

橡胶环境损伤机理与寿命预测研究进展及 环境损伤动力学模型构建探索

蒲亚博¹, 赵方超^{1*}, 姜艾锋¹, 周彩元¹, 刘凯巡²

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.北京航空航天大学, 北京 100191)

摘要: 通过对橡胶环境损伤机理和寿命预测模型研究进展进行分析, 研究橡胶材料环境损伤动力学模型构建方法。对橡胶在复杂环境下的热氧化、水解、湿热老化和机械损伤的老化机理, 以及橡胶寿命预测的传统动力学方法、本构模型方法和计算机仿真预测方法进行了分析, 探讨了从环境作用动力学、热分析法、多尺度建模 3 个方面构建环境损伤动力学模型构建的思路。复杂环境中橡胶材料的热氧化和水解是最主要的损伤机制, 但现有的寿命预测模型还未建立微观结构变化和宏观性能变化的关联关系, 寿命预测方法适用具有局限性。为科学精准预测寿命, 需要从动力学角度研究复杂环境因素对橡胶材料的作用历程, 从微观、介观、宏观尺度建立能够全面描述橡胶环境损伤的动力学模型。未来分子动力学模拟将成为破译环境损伤机制的关键工具, 但仍需实测数据对环境损伤动力学模型进行验证优化, 提高其精度和应用范围。

关键词: 橡胶; 环境损伤; 损伤机理; 寿命预测; 动力学; 多尺度建模

中图分类号: TQ33

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2025)03-0152-12

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2025.03.018

Research Progress on Rubber Environmental Damage Mechanism and Life Prediction, as well as Exploration of Construction of Environmental Damage Dynamics Model

PU Yabo¹, ZHAO Fangchao^{1*}, JIANG Aifeng¹, ZHOU Caiyuan¹, LIU Kaixun²

(1. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China;

2. Beihang University, Beijing 100191, China)

ABSTRACT: By analyzing the research progress of rubber environmental damage mechanisms and life prediction models, the construction method of rubber material environmental damage dynamic models was studied. The aging mechanism of thermal oxidation, hydrolysis, hygrothermal aging and mechanical damage of rubber in complex environments and the traditional dynamic method, the constitutive model method and the computer simulation prediction method of rubber life prediction were analyzed. The idea of constructing environmental damage dynamic models from three aspects of environmental action dynamics, thermal analysis methods and multi-scale modeling was discussed. Thermal oxidation and hydrolysis of rubber materials in complex environments are the most important damage mechanisms, but the existing life prediction model does not establish the correlation between microstructure changes and macro performance changes, so the application of the life prediction method has

收稿日期: 2024-11-11; 修订日期: 2024-12-17

Received: 2024-11-11; Revised: 2024-12-17

引文格式: 蒲亚博, 赵方超, 姜艾锋, 等. 橡胶环境损伤机理与寿命预测研究进展及环境损伤动力学模型构建探索[J]. 装备环境工程, 2025, 22(3): 152-163.

PU Yabo, ZHAO Fangchao, JIANG Aifeng, et al. Research Progress on Rubber Environmental Damage Mechanism and Life Prediction, as well as Exploration of Construction of Environmental Damage Dynamics Model[J]. Equipment Environmental Engineering, 2025, 22(3): 152-163.

*通信作者 (Corresponding author)

limitations. In order to scientifically and accurately predict the life of rubber materials, it is necessary to study the action process of complex environmental factors on rubber materials from the perspective of dynamics, and establish a dynamic model that can comprehensively describe the environmental damage of rubber from the micro, meso and macro scales. In the future, molecular dynamics simulation will become a key tool to decipher the mechanism of environmental damage, but it still needs to verify and optimize the environmental damage dynamics model with measured data to improve its accuracy and application range.

KEY WORDS: rubber; environmental damage; damage mechanism; life prediction; dynamics; multi-scale modeling

橡胶材料由于其优异的延伸性、强度、耐磨性、耐化学性和耐久性,常作为密封材料、减振材料等被广泛应用在航空航天、军事装备、汽车、交通等领域。在使用过程中,因受到温度、湿度、紫外线、腐蚀等环境因素的影响,不可避免地发生老化,导致其性能发生变化,无法满足使用需求,特别是服役于极端恶劣环境、遭受多重环境损伤的橡胶产品,其使用寿命远低于预期^[1-6]。

近年来,对橡胶材料的湿热^[7-8]、水解^[9-10]、热氧化^[11-14]、臭氧裂解^[15]等老化机制进行了深入研究,其中根据环境因素的普遍性,湿热、水解、热氧化是造成橡胶材料老化的严重影响机制。研究人员通过开展加速老化试验模拟橡胶真实的服役环境,研究表明,热氧化中的断链和交联竞争机制、水解反应中的断链和交联减少、湿热老化中热氧化和水解耦合损伤等是导致橡胶材料物理、化学和力学性能退化的主要根源。由于橡胶材料在使用期间经历的环境因素复杂,其多因素耦合损伤机理研究不足,大部分研究单纯停留在性能和老化时间的变化上,而很少涉及分子水平。

随着工程应用对长寿命组件的需求,以及避免因关键部组件无法定期检查导致的故障或损失,研究人员通过 Arrhenius 模型^[16-17]、时间-温度-叠加模型^[18-20]、William-Landel-Ferry 模型^[21-22]等进行了橡胶材料的寿命预测。然而,因为环境损伤过程复杂,目前的寿命预测模型多以预测单一老化环境因素下材料的损伤行为为主。随着建模技术和计算机辅助工具的发展,现在可以采用仿真模型来预测橡胶材料在各种老化场景中的损伤行为。如基于 Arrhenius 定律的动力学模型预测了弹性体在不同操作温度下如何随时间老化^[23-25],分子动力学模拟直观展示了橡胶材料的光氧化和热氧化机制^[26-30]。这些模型可以通过提供橡胶产品在不同环境和力学条件下的老化行为信息来改进橡胶产品的设计和性能,从而确保其在各种工业应用中的安全使用。在实际应用中,橡胶受到的环境因素复杂,多种环境因素损伤在微观、介观、宏观之间的传递机制研究仍处于逻辑层面,针对橡胶产品在复杂环境中的动力学模型参数求解方法仍有待探索。

橡胶材料在多种环境因素耦合作用下表现出的热力学和动力学行为,是其环境损伤的本质原因,从热力学角度揭示多环境因素耦合影响的本质,从动力学角度研究多环境因素对橡胶材料的作用历程,是科

学预测寿命、减缓环境影响趋势的必然要求。因此,本文首先介绍了橡胶在各种环境因素下的老化机理,之后介绍了常见橡胶环境损伤寿命预测模型,并对这些模型的特点和应用进行了分析,最后给出了几点有关橡胶环境损伤动力学模型构建的思路、发展方向的建议。

1 橡胶环境损伤机理

橡胶的老化是材料自身分子结构和外部环境因素共同作用的结果,促进其老化的环境因素主要有温度、湿度、臭氧、辐射、辐照、机械应力、化学腐蚀、生物降解等,如图 1 所示^[31]。根据橡胶材料使用条件的环境因素普遍性,本文重点分析温度、湿度、机械应力对橡胶材料造成损伤的老化机理。

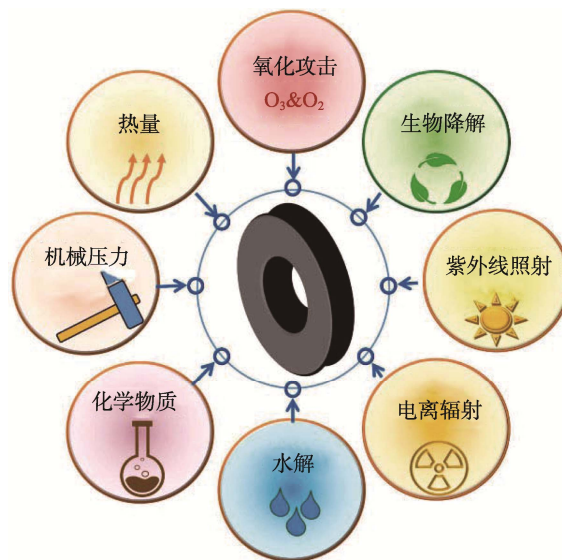


图 1 弹性体降解机制^[31]

Fig.1 Degradation mechanisms of elastomers^[31]

1.1 热氧化

热氧化是由于氧气在高温下与橡胶材料相互作用发生的,氧在橡胶材料中的扩散受温度、高分子结构、机械力、边界条件(如暴露时间、通风、氧浓度)等因素的影响^[32]。氧分子首先被橡胶材料表层吸收,橡胶外层比内部老化速度快,外层的老化会阻止氧气渗入橡胶,这被称为橡胶老化现象中的扩散限制氧化

效应,是橡胶基体老化的一个重要特征^[33]。扩散限制氧化效应会导致橡胶表面的交联密度显著增加,基体的内外模量不同,力学性能丧失^[34]。在高温下,热能持续积累超过键能时,将导致橡胶大分子链侧基断裂,并产生自由基^[35]。断链通常发生在碳-碳双键处,这是由于此处电子密度较高,双键比单键更容易被氧攻击,产生过氧化物和自由基,橡胶的分子量和弹性都可能通过断链发生改变,导致橡胶硬度、模量、耐磨性、回弹性下降,断裂伸长率增加。同时,橡胶分子链之间也发生交联反应,形成新的化学键,导致橡胶网络结构变化。这种交联反应可以是橡胶分子链断裂后,断链的两端重新连接形成的新的交联点,也可以是橡胶分子链之间的直接结合。交联反应会导致橡胶变硬、发脆,甚至产生裂纹^[12-14,35]。热氧化是一种典型的老化过程(如图2所示),断链反应和交联反应可改变橡胶的分子结构,导致其性能劣化,这2种

反应在热氧化机制中起着核心作用^[36-38]。

1.2 水解

橡胶材料长期暴露在水中或潮湿环境中,水分子可以渗透到橡胶材料中,与橡胶中的极性基团(如酯基、酰胺基等)发生水解反应(降解),导致橡胶分子链的断裂,生成低分子的分解产物。这些低分子产物可能会进一步与水分子反应,形成更多水解产物。水解反应程度可以通过橡胶材料化学键对水的敏感性来确定^[39],这种反应通常在含有极性基团的橡胶中更为明显,如聚氨酯橡胶、硅橡胶等^[40-42]。同时,水分子浓度和水分子在橡胶材料中的扩散也会影响水解反应程度。随着分子链的断裂,橡胶的力学性能(如强度、伸长率等)会大幅下降,橡胶变软发黏,失去原有的弹性和韧性。在一些橡胶中,水解反应还可能破坏交联点,导致橡胶材料网络结构解体,进一步影响橡胶性能^[43]。

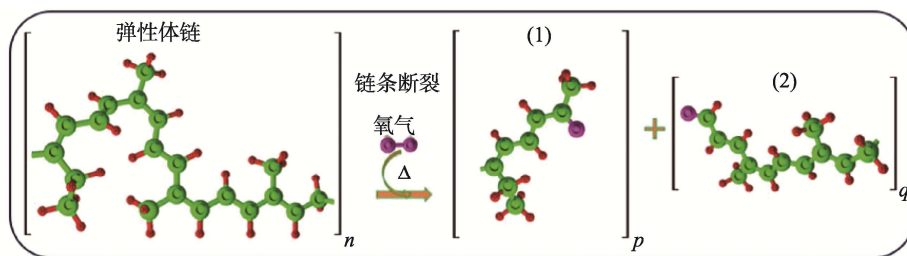


图2 弹性体链的热氧化裂解 ($n > p > q$)^[23]

Fig.2 Elastomer chain cleavage by thermo-oxidation ($n > p > q$)^[23]

1.3 湿热老化

通过不同老化环境下橡胶试验样品交联密度、吸水率和力学测试结果表明^[44],湿热老化是热氧化和水解耦合损伤效应。热氧化老化中存在断链反应和交联反应2种机制竞争,大多数橡胶材料中交联反应起主导作用,交联密度呈现增加趋势,导致材料硬度增加。水解老化主要由大量高分子链断裂引起,导致交联密度降低,材料变软。与水解相比,湿热老化过程中,吸水性降低,因此湿热老化过程主要有交联反应增加、断链反应减少2种影响^[44]。Gao等^[45]通过硅橡胶在不同温度和湿热条件下的加速老化试验,对比分析了温度和湿度对硅橡胶老化行为和机理影响。在老化过程中,氧分子和水分子都对硅橡胶主链的结构产生一定的影响,其中氧分子使硅橡胶结构主链断裂,并产生自由基结构,水分子带来水解反应,并产生硅羟基结构。热氧和湿热老化条件在老化开始时对硅橡胶的交联结构和分子链都有不同程度损伤,但随着老化时间的延长,断链产生的自由基和羟基会导致分子链进一步交联,从而产生更多的交联结构,如图3所示。

1.4 机械损伤

橡胶材料在使用过程中常受到压缩、冲击、静/动态载荷、循环载荷等机械应力,导致其发生形变、

损伤或破坏。橡胶老化通常是机械损伤和环境损伤(温度、湿度等)共同作用下内部高分子链网络破坏或重排^[46-48],导致材料模量下降、裂纹萌生-增长-扩展、永久变形累积等,如图4所示。同时,橡胶内部也会形成多种亚结构变化,如填料界面断链、填料脱开、填料团破裂^[49-50],橡胶材料的Mullins效应便是典型的机械损伤^[51-52]。杨晓红等^[53]研究发现,随着热老化程度的加剧,橡胶的压缩永久变形会增加,他们认为这主要是分子链的断裂与交联共同影响的结果。Li等^[54]研究发现,在压应力-热氧老化下,由于羰基等含氧基团的形成和较高的压应力,三元乙丙橡胶的压缩永久变形会增加。

2 橡胶环境损伤寿命预测模型

橡胶材料的寿命预测是其重要研究领域之一,目前橡胶材料环境损伤寿命预测方法主要有传统动力学方法、本构模型方法和计算机仿真预测方法^[55]。

2.1 传统动力学方法

基于Arrhenius模型的动力学方法因其简洁性和普适性被广泛应用于橡胶寿命预测,其基本原理是利用试验得到的老化数据与老化时间拟合经验动力学

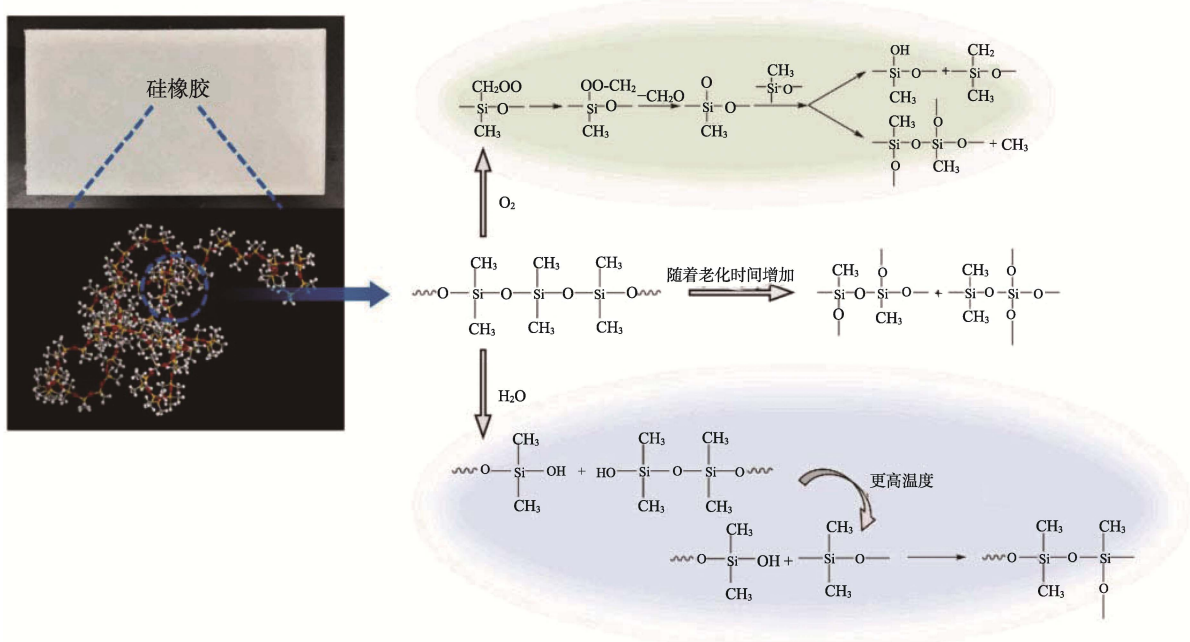


图 3 硅橡胶在热老化和湿热老化条件下的老化机理^[45]
 Fig.3 Aging mechanism of silicone rubber under thermal and hygrothermal aging conditions^[45]

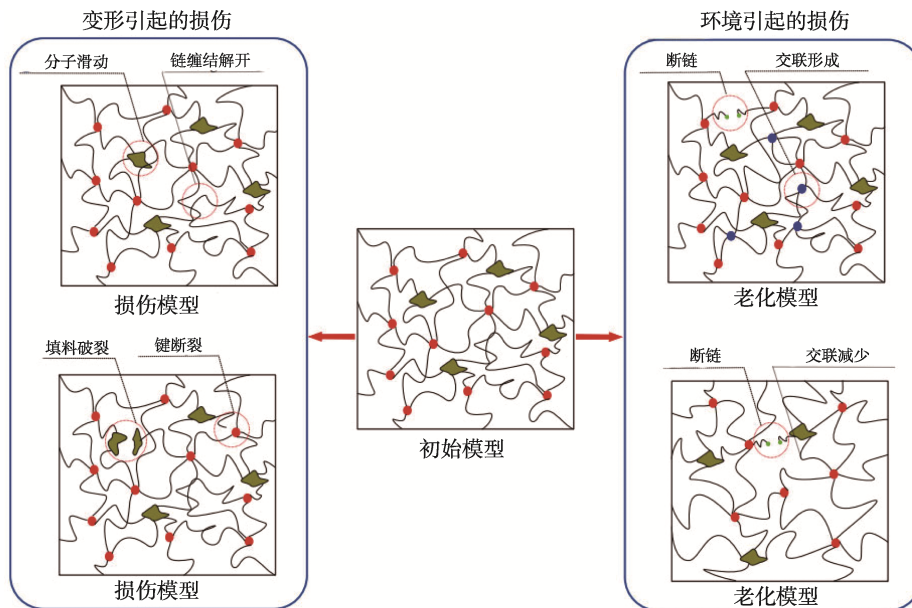


图 4 聚合物基体随变形诱发和环境诱发损伤发生变化^[46]
 Fig.4 Polymer matrix change alongside with deformation-induced and environmental-induced damage^[46]

方程, 并利用 Arrhenius 方程建立不同温度下老化反应速率常数的关系。目前, 根据橡胶老化过程的不同特点还提出了其他动力学方法, 如时温叠加法、Eyring 模型、Zhurkov 模型等, 见表 1^[55-56]。

当温度是橡胶老化的加速因素时, 则在合理的加速温度区间内采用 Arrhenius 方法得到的老化实验结果与实际老化结果是一致的。但是 Arrhenius 方法也有局限性, 它无法反映湿度、氧气水平、材料的微环境、光降解等重要环境因素在橡胶老化中的作用^[25,59], 极端温度下橡胶材料性能变化并非随温度呈指数增长趋势, 橡胶老化过程中的热扩散^[60]、结构变化^[24]等

会导致活化能随温度变化而变化, 因此利用 Arrhenius 方法预测寿命有时是不准确的。

因 Arrhenius 方法的局限性, 当对橡胶材料施加除温度外的 1 个或多个应力时, 可采用 Eyring 模型来描述化学反应速率和温度的关系^[61-62]。Eyring 模型是 Arrhenius 模型的扩展和改进, 它将橡胶材料降解反应视为一个具有活化焓和活化熵的热力学过程^[63], 通常用于预测材料在恒定应力或应变作用下的使用寿命^[64]。因为该模型使用时需假设材料的激活能恒定、材料损伤行为表现出黏性特性, 因此 Eyring 模型使用仍然有一定的限制。

表 1 常用橡胶材料寿命预测动力学方法^[55-56]
Tab.1 Dynamic methods for life prediction of common rubber materials^[55-56]

方法	原理	公式	参数
Arrhenius 方法 ^[23-24,57]	将较高温下加速老化测定的结果,使用 Arrhenius 公式外推至使用温度来预测寿命	$t_f = \frac{1}{k} = Ae^{\frac{E}{RT}}$	t_f 为材料寿命; k 为老化速率常数; A 为常数; E 为活化能; R 为气体常数; T 为老化温度
时温叠加法 ^[18-20,58]	把高温下的试验数据通过一定原则叠合得到常温变化曲线	$\log \alpha_t = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0}$	t_f 和 t_0 分别为老化温度 T 和参考温度 T_0 下的材料寿命; α_t 为位移因子; b 、 C_1 、 C_2 为常数
Eyring 模型	施加除热应力外的一个或多个应力时,采用 Eyring 模型来描述化学反应速率对施加温度的依赖关系,认为降解反应是一个与激活焓 (ΔH)和激活熵 (ΔS)相关的热力学过程	$k = C \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$ $t = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right) = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{-\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right)$	t 为达到最终状态所需的时间, C 为一个常数,一般等于 1; $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J; s 为普朗克常数; k_B 为玻尔兹曼常数; ΔG 为激活过程的吉布斯自由能, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Zhurkov 模型	对 Arrhenius 公式进行修改,用活化能($E_0 - \gamma_0$)代替活化能 E_0 ,可以用施加应力和温度计算出寿命 t	$t(T, \sigma) = t_0 \exp\left(\frac{E_0 - \gamma_0}{k_B T}\right)$	t 为寿命; T 为热力学温度; σ 为施加的应力; k_B 为玻尔兹曼常数; E_0 为活化能; t_0 为分子振荡周期量级的时间常数, $t_0 = 10^{-13}$ s; γ_0 为惰性系数,与材料缺陷成正比的材料常数
Dakin 方法	橡胶的寿命定义为某项性能变化至临界值 P_e 所需的时间	$\log t_f = \log \left[\frac{f(P)_e}{A} \right] + \frac{E}{2.303RT} = a + \frac{b}{T}$	t_f 为材料寿命; P_e 为某性能的临界值; a 、 b 为常数
动力学曲线直线化法	将性能随温度的变化用动力学公式表示,求出各温度下的速率常数,并用 Arrhenius 公式求出常温下的速率常数,计算寿命	$P = Ae^{-kt^a}$	对于累积永久变形, $P=1-\epsilon$ (ϵ 为永久形变); a 为常数
P-T-t 模型	综合力学公式和 Arrhenius 方法,提出橡胶性能与温度和时间的模型	$\log \left(-\log \frac{P}{B} \right) = B_0 + \frac{B_1}{T} + B_2 \log t$	B 、 B_0 、 B_1 、 B_2 均为模型参数; t 为时间; P 为某性能

时温叠加法可以在加速老化和自然环境老化之间建立相关性。Hota 等^[65]研究发现,玻璃纤维/乙烯基酯复合材料在真实条件下暴露 3 a 大致相当于 150 d 的人工老化,通过应用 Arrhenius 模型和时温叠加法,超过 150 d 的人工老化可以与自然条件下 27 a 的环境损伤相关联。该方法的使用有两个条件:2 种老化条件下失效模式和失效机理必须一致;温度变化不会引起橡胶材料中分子结构改变^[20,58]。

对于承受恒定温度和拉应力的材料,可采用 Zhurkov 模型进行寿命预测^[66]。但该模型只关注机械应力和温度对材料寿命的影响,认为化学键在机械应力下的破坏是材料老化的主要原因,因此该模型在橡胶材料寿命预测时存在不足^[67]。

2.2 本构模型方法

本构关系反映了材料特有的力学特性,目前提出

的橡胶本构模型主要有超弹性本构模型,线性黏弹性本构模型,非线性黏弹性本构模型和应力软化本构模型等。超弹性本构模型适用于大变形且与时间无关的状态,其表征的非线性大变形行为是橡胶最基本的力学特性,因此研究深度和广度最大。超弹性本构模型主要分为 3 类,一是基于分子链网络的微观尺度统计力学模型,其模型参数与微观结构有关,经典模型有三链模型、八链模型、全网络模型和网络演化模型^[44,46,68]等;二是基于应变能函数的介观尺度唯象模型,该模型主要通过试验数据确定模型参数,Neo-Hooke 模型、Mooney-Rivlin 模型、Ogden 模型、Yeoh 模型等是其经典模型^[68];三是基于宏观尺度的连续介质力学开展的数据驱动方法,如机器学习模型等^[46]。线性黏弹性本构模型适用于小变形且与时间相关的状态,Maxwell 模型、Kelvin 模型、Zener 模型等是其经典模型。超-黏弹性本构模型常见有 BKZ 模型、Bergstrom-

Boyce 模型等, 适用于大变形且与时间相关的状态。在循环加载状态时, 采用应力软化本构模型, 相关模型有 Dargazany 模型、Chagnon 模型和 Dorfmann-Ogden 模型等^[68]。

橡胶老化是一个复杂过程, 虽然已经提出了许多不同加载条件下的本构模型, 但是这些本构模型无法描述橡胶在不同环境下老化过程。因此, 想通过本构模型预测寿命, 还需考虑橡胶配方、化学结构、化学反应等微观细节以及不同环境因素影响, 对本构模型进行修正扩展。

2.3 计算机仿真预测方法

随着计算机技术的发展, 近年来研究者利用计算机仿真模型对橡胶环境损伤寿命进行了预测, 主要有神经网络模型和蒙特卡罗模型。神经网络模型通过大量神经网络丰富连接的模拟构建非线性动态系统^[69]。Ghaderi 等^[46]通过聚合物物理学、连续介质力学和热力学的知识对神经网络进行了约束和简化, 给出了一种反映单一机制环境老化(热氧老化或水解)的本构模型, 该模型在训练和预测中的误差小于 10%, 精度达到 90%以上。蒙特卡罗模型通过模拟问题的随机过程对建立的概率模型的统计特征进行计算, 以计算得到的均值作为寿命预测计算结果。Liu 等^[70]利用蒙特卡罗方法运算得出橡胶老化指标与温度的变化关系, 研究得出寿命累积残余变形的预测方法。

近年来, 许多学者利用分子模拟技术从微观尺度探索橡胶材料的老化行为, 以便更好预测橡胶使用寿命^[71-74]。分子模拟技术是采用分子动力学(MD)、密度泛函理论(DFT)2种计算方法, 利用 Materials Studio(MS)等专业软件, 通过分子模型构建、力场选择、能量最小化、分子动力学模拟等步骤对橡胶材料老化在分子水平上进行模拟分析。Yang 等^[75]通过设计不同老化沥青的模型和参数, 在分子尺度上解释了沥青的老化行为和界面扩散现象。Meng 等^[76]通过 DFT 和 MD 计算了聚乙烯的光氧化途径, 确定了 O₂ 在晶体和无定形区域的渗透性、溶解性和扩散性。Gao 等^[45]通过反应动力学计算了不同温度和湿热条件下的分子链结构变化, 并进一步结合实验得到的老化机理, 如图 5 所示。

3 橡胶环境损伤动力学模型构建

通过以上分析可知, 现行的橡胶老化寿命评估方法还有不足, 无法从微观、介观、宏观尺度全面描述环境损伤, 寿命预测模型准确度有待提升, 亟需构建能够反映环境损伤对微观结构变化→宏观性能变化的动力学模型。本节将从环境作用动力学、热分析法、多尺度建模 3 个方面简要阐述环境损伤动力学模型构建思路。

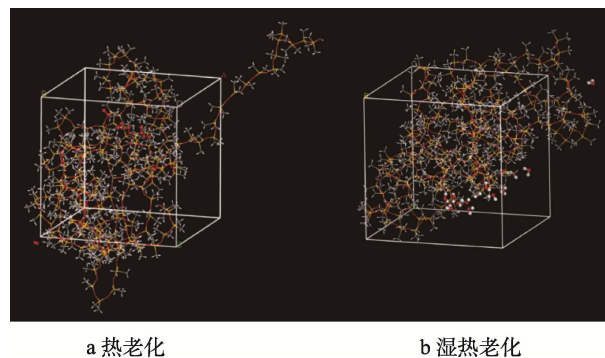


图 5 聚二甲硅氧烷分子在(a)热老化和(b)湿热老化条件下的非晶态细胞结构^[45]

Fig.5 Amorphous cell structure of PDMS molecules under thermal aging condition and hygrothermal aging condition^[45]: a) thermal aging; b) hygrothermal aging

3.1 环境作用动力学

环境作用动力学建立于 21 世纪初, 是一个新兴的理论。封先河等^[77-78]在原有环境作用动力学理论模型的基础上, 提出环境适应性、环境响应性、变化重复性等 3 个概念, 修改蠕变动力学理论模型的假设 2, 形成了由活化粒子、活化粒子浓度、变化进程、变化度量值、环境作用、特征能量值、环境适应性、环境响应性、变化重复性等 8 个主要定义和 2 个主要假设组成的新的环境作用动力学理论模型:

$$\frac{dI(t, T)}{dt} = j \times S(t) \times U(T) \times Q(t, T) \times \sigma \quad (1)$$

式中: $I(t, T)$ 为变化度量值; j 为比例系数, 同时平衡量纲; $S(t)$ 为环境适应性; $U(T)$ 为环境响应性; $Q(t, T)$ 为变化重复性; σ 为环境作用。

经过 10 多年的发展, 环境作用动力学理论更加成熟, 应用逐渐增多, 涉及弹簧、橡胶、塑料、弹铰、胶黏剂、吸波结构等材料及零部件。封先河等^[79]研究了压缩氟硅橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化行为, 发现在常温到 200 °C 的宽广温度范围内, 应用环境作用动力学模型准确描述了压缩氟硅橡胶 O 形密封圈的老化行为, 同时在常温长时间外推验证中表现了良好的稳定性。封先河等^[78]还比较了 Arrhenius 公式和环境作用动力学对压缩橡胶的预测精度, 发现应用环境作用动力学理论建立的氟硅橡胶压缩永久变形率模型与 3.5 a 自然环境试验数据的最大误差约为 3.32%, 而应用阿伦尼乌兹公式建立的氟硅橡胶压缩永久变形率模型的最大误差约为 14%。

3.2 热分析法

热分析法是指在程序控温条件下, 通过热重分析和动态机械分析等测量材料物理性能与温度的关系, 研究材料在温度变化过程中的各种物理及化学变化的过程。通过测得橡胶材料不同升温速率下的热质量损失曲线, 可得到热氧老化过程中热降解镀铝与降解

温度和转化率之间的函数关系。热降解动力学可定义为^[80]：

$$\frac{d[P]}{dt} = k(P)^n \quad (2)$$

式中： P 为 t 时刻的化合物浓度； $\frac{d[P]}{dt}$ 为热降解速率； k 为反应速率系数； n 为降解反应级数。

通常用一阶动力学方程($n=1$)描述橡胶材料热降解过程^[81]，同时假设热降解过程中没有扩散限制氧化， k 遵循 Arrhenius 函数，仅是温度的函数，见式(3)。

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式中： k 为反应速率常数； A_0 为指前频率因子； E_a 为降解活化能，kJ/mol； R 为理想气体常数， $R=8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ； T 为热力学温度，K。

当 $n=1$ 时，将式(3)代入式(2)中求解热降解速率：

$$\frac{d[P]}{dt} = A(1-\alpha)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

通过对式(4)进行微分或积分，并做一定简化假设后可以得到不同的热降解动力学模型，典型模型有 Coats-Redfern (CR) 法、Kissinger 法、Crane 法、Flynn-Wall-Ozawa 法等^[82]。侯芳等^[83]采用 CR 法确定了玻纤聚丙烯和聚氨酯弹性体在每个热质量损失阶

段的最佳反应级数，并将最佳反应级数下材料的活化能与 ASTM 中提供的热老化寿命方程相结合，评估了在质量损失率为 10% 情况下材料的热老化寿命。张新兰等^[82]采用热失重法(TG)及微分热失重法(DTG)考察了随弹自然贮存 10 a 的 6101 甲基乙硅橡胶混炼胶 O 形密封圈材料的热稳定性，通过 Flynn-Wall-Ozawa 法计算得到 6101 混炼胶的热降解活化能，并采用 Crane 法对其反应级数进行了分析计算。采用热分析法仍然有不足，例如 CR 法需要预先知道或假设反应级数，对于复杂反应可能不适用；Kissinger 法预先已假设反应级数 $n=1$ ，因此所得活化能 E_a 的误差可能很大；Flynn-Wall-Ozawa 计算程序繁琐，计算量大。

3.3 多尺度建模方法

橡胶环境损伤是一个复杂过程，单纯从微观结构变化、宏观性能变化、仿真建模等其中一个方面评估损伤程度是不准确的，需要构建环境损伤过程中微观结构变化到宏观性能变化的关联关系。因此，笔者结合微观尺度的分子模拟和宏观层面的有限元模型，提出了多尺度建模方法，以求更准确地评估橡胶环境损伤寿命。基于多尺度建模方法的寿命评估流程如图 6 所示。

为了评估弹药密封结构薄弱环节在舰载环境下的使用寿命，以某型舰载弹药舱段密封用的 6114 硅

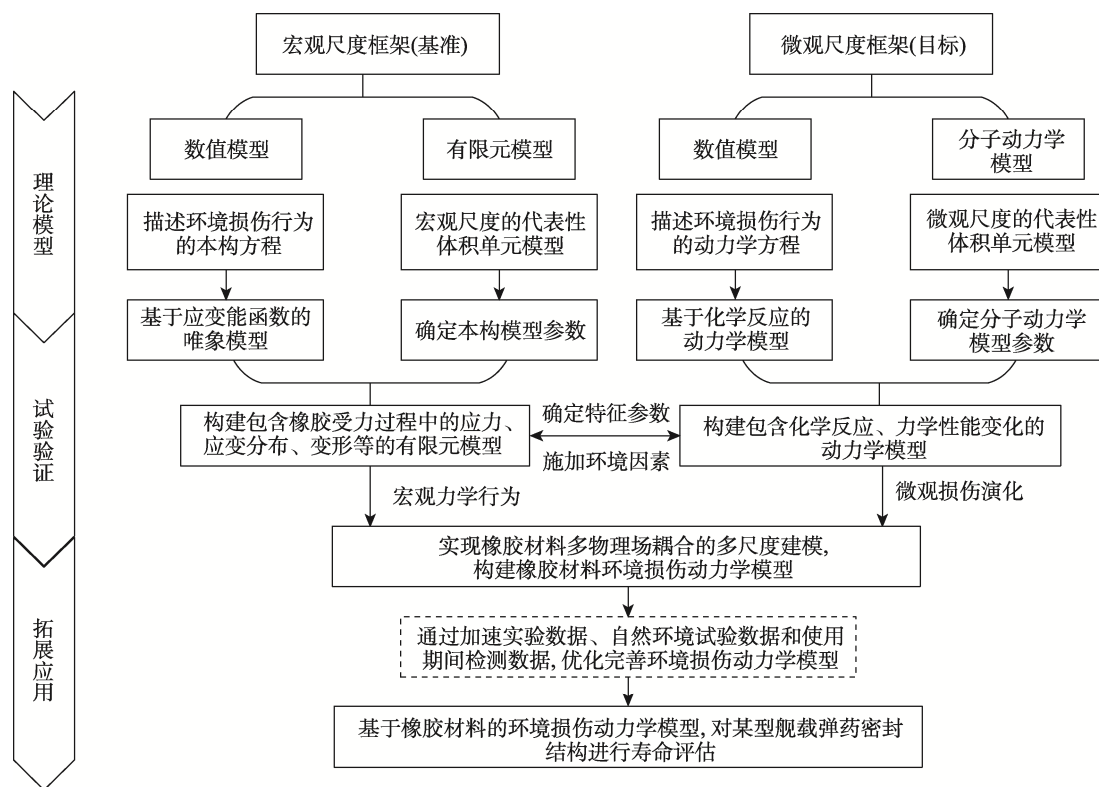


图 6 多尺度建模方法的寿命评估流程

Fig.6 Life assessment process of multi-scale modeling method

橡胶和电磁屏蔽用的导电硅橡胶为研究对象, 分别开展了温度、湿度、盐雾等多环境因素加速试验, 获得了拉伸强度、拉断伸长率、邵氏硬度、压缩永久变形、电阻等参数数据, 同时开展交联密度、微观形貌等检测。

为准确构建 6114 橡胶多因素耦合环境损伤动力学模型, 制定了特征参数选择→本构建模→分子模拟→耦合模型构建→特征参数求解的多尺度建模方案, 如图 7 所示。橡胶在老化过程的分子运动和结构演变是微观、连续变化和复杂的。对老化来说, 分子模拟的有益之处在于能够揭示橡胶材料的扩散、密度、导热、分子运动、弹性模量、自由体积等静态和动态的

性能, 在温度、湿度环境下通过观察分子链的动力学行为来预测特定的材料在不同环境下的服役性能。分子模型建立后, 需要开展有限元建模, 根据橡胶的结构参数及工况, 建立力学性能分析有限元模型。在 COMSOL 等有限元求解器中, 模拟橡胶的力学松弛和弛豫等行为。

为准确构建导电硅橡胶环境损伤动力学模型, 制定了如图 8 所示的环境损伤动力学模型构建方案。任何材料的性能都是其分子运动的反映, 当运动单元的运动状态不同时, 该材料表现的宏观性能亦有所差异。通过热降解动力学可将导电硅橡胶老化过程中应

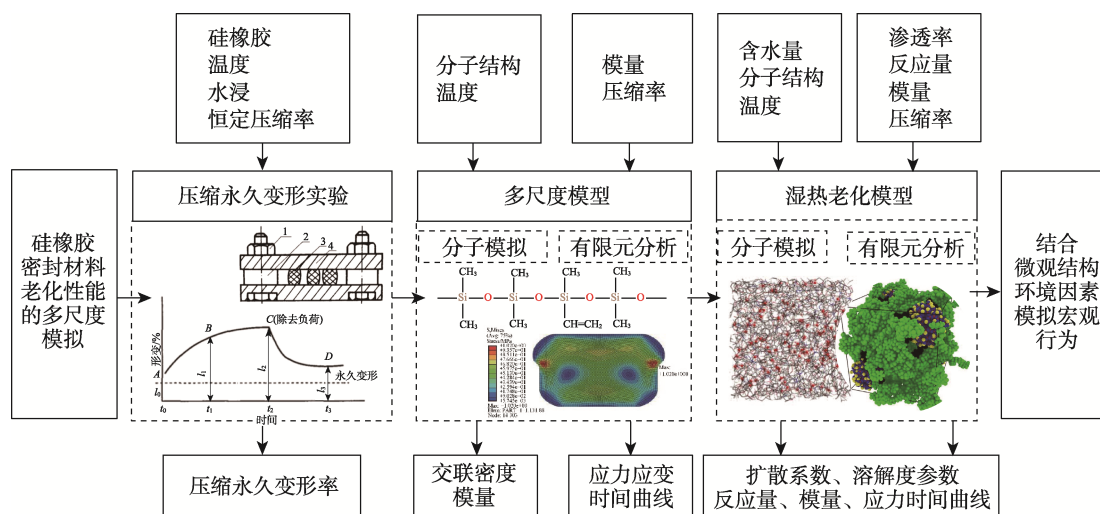


图 7 6114 硅橡胶舰载环境损伤动力学模型构建过程

Fig.7 Construction process of dynamic model for 6114 silicone rubber shipborne environmental damage

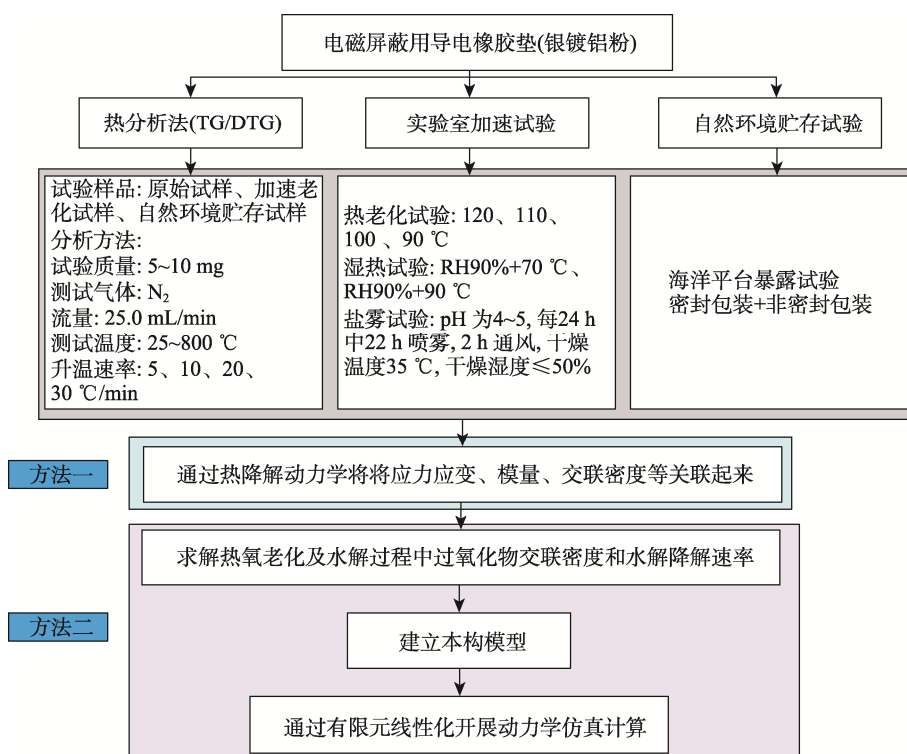


图 8 导电硅橡胶舰载环境损伤动力学模型构建过程

Fig.8 Construction process of dynamic model for conductive silicone rubber shipborne environmental damage

力应变、模量、交联密度等关联起来,也可通过求解老化过程中过氧化物浓度变化和水解降解速率,建立本构模型,并通过有限元线性化开展动力学仿真计算。

4 结语

本文主要对橡胶材料环境损伤机理、寿命预测模型和动力学模型构建3个方面的研究进行了评述。首先重点分析了热氧化、水解、湿热老化、机械损伤4种常见环境损伤的机理,其中热氧化中的断链和交联竞争机制、水解反应中的断链和交联减少是最主要损伤机制。其次分别对橡胶材料环境损伤寿命预测的传统动力学方法、本构模型方法和计算机仿真预测方法的优缺点进行了分析,由于没有建立环境损伤微观结构变化和宏观性能变化的关联关系,寿命预测方法使用具有局限性。为了从动力学角度研究多环境因素对橡胶材料的作用历程,科学精准预测寿命,笔者认为可以采用环境作用动力学、热分析法、多尺度建模3种方法构建橡胶材料环境损伤动力学模型,从微观、介观、宏观尺度全面描述橡胶材料环境损伤。

为了建立适用范围广、精度高的寿命预测模型,对未来的研究方向提出几点建议:

1) 分子动力学模拟的作用成为破译环境损伤机制的关键工具,需要更深入地研究橡胶老化过程中分子水平变化过程。

2) 进一步加强微观结构变化和宏观力学行为变化的耦合研究,建立一个多尺度的环境损伤模型。

3) 通过实验室加速试验数据、自然环境试验数据或实际服役工况下采集的数据,对寿命预测模型不断进行优化,从而提高其准确度,拓展实际应用范围。

参考文献:

- [1] ZHANG K, DANG L, ZHANG J L. Fast Degradable and Thermally Conductive Silicone Rubber Vitrimer with Low Dielectric and UV-Shielding Properties[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2023, 224(24): 2300359.
- [2] 焦建英, 王昊, 黄运华, 等. 橡胶热氧老化研究综述[J]. *合成橡胶工业*, 2021, 44(4): 330-334.
JIAO J Y, WANG H, HUANG Y H, et al. A Review on Thermal-Oxidative Aging of Rubber[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2021, 44(4): 330-334.
- [3] 张璐, 胡海华, 龚光碧. 丁腈橡胶自然贮存老化及寿命研究[J]. *化工管理*, 2018(28): 48-49.
ZHANG L, HU H H, GONG G B. Study on Natural Storage Aging and Service Life of Nitrile Rubber[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2018(28): 48-49.
- [4] WANG Z, YIN C S, LI J J, et al. Electrochemical Impedance Study of Water Transportation in Corona-Aged Silicone Rubber: Effect of Applied Voltage[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(18): 12871-12884.
- [5] WANG G F, LI A L, ZHAO W, et al. A Review on Fabrication Methods and Research Progress of Superhydrophobic Silicone Rubber Materials[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(1): 2001460.
- [6] LI J H. Improving the Mechanical and Ceramifiable Properties of Low Temperature Prepared Silicone Rubber Composites[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(9): 012168.
- [7] WANG M, XU X W, JI J, et al. The Hygrothermal Aging Process and Mechanism of the Novolac Epoxy Resin[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 107: 1-8.
- [8] SANG L, WANG C, WANG Y Y, et al. Effects of Hydrothermal Aging on Moisture Absorption and Property Prediction of Short Carbon Fiber Reinforced Polyamide 6 Composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 153: 306-314.
- [9] BERNSTEIN R, DERZON D K, GILLEN K T. Nylon 6.6 Accelerated Aging Studies: Thermal-Oxidative Degradation and Its Interaction with Hydrolysis[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88(3): 480-488.
- [10] RICHAUD E, GILORMINI P, COQUILLAT M, et al. Crosslink Density Changes during the Hydrolysis of Tridimensional Polyesters[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2014, 23(5): 320-330.
- [11] SU X B, WANG Y Y, PENG X Q. An Anisotropic Visco-Hyperelastic Model for Thermally-Actuated Shape Memory Polymer-Based Woven Fabric-Reinforced Composites[J]. *International Journal of Plasticity*, 2020, 129: 102697.
- [12] DAVID A, HUANG J, RICHAUD E, et al. Impact of Thermal Oxidation on Mechanical Behavior of Polydicyclopentadiene: Case of Non-Diffusion Limited Oxidation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 182: 109294.
- [13] HUANG J, YVES LE GAC P, RICHAUD E. Thermal Oxidation of Poly(Dicyclopentadiene)-Effect of Phenolic and Hindered Amine Stabilizers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 183: 109267.
- [14] DINARI A, ZAÏRI F, CHAABANE M, et al. Thermo-Oxidative Stress Relaxation in Carbon-Filled SBR[J]. *Plast, Rubber Compos*, 2021, 22: 1-16.
- [15] RODGERS B, WADDELL W, MARK J E, et al. *The Science and Technology of Rubber*[M]. Fourth Edition. Boston: Academic Press, 2013: 417-471.
- [16] ZHOU J, YAO J, HU H H, et al. Accelerated Aging Life Evaluation Method of Silicone Rubber Based on Segmented Nonlinear Arrhenius Model[J]. *Materials Research Innovations*, 2015, 19(sup5): S5-855-S5-860.
- [17] GUO X H, YUAN X J, LIU G Y, et al. Storage Life Prediction of Rubber Products Based on Step Stress Accelerated Aging and Intelligent Algorithm[J]. *Polymers*, 2022, 15(1): 157.
- [18] YIN W H, XIE Z Y, YIN Y M, et al. Aging Behavior and

- Lifetime Prediction of PMMA under Tensile Stress and Liquid Scintillator Conditions[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2019, 2(2): 82-87.
- [19] LI K H, CHEN Z Y, SHI W K. Rubber Aging Life Prediction Based on Interpolation and Improved Time-Temperature Superposition Principle[J]. *Materials Research Express*, 2022, 9(1): 183-189.
- [20] CHEN Z, ZHANG H, LIU X, et al. A Novel Method for Determining the Time-Temperature Superposition Relationship of SBS Modified Bitumen: Effects of Bitumen Source, Modifier Type and Aging[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 280: 321-328.
- [21] XIANG K W, WU S D, HUANG G S, et al. Relaxation Behavior and Time-Temperature Superposition (TTS) Profiles of Thermally Aged Styrene-Butadiene Rubber (SBR)[J]. *Macromolecular Research*, 2014, 22(8): 820-825.
- [22] Zoorob S E, Mhuri G A, Sangiorgi C, et al. Fluxing as a New Tool for Bitumen Rheological Characterization and the Use of Time Concentration Shift Factor[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 158: 691-699.
- [23] BENSALAM K, EESAEE M, HASSANIPOUR M, et al. Lifetime Estimation Models and Degradation Mechanisms of Elastomeric Materials: A Critical Review[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 220: 110644.
- [24] BLIVET C, LARCHÉ J F, ISRAËLI Y, et al. Non-Arrhenius Behavior: Influence of the Crystallinity on Lifetime Predictions of Polymer Materials Used in the Cable and Wire Industries[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 199: 109890.
- [25] MOHAMMADI H, MOROVATI V, KORAYEM A E, et al. Constitutive Modeling of Elastomers during Photo and Thermo-Oxidative Aging[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 191: 109663.
- [26] SAHA T, BHOWMICK A K, ODA T, et al. Understanding Thermo-Oxidative Degradation of Polyacrylic Ester Elastomer and Its Nanocomposites through Molecular Dynamics Simulation and Experiments[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 183: 109457.
- [27] WANG Y J, LIU H F, LI P P, et al. The Effect of Cross-Linking Type on EPDM Elastomer Dynamics and Mechanical Properties: A Molecular Dynamics Simulation Study[J]. *Polymers*, 2022, 14(7): 1308.
- [28] MENG X Z, YANG R. How Formaldehyde Affects the Thermo-Oxidative and Photo-Oxidative Mechanism of Polypropylene: A DFT/TD-DFT Study[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 205: 110131.
- [29] KARUTH A, ALESADI A, XIA W J, et al. Predicting Glass Transition of Amorphous Polymers by Application of Cheminformatics and Molecular Dynamics Simulations[J]. *Polymer*, 2021, 218: 123495.
- [30] ZHENG W, WU Y P, YANG W, et al. A Combined Experimental and Molecular Simulation Study of Factors Influencing the Selection of Antioxidants in Butadiene Rubber[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121(6): 1413-1425.
- [31] TAYEFI M, EESAEE M, HASSANIPOUR M, et al. Recent Progress in the Accelerated Aging and Lifetime Prediction of Elastomers: A Review[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 214: 110379.
- [32] REZIG N, BELLAHCENE T, ABERKANE M, et al. Thermo-Oxidative Ageing of a SBR Rubber: Effects on Mechanical and Chemical Properties[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(11): 339.
- [33] ZHANG X, ZHANG Q, ZHENG J P. Effect and Mechanism of Iron Oxide Modified Carbon Nanotubes on Thermal Oxidative Stability of Silicone Rubber[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 99: 1-7.
- [34] HAN R J, WANG Z L, ZHANG Y H, et al. Thermal Stability of CeO₂/Graphene/Phenyl Silicone Rubber Composites[J]. *Polymer Testing*, 2019, 75: 277-283.
- [35] IZDEBSKA J. *Printing on Polymers*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2016: 353-370.
- [36] NABIL H, ISMAIL H, AZURA A R. Comparison of Thermo-Oxidative Ageing and Thermal Analysis of Carbon Black-Filled NR/Virgin EPDM and NR/Recycled EPDM Blends[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(4): 631-639.
- [37] BEN HASSINE M, NAÏT-ABDELAZIZ M, ZAÏRI F, et al. Time to Failure Prediction in Rubber Components Subjected to Thermal Ageing: A Combined Approach Based Upon the Intrinsic Defect Concept and the Fracture Mechanics[J]. *Mechanics of Materials*, 2014, 79: 15-24.
- [38] KITTUR M I, ANDRIYANA A, ANG B C, et al. Inelastic Response of Thermo-Oxidatively Aged Carbon Black Filled Polychloroprene Rubber. Part II: Mullins Effect[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 204: 110120.
- [39] ALI S S, ELSAMAHY T, KOUTRA E, et al. Degradation of Conventional Plastic Wastes in the Environment: A Review on Current Status of Knowledge and Future Perspectives of Disposal[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 144719.
- [40] SCOTT G. *Degradable Polymers*[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995: 1-17.
- [41] GEWERT B, PLASSMANN M M, MACLEOD M. Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(9): 1513-1521.
- [42] YAN Y T, WU G, CHEN S C, et al. Synthesis and Characterization of Poly(p-Dioxanone)-Based Degradable Copolymers with Enhanced Thermal and Hydrolytic Stabilities[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(4): 2151-2154.
- [43] BAHROLOLOUMI A, MOROVATI V, POSHTAN E A, et al. A Multi-Physics Constitutive Model to Predict Hydrolytic Aging in Quasi-Static Behaviour of Thin Cross-Linked Polymers[J]. *International Journal of Plasticity*, 2020, 130: 102676.
- [44] BAHROLOLOUMI A, MOROVATI V, SHAAFAEY M,

- et al. A Multi-Physics Approach on Modeling of Hygrothermal Aging and Its Effects on Constitutive Behavior of Cross-Linked Polymers[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2021, 156: 104614.
- [45] GAO Y F, LI S, HE S J, et al. Molecular Dynamics Supported Thermal-Moisture Aging Effects on Properties of Silicone Rubber[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 192: 108503.
- [46] GHADERI A, MOROVATI V, CHEN Y, et al. A Physics-Informed Multi-Agents Model to Predict Thermo-Oxidative/Hydrolytic Aging of Elastomers[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2022, 223: 107236.
- [47] HAMED G R, ZHAO J. Tensile Behavior after Oxidative Aging of Gum and Black-Filled Vulcanizates of SBR and NR[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1999, 72(4): 721-730.
- [48] LI Y, LIU X, HU X L, et al. Changes in Tensile and Tearing Fracture Properties of Carbon-Black Filled Rubber Vulcanizates by Thermal Aging[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26(11): 1331-1335.
- [49] 李彦. 热氧老化对炭黑填充橡胶拉伸力学性能的影响[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2015.
LI Y. Changes in Tensile Mechanical Properties of Carbon Black Filled Rubbers by Thermal Aging[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2015.
- [50] HANSON D E, HAWLEY M, HOULTON R, et al. Stress Softening Experiments in Silica-Filled Polydimethylsiloxane Provide Insight into a Mechanism for the Mullins Effect[J]. *Polymer*, 2005, 46(24): 10989-10995.
- [51] 王晓明, 田兴兴, 张振, 等. 显式方法模拟类橡胶材料率相关 Mullins 效应[J]. *力学学报*, 2024, 56(12): 3553-3563.
WANG X M, TIAN X X, ZHANG Z, et al. Explicitly Modeling the Mullins Effect of Rubber-Like Material with Rate Dependency[J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2024, 56(12): 3553-3563.
- [52] 宋义虎, 李承宇. 橡胶复合材料的 Mullins 效应[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(6): 70-81.
SONG Y H, LI C Y. Mullins Effect of Rubber Composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(6): 70-81.
- [53] 杨晓红, 许进升, 周长省, 等. 三元乙丙橡胶热氧老化后的力学性能[J]. *北京理工大学学报*, 2017, 37(2): 126-130.
YANG X H, XU J S, ZHOU C S, et al. Microcosmic Structure and Mechanics Performance of EPDM Rubber in Hot-Oxygen Aging[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2017, 37(2): 126-130.
- [54] LI C J, DING Y Q, YANG Z, et al. Compressive Stress-Thermo Oxidative Ageing Behaviour and Mechanism of EPDM Rubber Gaskets for Sealing Resilience Assessment[J]. *Polymer Testing*, 2020, 84: 106366.
- [55] 张连栋. 持久加载条件下氟橡胶的加速老化及其寿命预测研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
ZHANG L D. Accelerated Aging Test and Life Prediction of Fluoro Rubber Under Long-Term loading Conditions[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.
- [56] 刘璇, 杨睿. 橡胶密封材料老化研究进展[J]. *机械工程材料*, 2020, 44(9): 1-10.
LIU X, YANG R. Research Progress on Aging of Rubber Sealing Materials[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2020, 44(9): 1-10.
- [57] STARKOVA O, GAGANI A I, KARL C W, et al. Modeling of Environmental Ageing of Polymers and Polymer Composites—Durability Prediction Methods[J]. *Polymers*, 2022, 14(5): 907.
- [58] GUEDES R M. Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites[M]. Amsterdam: Elsevier, 2019: 269-301.
- [59] EBRAHIM A, DEVORE K, FISCHER T. Limitations of Accelerated Stability Model Based on the Arrhenius Equation for Shelf Life Estimation of in Vitro Diagnostic Products[J]. *Clinical Chemistry*, 2021, 67(4): 684-688.
- [60] JOST W. Diffusion in Solids, Liquids, Gases[M]. 3rd with addenda, New York: Academic Press, 1960.
- [61] LIN H, LV L, JIN T, et al. Investigation on the Influences of Hygrothermal Aging on the Indentation Size Effects and Micro-Indentation Measurements of PMMA. Part II: Analysis and Modeling[J]. *Polymer Testing*, 2021, 93: 106938.
- [62] HUR S H, DOH J, YOO Y, et al. Stress-Life Prediction of 25°C Polypropylene Materials Based on Calibration of Zhurkov Fatigue Life Model[J]. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2020, 43(8): 1784-1799.
- [63] OHRING M, KASPRZAK L. Reliability and Failure of Electronic Materials and Devices[M]. Amsterdam: Elsevier, 2015: 181-248.
- [64] WANG F K, LU Y C. Useful Lifetime of White OLED under a Constant Stress Accelerated Life Testing[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2015, 47(2): 323-329.
- [65] HOTA G, BARKER W, MANALO A. Degradation Mechanism of Glass Fiber/Vinylester-Based Composite Materials under Accelerated and Natural Aging[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 256: 119462.
- [66] ZHURKOV S N. Kinetic Concept of the Strength of Solids[J]. *International Journal of Fracture*, 1984, 26(4): 295-307.
- [67] DOH J, RAJU N, RAGHAVAN N, et al. Bayesian Inference-Based Decision of Fatigue Life Model for Metal Additive Manufacturing Considering Effects of Build Orientation and Post-Processing[J]. *International Journal of Fatigue*, 2022, 155: 106535.
- [68] 谢昭男, 陈军红, 黄西成, 等. 橡胶的热老化化学性能与本构关系研究进展[J/OL]. *材料导报*, 2024: 1-35. (2024-04-17).
<https://link.cnki.net/urlid/50.1078.tb.20240415.1408.025>.

- Xie Z N, Chen J H, Huang X C, et al. A Review on Thermal Aging Mechanical Performance and Constitutive Relationships of Rubber[J/OL]. *Material Reports*, 2024: 1-35. (2024-04-17). <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.tb.20240415.1408.025>.
- [69] 胡文琪. 橡胶老化寿命的神经网络预测及软件开发[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- HU W Q. Neural Network Prediction and Software Development of Rubber Aging Life[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [70] LIU B. Simulating Calculation of Storage Reliable Life of Rubber Sealings by Monte-Carlo Method[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 1993(1): 35-39.
- [71] 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.
- [72] YANG J S, LOU W T. Molecule Dynamics Simulation of the Effect of Oxidative Aging on Properties of Nitrile Rubber[J]. *Polymers*, 2022, 14(2): 226.
- [73] ZHANG F, CAO Y F, LIU X, et al. How Small Molecules Affect the Thermo-Oxidative Aging Mechanism of Polypropylene: A Reactive Molecular Dynamics Study[J]. *Polymers*, 2021, 13(8): 1243.
- [74] XU G J, WANG H. Molecular Dynamics Study of Oxidative Aging Effect on Asphalt Binder Properties[J]. *Fuel*, 2017, 188: 1-10.
- [75] YANG Y H, WANG C H, YANG Y. The Progress of the Interfacial Diffusion between Virgin and Aged Asphalt Based on Molecular Dynamics Simulation: A Review[J]. *Processes*, 2023, 11(10): 3024.
- [76] MENG X Z, JIN G X, YANG R. A Quantum Chemical and Molecular Dynamics Simulation Study on Photo-Oxidative Aging of Polyethylene: Mechanism and Differences between Crystalline and Amorphous Phases[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 217: 110536.
- [77] 封先河. 环境作用动力学基础及应用[J]. *装备环境工程*, 2015, 12(2): 15-18.
- FENG X H. Basement and Application of Dynamics of Environmental Effect[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2015, 12(2): 15-18.
- [78] 封先河, 魏小琴, 杨万均, 等. Arrhenius 公式和环境作用动力学对压缩橡胶的精度比较[J]. *装备环境工程*, 2023, 20(3): 157-161.
- FENG X H, WEI X Q, YANG W J, et al. Comparison of Precision of Arrhenius Formula and Environmental Action Dynamics on Compressed Rubber[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2023, 20(3): 157-161.
- [79] 封先河, 魏小琴. 压缩氟硅橡胶 O 形密封圈蠕变/老化行为研究[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2014, 44(5): 486-491.
- FENG X H, WEI X Q. Creep/Aging Behavior Study of Compressed Fluorinated Silicone Rubber O Ring[J]. *Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*, 2014, 44(5): 486-491.
- [80] GAGLIARDI M, LENARDA P, PAGGI M. A Reaction-Diffusion Formulation to Simulate EVA Polymer Degradation in Environmental and Accelerated Ageing Conditions[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 164: 93-106.
- [81] KODERA Y, MCCOY B J. Distribution Kinetics of Radical Mechanisms: Reversible Polymer Decomposition[J]. *AIChE Journal*, 1997, 43(12): 3205-3214.
- [82] 张新兰, 李博, 许文, 等. 导弹密封圈用硅橡胶热降解动力学研究[J]. *有机硅材料*, 2017, 31(5): 357-361.
- ZHANG X L, LI B, XU W, et al. Study on Thermal Degradation Kinetics of Silicone Rubber in Sealing Ring for Missile[J]. *Silicone Material*, 2017, 31(5): 357-361.
- [83] 侯芳, 袁树杰. 玻纤 PP 和 PU 弹性体热解动力学分析与热老化寿命评估[J]. *塑料科技*, 2023, 51(9): 12-16.
- HOU F, YUAN S J. Pyrolysis Kinetics Analysis and Thermal Aging Life Evaluation of Glass Fiber PP and PU Elastomer[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(9): 12-16.