=1,2,3$)代表三个主轴方向的形变量； $X = 1 + 3.5v_f + 30v_f^2$ ，是由填料导致链伸长增强因子。

$$\sigma = \mu_f \frac{3 - (A_u/\sqrt{N})^2}{1 - (A_u/\sqrt{N})^2} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (15)$$

$$\mu_f = \frac{dkT(1 - v_f)X}{3} \quad (16)$$

$$A_u = \sqrt{X \left(\frac{\lambda^2 + 2/\lambda}{3} - 1 \right) + 1} \quad (17)$$

式中： $\lambda = \lambda_1$ ， μ_f 是初始模量。

$$d = c_0 - A \exp\left(-\frac{D}{D_1}\right) \quad (18)$$

$$D_1 = 1/(k_c k_r)$$

公式中 D 代表吸收剂量，公式(18)代入公式(16)得到公式(19)~(21)。

$$\mu_r = \frac{kT(1 - \nu_r)X}{3} \left(c_0 - A \exp\left(-\frac{D}{D_1}\right) \right) = B_1 - A_1 \exp\left(-\frac{D}{D_1}\right) \quad (19)$$

$$N = \frac{B_2 + A_2 \exp(-D/D_2)}{\mu_r} = \frac{B_2 + A_2 \exp(-D/D_2)}{B_1 - A_1 \exp(-D/D_1)} \quad (20)$$

$$\sigma = \left[B_1 - A_1 \exp(-D/D_1) \right] \frac{3 - \Lambda_u^2 \frac{B_2 + A_2 \exp(-D/D_2)}{B_1 - A_1 \exp(-D/D_1)}}{1 - \Lambda_u^2 \frac{B_2 + A_2 \exp(-D/D_2)}{B_1 - A_1 \exp(-D/D_1)}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (21)$$

贾东和晏顺坪等^[70-71]采用 Ogden Hyperfoam 超弹本构模型成功描述了白炭黑增强硅泡沫材料在宽吸收剂量 γ 辐射老化后(0~1 MGy)的压缩行为。研究人员首先开展了上述材料的实验研究，发现 γ 辐射导致材料的基体发生显著的交联反应，但泡孔结构仍然保持完整，而其机械性能出现明显的硬化。研究人员结合基于应变能密度函数(公式(22))的 Ogden Hyperfoam 超弹本构模型与白炭黑增强硅泡沫材料剪切模量(G)、泊松比(ν)、体积模量(K)和杨氏模量(E)的关系(公式(4)~(26))，得到泊松比 ν 和 β 与吸收剂量无关的结论，但发现 μ 与吸收剂量呈线性关系(公式(27))。在此基础上，基于仿射变形框架并采用二阶 Ogden Hyperfoam 超弹本构模型很好地描述了材料在受到不同吸收剂量 γ 辐射后名义应力(公式(28)~(29))与压缩方向伸长量的关系(图 14)，图中吸收剂量为 0 Gy、500 kGy 和 1 000 kGy 数据用于参数拟合，吸收剂量为 100 kGy、300 kGy 和 800 kGy 数据用于检验模型。

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \sum_{i=1}^N \frac{2\mu_i}{\alpha_i^2} \left[\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3 + \frac{1}{\beta_i} (J^{-\alpha_i \beta_i} - 1) \right] \quad (22)$$

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (23)$$

$$\nu_i = \frac{\beta_i}{1 + 2\beta_i} \quad (24)$$

$$K = \sum_{i=1}^N 2\mu_i \left(\frac{1}{3} + \beta_i \right) \quad (25)$$

$$E = \frac{9KG}{3K + G} = 2 \frac{\left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right)^2 + 3 \sum_{j=1}^N \mu_j \sum_{i=1}^N \mu_i \beta_i}{\sum_{i=1}^N \mu_i (1 + 2\beta_i)} \quad (26)$$

$$\mu_i = \mu_{0i} D + \mu_{1i} \quad (27)$$

$$P_1 = \frac{\partial W(\lambda, \lambda_T)}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^2 \frac{2(\mu_{0i} D + \mu_{1i})}{\lambda \alpha_i^2} \left[\lambda^{\alpha_i} - (\lambda \lambda_T^2)^{-\alpha_i \beta_i} \right] \quad (28)$$

$$P_2 = P_3 = \frac{\partial W(\lambda, \lambda_T)}{\partial \lambda_T} = \sum_{i=1}^2 \frac{2(\mu_{0i} D + \mu_{1i})}{\lambda_T \alpha_i} \left[\lambda_T^{\alpha_i} - (\lambda \lambda_T^2)^{-\alpha_i \beta_i} \right] \quad (29)$$

式中： $\lambda_k(k=1,2,3)$ 代表三个主轴方向的变形伸长量； J 和 N 分别是体积变形率和模型阶数； $\mu_i, \alpha_i, \beta_i(i=1,2,3)$ 是模型参数； λ 和 λ_T 分别是压缩方向的伸长量和其余两个方向的等长伸长量； D 是 γ 吸收剂量。

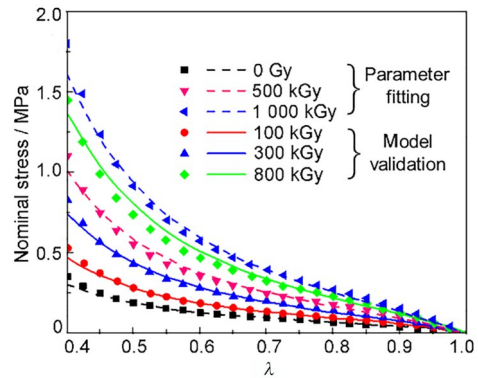


图 14 名义应力与压缩方向伸长量关系的模型结果与实验数据对比^[70]

Fig. 14 Comparison between the result of our model with experimental data^[70]

Wang 等^[72]结合实验表征并采用多尺度建模方法模拟 γ 射线辐射对硅泡沫压缩响应行为的影响。研究中，辐射前后硅泡沫处于准静态压缩状态，实验发现，500 kGy 的 γ 辐射会引起材料显著硬化。多尺度模拟研究中，研究者首先根据硅泡沫真实结构建立了微观模型；然后结合实验数据采用现象学本构模型模拟了硅泡沫辐射前后的压缩应力

应变关系, 并将上述微观模型的响应关系传递给宏观模型进行有限元数值模拟。最终的模拟结果与实验数据十分吻合。

2 结论

硅泡沫的辐射老化机理远非实验手段可以详尽推测, 有必要进行相关的模拟计算揭示辐射与材料作用过程、反应的本质原因和反应路径及其涉及的能量、速率和概率、结构-性能关系等问题。由于辐射与硅泡沫材料作用反应的时空尺度跨越巨大, 因此, 目前主要采用多尺度模拟方法对关键本质进行模拟研究, 而实验表征在验证和提供基础认识方面不可或缺, 但实验研究的短板相当明显。量子电动力学和电子结构计算是研究辐射物理和辐射化学过程机制的不二之选, 依据研究尺度的大小可选择一些半经验关系处理加快计算速度, 但是精度和可靠性会下降。同时需要注意研究的物质属于凝聚相, 而非简单的孤立体系。实际情况中, 填料、添加剂和气氛等均会参与材料的辐射老化过程, 应根据问题的主要特征选择合适的模型, 而不能一味地简化模型进行计算和分析。分子动力学和反应分子动力学能够在更大尺度上研究硅泡沫体系的结构和性能变化, 但是很难描述电子结构的演变和影响。量子分子动力学兼具二者的优点, 弥补了二者的部分缺点, 但是对辐射老化涉及的电离激发复杂演化过程难以仅仅通过绝热动力学过程模拟计算分析, 硅橡胶辐射损伤的非绝热动力学研究则未见报道。本构模型和有限元在更低尺度模拟的耦合方面存在巨大困难, 缺乏对环境输入响应和损伤机理刻画的能力。仍需要开展广泛的研究探索工作才可能满足工程上对极端环境-结构损伤-性能演变的评估和预测需求。目前的模拟和实验研究距离解决实际问题仍然有鸿沟, 如何实现从理论上全尺度模拟预测材料的老化响应和力学损伤行为依然面临严峻挑战, 需要广大科研人员不断创新模拟研究技术。

作者贡献声明 刘强进行了文献数据分析整理, 是论文主要设计和撰写者, 并提供基金资助支持; 豆睿杨和张祎茜负责了论文检索和整理, 豆睿杨是论文次要撰写者, 张祎茜负责处理了图片版权事宜; 黄玮参与了文献分析和手稿修改; 孟宪福提供基金资助支持, 参与了文献整理和论文手稿

修改; 陈洪兵参与了论文设计, 文献分析归纳, 手稿修改, 论文排版布局。所有作者均已对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

- 1 Charlesby A. Effect of molecular weight on the cross-linking of siloxanes by high-energy radiation[J]. *Nature*, 1954, **173**: 679-680. DOI: 10.1038/173679a0.
- 2 Shit S C, Shah P. A review on silicone rubber[J]. *National Academy Science Letters*, 2013, **36**(4): 355-365. DOI: 10.1007/s40009-013-0150-2.
- 3 Han R J, Li Y L, Zhu Q S, *et al.* Research on the preparation and thermal stability of silicone rubber composites: a review[J]. *Composites Part C: Open Access*, 2022, **8**: 100249. DOI: 10.1016/j.jcomc.2022.100249.
- 4 Najam M, Hussain M, Ali Z, *et al.* Influence of silica materials on synthesis of elastomer nanocomposites: a review[J]. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2020, **52**(8): 747-771. DOI: 10.1177/0095244319888768.
- 5 Liu B, Huang W, Ao Y Y, *et al.* Dose rate effects of gamma irradiation on silicone foam[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, **147**: 97-102. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.016.
- 6 Liu Q, Huang W, Chen H B. Paving the way to simulate and understand the radiochemical damage of porous polymer foam[J]. *ACS Materials Letters*, 2023, **5**(8): 2174-2188. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.3c00307.
- 7 Liu Q, Huang W, Liu B, *et al.* Gamma radiation chemistry of polydimethylsiloxane foam in radiation-thermal environments: experiments and simulations[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(34): 41287-41302. DOI: 10.1021/acsmami.1c10765.
- 8 Liu B, Liu Q, Ao Y, Wang P, *et al.* Gamma irradiation-induced degradation of silicone encapsulation[J]. *Materials Today Communications*, 2022, **31**: 103476.
- 9 Maiti A, Gee R H, Weisgraber T, *et al.* Constitutive modeling of radiation effects on the permanent set in a silicone elastomer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, **93**(12): 2226-2229. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.023.
- 10 Mayer B P, Lewicki J P, Weisgraber T H, *et al.* Linking network microstructure to macroscopic properties of siloxane elastomers using combined nuclear magnetic resonance and mesoscale computational modeling[J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(20): 8106-8115. DOI: 10.

- 1021/ma2019039.
- 11 Shen J X, Lin X S, Liu J, *et al.* Effects of cross-link density and distribution on static and dynamic properties of chemically cross-linked polymers[J]. *Macromolecules*, 2019, **52**(1): 121-134. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01389.
- 12 Liu B, Wang P C, Ao Y Y, *et al.* Effects of combined neutron and gamma irradiation upon silicone foam[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, **133**: 31-36. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.12.005.
- 13 Chen H B, Liu B, Huang W, *et al.* Gamma radiation induced effects of compressed silicone foam[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, **114**: 89-93. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.02.007.
- 14 Wang P C, Yang N, Liu D, *et al.* Coupling effects of gamma irradiation and absorbed moisture on silicone foam[J]. *Materials & Design*, 2020, **195**: 108998. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108998.
- 15 Lewicki J P, Albo R L F, Alviso C T, *et al.* Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for the forensic fingerprinting of silicone engineering elastomers[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, **99**: 85-91. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.10.021.
- 16 Kaneko T, Ito S, Minakawa T, *et al.* Degradation mechanisms of silicone rubber under different aging conditions[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, **168**: 108936. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.108936.
- 17 Labouriau A, Cady C, Gill J, *et al.* Gamma irradiation and oxidative degradation of a silica-filled silicone elastomer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, **116**: 62-74. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.009.
- 18 Labouriau A, Cox J D, Schoonover J R, *et al.* Mössbauer, NMR and ATR-FTIR spectroscopic investigation of degradation in RTV siloxane foams[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92**(3): 414-424. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.017.
- 19 Labouriau A, Cady C, Gill J, *et al.* The effects of gamma irradiation on RTV polysiloxane foams[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, **117**: 75-83. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.021.
- 20 Mayer B P, Chinn S C, Maxwell R S, *et al.* Solid state NMR investigation of γ -irradiated composite siloxanes: probing the silica/polysiloxane interface[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98**(7): 1362-1368. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.021.
- 21 Wang P C, Liu Q, Liu B, *et al.* Synergistic effects of gamma irradiation, tensile stress and moisture on the radiolysis of silicone foam[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2023, **41**(12): 1969-1978. DOI: 10.1007/s10118-023-2993-4.
- 22 Shen H, Wu Z H, Dou R Y, *et al.* The effect of modified carbon-doped boron nitride on the mechanical, thermal and γ -radiation stability of silicone rubber composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, **218**: 110542. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110542.
- 23 Peng Q S, Wang P C, Huang W, *et al.* The irradiation-induced grafting of nano-silica with methyl silicone oil [J]. *Polymer*, 2020, **192**: 122315. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122315.
- 24 陈洪兵, 秦梓铭, 王浦澄, 等. 硅橡胶辐射老化的研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2020, **38**(3): 030101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.030101. CHEN Hongbing, QIN Ziming, WANG Pucheng, *et al.* Recent progress in irradiation-induced aging of silicones [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2020, **38**(3): 030101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.030101.
- 25 Rodriguez J N, Alviso C T, Fox C A, *et al.* NMR methodologies for the detection and quantification of nanostructural defects in silicone networks[J]. *Macromolecules*, 2018, **51**(5): 1992-2001. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02197.
- 26 岳动华, 靳凡, 韦利明, 等. 热-氧-辐照复合环境下硅泡沫加速老化研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2022, **40**(3): 030101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0021. YUE Donghua, JIN Fan, WEI Liming, *et al.* Research progress on the accelerated aging of silicone foam under coupled heat, oxygen and radiation environment[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2022, **40**(3): 030101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0021.
- 27 Roqué X. Møller scattering: a neglected application of early quantum electrodynamics[J]. *Archive for History of Exact Sciences*, 1992, **44**(3): 197-264. DOI: 10.1007/BF00377049.
- 28 Kroonblawd M P, Yoshimura A, Goldman N, *et al.* Multiscale strategy for predicting radiation chemistry in polymers[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2022, **18**(9): 5117-5124. DOI: 10.1021/acs.

- jctc.2c00582.
- 29 Yoshimura A, Lamparski M, Giedt J, *et al.* Quantum theory of electronic excitation and sputtering by transmission electron microscopy[J]. *Nanoscale*, 2023, **15** (3): 1053-1067. DOI: 10.1039/d2nr01018f.
- 30 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review*, 1965, **140**(4A): A1133-A1138. DOI: 10.1103/physrev.140.a1133.
- 31 Runge E, Gross E K U. Density-functional theory for time-dependent systems[J]. *Physical Review Letters*, 1984, **52**(12): 997-1000. DOI: 10.1103/physrevlett.52.997.
- 32 Tully J C. Molecular dynamics with electronic transitions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, **93**(2): 1061-1071. DOI: 10.1063/1.459170.
- 33 Elstner M, Porezag D, Jungnickel G, *et al.* Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties [J]. *Physical Review B*, 1998, **58**(11): 7260-7268. DOI: 10.1103/physrevb.58.7260.
- 34 Miranda Q R A, Density functional theory for chemical reactivity[M]//Conceptual density functional theory and its applications in the chemical domain, Toronto: Apple Academic Press, 2018: 15-44. DOI: 10.1201/b22471-2.
- 35 Feliciano G, Equilibrium structures of materials: fundamentals[M]//Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions, United Kingdom: Oxford University Press, 2015: 51-65. DOI: 10.1080/00107514.2015.1100218.
- 36 宋宏涛, 黄玮, 傅依备, 等. 密度泛函法研究几种甲基乙烯基硅橡胶初级交联链结构的辐射稳定性[J]. *计算机与应用化学*, 2016, **33**(4): 503-506.
SONG Hongtao, HUANG Wei, FU Yibei, *et al.* DFT study of the radiation stability of the several primary cross-linked chain structures of methyl-vinyl silicone rubber[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2016, **33** (4): 503-506.
- 37 宋宏涛, 黄玮, 吴文昊, 等. 几种硅橡胶次级链结构辐射稳定性的理论研究[J]. *计算机与应用化学*, 2015, **32**(1): 39-42. DOI: 10.11719/com.app.chem20150108.
SONG Hongtao, HUANG Wei, WU Wenhao, *et al.* Theoretical exploration for radiation stability of several silicone secondary chains[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2015, **32**(1): 39-42. DOI: 10.11719/com.app.chem20150108.
- 38 Yu L, Liu S, Liu B, *et al.* Effect of oxygen on the radiation of silicone rubber determined by gaseous chromatograph and DFT calculation[J]. *Nuclear Analysis*, 2022, **1**(1): 100005. DOI: 10.1016/j.nucana.2022.100005.
- 39 Ding Y Q, Lu H F, Mou Q H, *et al.* A DFT study on the cyclization-mechanism during process of thermal vacuum degradation for poly(dimethylsiloxanes) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, **182**: 109367. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109367.
- 40 Qin Z M, Wang P C, Yang R, *et al.* Fast pyrolysis of silicones at low temperatures catalyzed by anatase titanium dioxide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, **182**: 109387. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109387.
- 41 Marx D, Hutter J. Getting started: unifying MD and electronic structure[M]//Ab Initio Molecular Dynamics. Cambridge: Cambridge University Press, 2009: 11-84. DOI: 10.1017/cbo9780511609633.003.
- 42 Iftimie R, Minary P, Tuckerman M E. Ab initio molecular dynamics: concepts, recent developments, and future trends[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, **102**(19): 6654-6659. DOI: 10.1073/pnas.0500193102.
- 43 Kroonblawd M P, Goldman N, Lewicki J P. Chemical degradation pathways in siloxane polymers following phenyl excitations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, **122**(50): 12201-12210. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09636.
- 44 Koskinen P, Mäkinen V. Density-functional tight-binding for beginners[J]. *Computational Materials Science*, 2009, **47**(1): 237-253. DOI: 10.1016/j.commatsci.2009.07.013.
- 45 Kroonblawd M P, Goldman N, Maiti A, *et al.* A quantum-based approach to predict primary radiation damage in polymeric networks[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, **17**(1): 463-473. DOI: 10.1021/acs.jctc.0c00967.
- 46 Gibson J B, Golland A N, Milgram M, *et al.* Dynamics of radiation damage[J]. *Physical Review*, 1960, **120**(4): 1229-1253. DOI: 10.1103/physrev.120.1229.
- 47 de la Rubia T D, Averback R S, Benedek R, *et al.* Role of thermal spikes in energetic displacement cascades[J]. *Physical Review Letters*, 1987, **59**(17): 1930-1933. DOI: 10.1103/physrevlett.59.1930.
- 48 Aradi B, Hourahine B, Frauenheim T. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, **111**(26):

- 5678-5684. DOI: 10.1021/jp070186p.
- 49 Niklasson A M N, Tymczak C J, Challacombe M. Time-reversible Born-Oppenheimer molecular dynamics[J]. *Physical Review Letters*, 2006, **97**(12): 123001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.123001.
- 50 Niklasson A M N. Extended Born-Oppenheimer molecular dynamics[J]. *Physical Review Letters*, 2008, **100**(12): 123004. DOI: 10.1103/PhysRevLett. 100.123004.
- 51 Niklasson A M N, Steneteg P, Odell A, *et al.* Extended Lagrangian Born - Oppenheimer molecular dynamics with dissipation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, **130**(21): 214109. DOI: 10.1063/1.3148075.
- 52 Zheng G S, Niklasson A M N, Karplus M. Lagrangian formulation with dissipation of Born-Oppenheimer molecular dynamics using the density-functional tight-binding method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, **135**(4): 044122. DOI: 10.1063/1.3605303.
- 53 Kroonblawd M P, Goldman N, Maiti A, *et al.* Polymer degradation through chemical change: a quantum-based test of inferred reactions in irradiated polydimethylsiloxane[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, **24**(14): 8142-8157. DOI: 10.1039/D1CP05647F.
- 54 Satoh A. Practice of molecular dynamics simulations[M]// *Introduction to Practice of Molecular Simulation*. Amsterdam: Elsevier, 2011: 49-104. DOI: 10.1016/b978-0-12-385148-2.00003-3.
- 55 Rapaport D C. The art of molecular dynamics simulation [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2004: 1-10. DOI: 10.1017/cbo9780511816581.
- 56 Sushko G B, Solov'yov I A, Solov'yov A V. Molecular dynamics for irradiation driven chemistry: application to the FEBID process[J]. *The European Physical Journal D*, 2016, **70**(10): 217. DOI: 10.1140/epjd/e2016-70283-5.
- 57 Lou W T, Xie C Y, Guan X F. Molecular dynamic study of radiation-moisture aging effects on the interface properties of nano-silica/silicone rubber composites[J]. *NPJ Materials Degradation*, 2023, **7**: 32. DOI: 10.1038/s41529-023-00351-8.
- 58 Lou W T, Xie C Y, Guan X F. Understanding radiation-thermal aging of polydimethylsiloxane rubber through molecular dynamics simulation[J]. *NPJ Materials Degradation*, 2022, **6**: 84. DOI: 10.1038/s41529-022-00299-1.
- 59 Liang T, Shin Y K, Cheng Y T, *et al.* Reactive potentials for advanced atomistic simulations[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2013, **43**: 109-129. DOI: 10.1146/annurev-matsci-071312-121610.
- 60 Han Y, Jiang D D, Zhang J L, *et al.* Development, applications and challenges of ReaxFF reactive force field in molecular simulations[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2016, **10**(1): 16-38. DOI: 10.1007/s11705-015-1545-z.
- 61 Russo M F, van Duin A C T. Atomistic-scale simulations of chemical reactions: bridging from quantum chemistry to engineering[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2011, **269**(14): 1549-1554. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.12.053.
- 62 Chenoweth K, Cheung S, van Duin A C T, *et al.* Simulations on the thermal decomposition of a poly (dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF reactive force field[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(19): 7192-7202. DOI: 10.1021/ja050980t.
- 63 Liu Q. RMD_Digging[EB/OL], (2022-06-06) [2024-01-01]. https://github.com/dadaoqiuzhi/RMD_Digging.
- 64 Bao J L, Truhlar D G. Variational transition state theory: theoretical framework and recent developments[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(24): 7548-7596. DOI: 10.1039/c7cs00602k.
- 65 蒋晶. EPDM绝热包覆材料高应变率实验与本构模型研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- JIANG Jing. Study on the high strain rate experiments and constitutive model of EPDM thermal insulation material[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- 66 Balazs B, Maxwell R, de Teresa S, *et al.* Damage mechanisms of filled siloxanes for predictive multiscale modeling of aging behavior[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 2003, **731**(1): 48. DOI: 10.1557/PROC-731-W4.8.
- 67 Maiti A, Weisgraber T H, Gee R. Modeling the mechanical and aging properties of silicone rubber and foam — stockpile-historical & additively manufactured materials[R]. Lawrence Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 2014.
- 68 Maiti A, Small W, Kroonblawd M P, *et al.* Constitutive model of radiation aging effects in filled silicone elastomers under strain[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, **125**(35): 10047-10057. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04958.
- 69 Fang H, Li J G, Chen H B, *et al.* Radiation induced

- degradation of silica reinforced silicone foam: experiments and modeling[J]. *Mechanics of Materials*, 2017, **105**: 148-156. DOI: 10.1016/j.mechmat.2016.11.006.
- 70 晏顺坪, 余勇, 王罗斌, 等. 宽 γ 辐照剂量范围内硅泡沫本构模型研究[J]. *固体力学学报*, 2020, **41**(6): 555-566. DOI: 10.19636/j.cnki.cjasm42-1250/o3.2020.011.
- YAN Shunping, YU Yong, WANG Luobin, *et al.* Constitutive model for silicone rubber foam over a wide range of γ radiation[J]. *Chinese Journal of Solid Mechanics*, 2020, **41**(6): 555-566. DOI: 10.19636/j.cnki.cjasm42-1250/o3.2020.011.
- 71 Jia D, Yan S P, Peng Y Q, *et al.* Constitutive modeling of γ -irradiated silicone rubber foams under compression and shear loading[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, **183**: 109410. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109410.
- 72 Wang H Y, Qiu Y, Hu W J, *et al.* Gamma radiation induced compressive response of silicon rubber foam: experiments and modeling[J]. *Journal of Materials Research*, 2019, **34**(13): 2194-2200. DOI: 10.1557/jmr.2018.480.