

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2019.02.006

电场下聚酰亚胺破坏的反应分子动力学模拟

李庆民¹, 黄旭炜¹, 肖伊¹, 刘涛¹, 王忠东²

(1. 华北电力大学高电压与电磁兼容北京市重点实验室, 北京 102206; 2. 曼彻斯特大学, 英国 曼彻斯特 M13 9PL)

摘要: 为深入研究聚酰亚胺(polyimide, PI)固体绝缘材料在电场作用下的破坏机理, 采用ReaxFF(reactive force field)反应分子动力学方法, 计算模拟Kapton型聚酰亚胺模型在电场作用下的破坏过程, 从原子层面分析了其化学键的断裂/生成过程、特征产物的生成机理, 并从原子内电荷结构的视角揭示了电场作用对化学键断裂的影响。对聚酰亚胺模拟体系外加强度分别为4、4.5、5、5.5、6×10⁻³ V/nm电场, 结果表明: 电场强度影响分子裂解的速度和反应的平衡状态, 在电场的作用下部分化学键最终断裂, 游离出大量元素单体; 酰亚胺环中的C-N键是聚酰亚胺分子裂解的初始反应, 电场作用下苯环断裂与裂解主要特征产物C₂H₂的生成有关; 构成酰亚胺环中的C-N极性键的二原子在电场作用下电荷结构发生变化, 产生强转矩, 导致极性键断裂。电场环境下绝缘材料聚酰亚胺分子链的裂解是电气设备固体绝缘失效的主要原因。

关键词: 电场作用; 聚酰亚胺; 绝缘失效; 裂解机理; 反应分子动力学

Dynamics Simulation of Reaction Molecule Disintegrated by Polyimide Under Electric Field

LI Qingmin¹, HUANG Xuwei¹, XIAO Yi¹, LIU Tao¹, WANG Zhongdong²

(1. Beijing Key Lab of High Voltage & EMC, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK)

Abstract: In this paper, reactive molecular dynamics simulation based on ReaxFF is applied to discuss the electric-caused disintegration of polyimide solid insulation by a Kapton-type molecular model, under electric field. From the atomic scale, the cleavage and construct of chemical bonds are analyzed with the formation mechanism of characteristic products. While, the influence of electric field effecting on broken of chemical bonds is investigated by the perspective of atomic electronic structure. The external electric field intensity is 4, 4.5, 5, 5.5, or 6×10⁻³ V/nm for different simulations respectively. The result indicates that electric field intensities effects on molecular cracking reaction speed and balance state and the effect cause large number of single element free from bond order; the cleavage of polar C-N bonds in imide ring, because of the torque of C-N is strengthened by atomic electronic structure redistribution, initiate the disintegration of polyimide. The fracture of benzene ring under electric field shows a relationship of generation of C₂H₂. As an insulation materials, disintegration of polyimide leads to the solid insulation failure of electrical installations.

Key words: electric field; polyimide; insulation failure; mechanism of disintegration; reactive molecular dynamic simulation

0 引言

聚酰亚胺(PI)自1966年首次推向市场以来, 以其突出的耐高温(可在550℃的极端条件下保持短时间的稳定)、耐辐射和电气绝缘性能^[1-2]而广泛应用于耐高温电线^[3]、高频变压器^[4]、变频调速牵引电机^[5-6]

等电气设备的绝缘中。然而作为电气绝缘材料, 聚酰亚胺在电、热、化学等外界应力的作用下, 时常出现老化、裂解并导致绝缘过早破坏, 从而对电气设备甚至整个电力系统的安全稳定运行带来严重威胁^[7-8]。为实现绝缘材料的更有效运用, 国内外对包括聚酰亚胺在内的高分子聚合物的老化和失效机

收稿日期: 2018-08-07; 修回日期: 2018-10-15

基金项目: 国家电网公司科技项目(SGRIZLKJ[2015]457)。

Project Supported by Science and Technology Project of SGCC(SGRIZLKJ[2015]457).

理进行了广泛的研究,并指出放电对高分子聚合物绝缘劣化有明显的加速作用。研究表明,放电对高聚物老化的作用主要包括^[9-10]:①放电产生的高温使得分子发生热解反应,使其降解;②放电产生的高能粒子撞击大分子链,使其断裂;③放电产生的腐蚀性物质侵蚀高聚物,使其损坏。这些理论的提出主要是基于绝缘材料的电老化实验和相关参量的实验测量,并不能够直观地揭示电场作用下高分子聚合物发生老化、裂解现象的动态过程及微观机理。

电场作用下高分子聚合物的裂解反应是一个相对复杂的物理化学过程。因而鉴于实验技术的局限性,并不能够直接得到聚酰亚胺电场下裂解的微观动力学过程。所幸,随着计算机技术的迅猛发展和大规模应用,计算机模拟已经逐渐被人们接受并成为研究各种化学反应过程和微观动力学行为的重要手段,它可以使得我们能够获取到实际中并不能够得到的原子反应的动态画面。在近几年的研究中,文[11]提出的反应分子动力学(reactive force field, ReaxFF)方法结合了量子化学(quantum calculation, QM)和分子动力学(molecular dynamics, MD)的优势,利用键序的概念构建化学系统中的反应过程。由于 ReaxFF 方法既保证了量子化学方法的准确性又能够满足数千原子的大体系计算要求,能够动态实现化学键的断裂和形成,已经成功地应用于大量的化学反应研究,例如高能物质的引爆等化学反应^[12-14]、高分子化合物的热解反应^[15-17]、有机高分子材料在电解液中的电解反应^[18]。尤其是文[19]对电场作用下铝纳米管表面氧化物的生成和文[20]对电场作用下 β 白石英结构变化机理的模拟研究,证明了利用 ReaxFF 方法研究外加电场的作用是有有效的。

通过建立聚酰亚胺的分子模型,利用反应分子动力学的仿真手段,基于 ReaxFF 力场对不同电场强度下 PI 体系的裂解反应进行了模拟,从介观尺度的原子层面对 PI 在电场作用下分子结构损伤的过程、化学键的断裂和生成规律、产物的生成路径进行系统的分析,并更深入分析系统中原子的电荷分布规律进一步厘清聚酰亚胺在电场作用下的微观裂解机理。

1 模拟计算

1.1 ReaxFF 反应分子动力学

正如前面提到的,ReaxFF 利用键序来表征原子

间如何进行反应,这种各原子间的相互作用,可以通过式(1)用能量的形式表达出来^[21]。

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{val}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{vaWaaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (1)$$

式(1)中:构成总能量的部分包括有键能(bond);过配位修正量(over-coordination penalty);欠配位修正量(under-coordination penalty);孤对电子能量(lone-pair);价角能量(valence angle);扭转能量(torsion);非键范德华力作用(non-bond van der Waals energies)和非键库仑力作用(non-bond Coulombic energies)。简要说明的反应力场模拟过程中的各迭代步骤见图1。这些步骤可以分为两种主要的类型,共价键的成键作用或非成键作用^[22]。

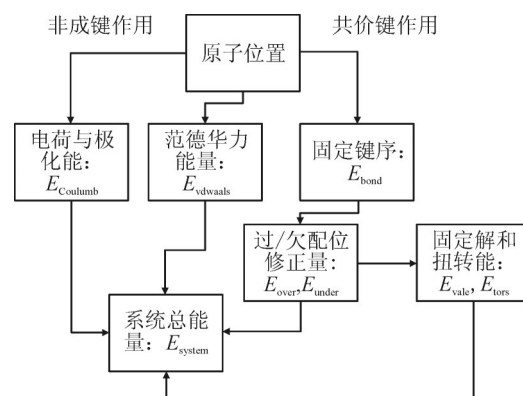


图1 反应分子动力学迭代原理

Fig. 1 Schematic of the ReaxFF iteration

1.2 构建聚酰亚胺分子模型

现阶段,投入工业实际的聚酰亚胺品种较少,主要是美国杜邦(DuPont)公司生产的均苯型聚酰亚胺 Kapton^[23]、美国通用电气(GE)公司开发的聚醚酰亚胺 Utem^[24]以及日本宇部兴产化学工业公司开发的联苯型聚酰亚胺 Upilex^[25]。鉴于材料的稳定性和成本,在电气设备中主要采用 Kapton 型聚酰亚胺作为固体绝缘介质^[5-6]。

Kapton 均苯型聚酰亚胺是由二氨基二苯醚和均苯四甲酸二酐缩聚和脱水反应形成的,其分子式($\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$)_n, n 表示其聚合度。根据其分子结构,文中利用反应分子动力学计算软件 Amsterdam Density Functional (ADF)编辑构建三维分子模型通过多次前期模拟测试,发现在电场作用下聚酰亚胺裂解过程和相关机理并不随分子聚合度的多少出现明显的变化。考虑到模拟计算的计算量和规律分析的可行性,文中选择聚合度为4的聚酰亚胺分子进行 ReaxFF 反应分子动力学模拟,模型见图2。其中碳原子由灰色球表示,氮原子由黑色球表示,氧原子为白色球,氢原子为另一白色小圆球。

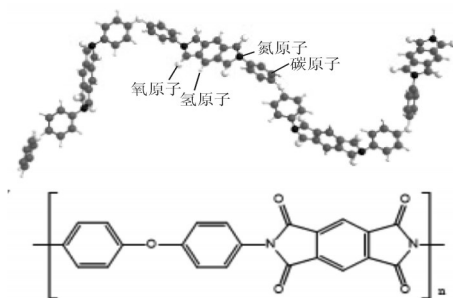


图2 聚酰亚胺分子结构及计算模型

Fig. 2 Molecular structure and simulation model of polyimide

1.3 构建聚酰亚胺分子模型

1.3.1 模型预处理

为研究聚酰亚胺绝缘材料在外加电场作用下的裂解反应,利用ADF反应分子动力学计算软件构建含有10个模型化合物的反应模拟体系,模拟过程采用周期边界条件,单周期元胞(unit cell)初始尺寸为4 nm×4 nm×4 nm,体系初始密度为0.397 g·cm⁻³。

在进行外加电场作用的裂解反应模拟之前,需要对构建的模拟体系进行预处理:①利用计算软件的Energy Minimization工具包对模拟体系进行能量最小化计算;②对能量最小化后的体系在300 K下进行NPT动力学优化,优化时间为50 ps,优化结束后该体系的尺寸变为2.7774×4.444 7×3.090 5 nm³,密度变为0.666 g·cm⁻³;③将NPT动力学优化后的体系再经过25 ps的NVT优化,此时的温度同样保持在300 K,预处理过程中能量及密度变化曲线见图3-5。其中:1 kcal=4.18 kJ。经过上述预处理,得到可以用于裂解模拟的平衡体系。

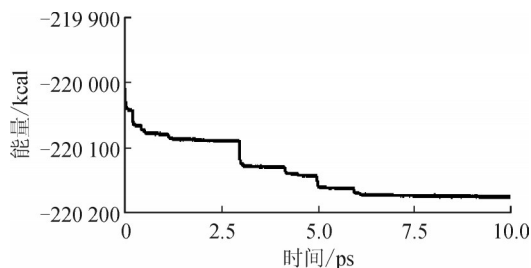


图3 能量最小化计算能量曲线

Fig. 3 Energy curves of energy minimization calculates

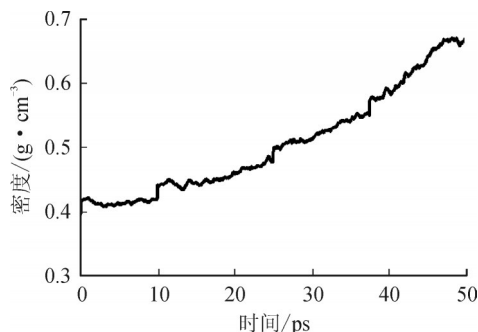


图4 NPT密度优化体系密度变化曲线

Fig. 4 Density change curve of MPPT calculation

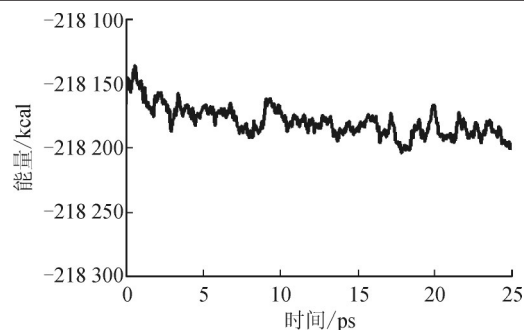


图5 NVT处理中的能量曲线

Fig. 5 Energy curves of NVT calculation

需要特别指出的是,体系中的10个聚合度 $n=4$ 的聚酰亚胺链经过预处理计算自由组合成6条聚合度不一的分子链,由于其主要分子结构未发生变化,可认为符合裂解计算平衡体系要求。另外,经过平衡计算的体系密度为0.666 g·cm⁻³,与聚酰亚胺1.38~1.41 g·cm⁻³的实际密度存在较大差距,经测试,在不同密度下电场对分子裂解产物、机理几乎不存在,故文中对材料裂解过程所进行的讨论具有可行性。

1.3.2 裂解反应分子动力学计算

对上述平衡体系,利用ADF软件包的ReaxFF模块,基于微正则系综(NVE,即确定的粒子数 N 、体积 V 、总能量 E)进行了15 ps的反应分子动力学仿真。考虑到对聚酰亚胺有机高分子化合物的描述,根据文[25-27],导出反应力场的相关参数,并运用于模拟计算。为了在节约计算时间的基础上保证其精确性,通常的积分步程(integration time step)应小于系统中最快运动周期的1/10。经计算,在文中所讨论的聚酰亚胺非刚性复杂系统中最短运动周期约为 10^{-14} s数量级,所以迭代积分步程设置为 1×10^{-16} s=0.1 fs。同时,为模拟外加电场作用,文中通过实验确定设置的电场值范围。

参照局部放电实验方法,利用球板电极模拟均匀电场,采用快速升压法,得到厚度250的Kapton聚酰亚胺薄膜起始放电电压约为1.3 kV。根据均匀电场计算公式,该情况下电场强度约为 5×10^{-3} V/nm。为有效讨论电场对聚酰亚胺裂解的作用,分别对外加电场为4、4.5、5、5.5、 6×10^{-3} V/nm的模拟,而且这5个用模拟中的外加电场都是沿 X 轴正方向的均匀电场。

2 模拟结果

对于每一个原子,在电场作用下所受外作用力见式(2)。

$$F_i = q_i E \quad (2)$$

式(2)中, q_i 是第 i 个原子所带的电荷值, 该数值由原子间相互作用势参数所得。

分析 NVE 模拟过程可以发现, 随着外加电场的持续作用, 聚酰亚胺模型化合物中各原子受到不同的电场作用力, 相互之间位置和键序关系时刻发生变化, 并且处于裂解的趋势, 见图 6。从图 6 中可以观察到, 随着电场强度的升高, 系统中总的分子数量增加速度有所提高。同时可以看到, 在电场强度为 4.5×10^{-3} V/nm 时, 模拟系统中总分子数升高最慢的, 同时相比于其他 4 个电场强度下, 其模拟结束 (15 ps) 时的总分子数相差甚远, 这表明在该电场下需要更长的时间来破坏整个高分子结构模型。在电场强度为 6×10^{-3} V/nm 的情况下, 在大约 6.32 ps 之后, 总分子数的提升速度明显放缓, 其斜率趋近于零, 这表明在该电场强度下模拟后期反应已达到平衡状态, 裂解趋于完全。而对于 4.5×10^{-3} 、 5.0×10^{-3} 、 5.5×10^{-3} V/nm 的电场来说, 各自增速放缓的时刻随着电场强度的增加而提早。

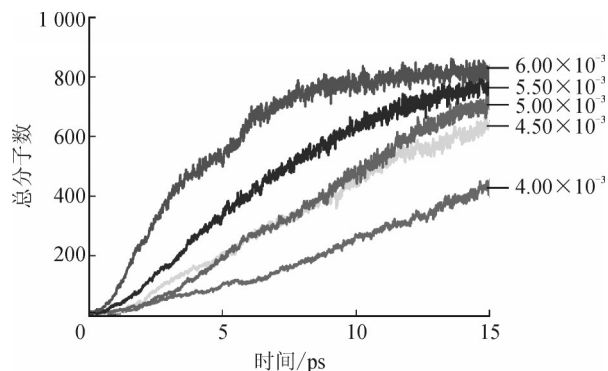


图 6 电场作用下系统中分子总量随时间分布

Fig. 6 Time evolution of the total number of fragments of system in applied electric field

上述系统中总分子数的变化趋势说明, 电场可以很强烈地聚酰亚胺的裂解, 同时在不同电场作用下裂解速度和裂解的平衡状态也是有所区别的。

3 高频油纸绝缘产气特性分析

根据模拟结果, 发现在不同电场作用下聚酰亚胺裂解的情况具有相似性。为更有效地研究电场作用下聚酰亚胺分子的裂解过程, 文中分析了电场强度为 5×10^{-3} V/nm 的模拟体系中主要小分子生成 (分子数大于 3), 见表 1。模拟结果显示, 乙炔 (C_2H_2)、氢自由基 (H) 和二碳化钛 (C_2HO) 为该阶段主要小分子产物, 同时也有少量氢气 (H_2) 和二氧化碳 (CO_2) 生成。随着电场的持续作用, 更多的含碳有机物从聚酰亚胺模型化合物中释放出来, 氢自由基的数量急

剧增加, 并随之产生一氧化碳 (CO) 等极性小分子。在模拟趋近结束的过程中, 电场的作用使得更多的元素单体析出, C、H、O、N 均出现较大数量的游离单体, 与此同时 CO 的数量也有进一步的增加。

表 1 不同时刻系统内主要小分子

Table 1 Dominate small molecules in simulation system over time

时间/ps	产物
5	17C ₂ H ₂ 、14H、10C ₂ HO、8CN、6C ₂ O、6HO、6C ₂ H、4H ₂ 、4CO ₂ 、4C ₂ H ₂ O、4C ₃ H
10	109H、30C ₂ 、22O、19CN、19C ₂ H、17CH、17H ₂ 、15HO、12C ₃ 、12CO、11C ₂ O、10C、7C ₃ H、7C ₂ HN、7C ₃ O、7CHN、5O ₂ 、5N、4C ₄ H、4CHO、4C ₃ HO、4C ₂ HO
15	193H、144C、66O、54CH、47C ₂ 、25CO、24C ₂ H、14C ₃ 、14N、12C ₃ H、10C ₂ O、8CN、7C ₃ O、7C ₂ HO、6C ₂ N、6HO、6CHO、5C ₄ H、5CH ₂ 、5O ₂ 、5C ₂ H ₂ 、5C ₄ HO、5H ₂ 、4C ₃ N、4C ₂ HN、4C ₄ 、4HN

由于 C_2H_2 是第一阶段反应中最主要的小分子产物, 并且在 15 ps 的模拟结束后 CO 是含量最高的成形小分子产物, 所以对它们的生成机理进行详细的研究。

通过跟踪反映过程, 可以观察到乙炔分子的碳碳三键 ($C \equiv C$) 结构主要来自于苯环上共价键, 其形成路径与流程见图 7、8。其中球棒模型为跟踪的构成乙炔分子的原子, 较大的为碳原子, 较小的为氢原子。从图 7(a) 可以看出, 0.5 ps 时, 断键反应并未发生, 生成 $C \equiv C$ 所需两个原子位于酰亚胺环之间的苯环上; 2.73 ps 时, 如图 7(b) 所示, 与苯环相近的酰亚胺环中的 C-N 键断裂; 随后, 在电场的作用下, 苯环发生断裂, 并且另一侧酰亚胺环上的 C-C 断裂, 如图 7(c) 所示 4.42 ps 的情况; 随着反应的进一步发展, 氢自由基在电场的作用下运动到碳碳结构附近, 并与其构成 C-H 键, 最终析出 C_2H_2 结构, 如图 7(d)、7(e) 所示。

文[26]对聚酰亚胺进行了高温热解实验, 并通过 py-GC/MS 探测结果推断 PI 分子的裂解过程^[26]。与电场下作用不同的是, 在主要产物中并没有乙炔 (C_2H_2) 分子的大量出现。这是由于在电场应力的情况, 高温热解实验不能够造成苯环的断裂, 从而生成 $C \equiv C$ 结构, 析出 C_2H_2 。同时, 在推断初始裂解过程时, 文[26]认为连接酰亚胺环和苯环的 C-N 键首先断裂, 但是经过模拟计算, 首先断裂的是酰亚胺环内部的 C-N 键, 这是电场对不同极性键上原子电荷结构作用的区别导致的。

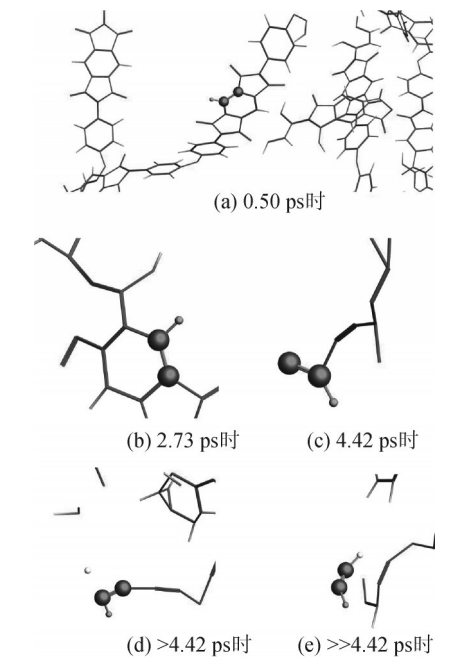


图7 C₂H₂分子生成路径
Fig. 7 Formation path of C₂H₂ molecular

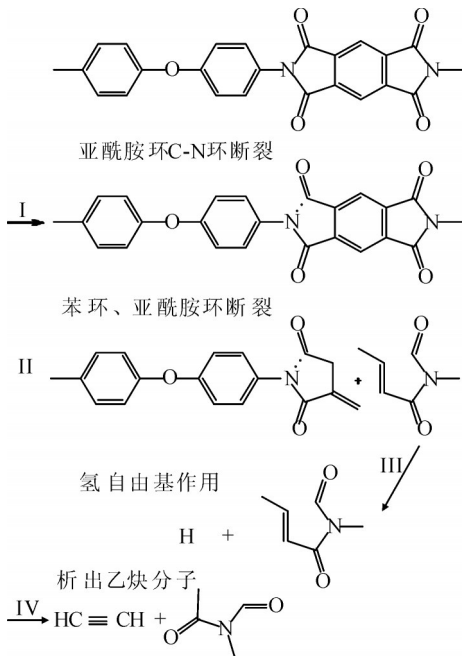


图8 C₂H₂分子形成流程图
Fig. 8 Formation flowchart of C₂H₂ molecular

4 电子结构

根据前述对C₂H₂分子的形成机理分析,发现在电场作用下酰亚胺环总是最先出现断裂。为了进一步研究外加电场对聚酰亚胺分子的影响,文中基于第一性原理分析了部分极性酰亚胺环,见图10。各原子的重叠布局数(Mulliken's population analysis),计算见式(3)。

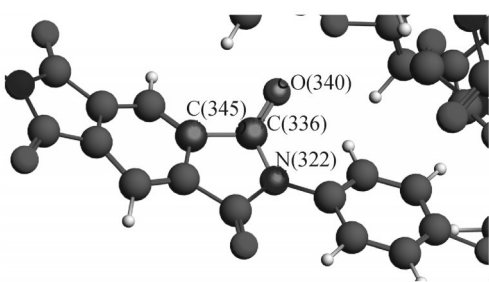


图9 分析重叠布局数所选取的酰亚胺环结构
Fig. 9 The selected imide ring for Mulliken's population analysis

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial q_n} = \chi_n + 2 \cdot q_n \cdot \eta_n + C \sum_{j=i}^n \frac{q_j}{[r_{nj}^3 + (1/\gamma_{nj})^3]^{1/3}} \\ \sum_{i=1}^n q_i = 0 \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中: χ_n 是 n 元素的电负性参数; η_n 是 n 元素的硬度参数, γ_{nj} 是原子 n 和原子 j 之间的屏蔽参数。这些电荷值由每一步迭代计算确定,同时也依据其相应的几何状态。

4个被标记的原子C(345)、C(336)、O(340)和N(322)均是来自于同一个酰亚胺结构。文中跟踪其电荷变化过程,莫里根原子电荷的计算结果见表2。显然,由于在没有外加电场的情况下,C(336)和N(322)所带电荷异号,则此处C-N键是极性键。随着电场的持续作用,此处N(322)原子所带的电荷逐渐减少,同时C-N键会在电场作用下随着时间出现断裂,并且二原子之间距离程随机态势。

表2 莫里根原子电荷与C-N键键长

Table 2 The Mulliken atomic charge and the distance D_{C-N} (in nm) between C and N nm

时间/ps	C(345)	O(340)	C(336)	N(322)	D_{C-N}
0	-0.013	-0.268	0.249	-0.317	0.1432
5	-0.182	-0.189	0.059	-0.124	2.2041
10	0.026	-0.286	-0.006	-0.104	1.1044
15	-0.060	-0.139	0.002	-0.089	0.9155

以重叠布局数为基础,文中试图解释外部电场作用时聚酰亚胺分子的破坏机理。因为C-N键是极性的,其间存在电偶极矩。一旦外加电场作用,电偶极矩表现出一个转矩 τ 。并且在电场作用下,转矩与偶极矩相关。对于均匀的空间电场 E ,这个转矩可以由式(4)表示。

$$\tau = P \times E \quad (4)$$

式(4)中: P 就是所谓偶极矩; $\times$ 号表示向量叉乘。转矩的作用会导致C-N键的扭动,直至断裂。而文[29]提到,如果遇到更强的化学键,空穴捕获的作用

会导致键的催化破裂。

5 结论

文中利用基于 ReaxFF 的反应分子力学方法模拟电场作用下聚酰亚胺的破坏过程。从模拟结果中可以发现:

1)随着电场的升高,聚酰亚胺高分子结构震荡时间会缩短,裂解速率会出现提高。结果表明,在电场为 6×10^{-3} V/nm 时,裂解达到平衡所需时间最短。电场作用会使得大分子裂解成小碎片,且逐渐均匀分布在整个体系中。在大约 5 ps 之后,体系中主要反应是碎片分子的裂解。电场的作用会使得体系多数化学键断裂,最终出现大量游离状态的 C、H、O、N 原子单体。

2) C_2H_2 是电场作用下聚酰亚胺主要的特征产物,采用元素标记法表征其微观形成路径,发现酰亚胺环内部的 C-N 断裂是电场作用下裂解的初始反应,随后电场的作用导致苯环断裂,并进一步析出两种气体小分子。

3)归因于外电场的存在,碳的莫里根电荷明显降低,而且 C-N 键迅速断裂二原子间相互几何关系出现随机态势。从上述的分析中,可以得到,外加电场会非常明显的改变电子结构,并且由于电荷结构的变化而导致化学键断裂。

参考文献:

- [1] 张雯,张露,李家利,等. 国外聚酰亚胺薄膜概况及其应用进展[J]. 绝缘材料,2001,34(2):21-23.
ZHANG Wen, ZHANG Lu, LI Jiali, et al. Development of production and application of polyimide films broad[J]. Insulating Materials, 2001, 34(2):21-23.
- [2] 章程,邵涛,于洋,等. 纳秒脉冲介质阻挡放电特性及其聚合物材料表面改性[J]. 电工技术学报,2010,25(5):31-37.
ZHANG Cheng, SHAO Tao, YU Yang, et al. Hydrophilic improvement of polymers treated by homogeneous nanosecond pulse dielectric barrier discharge in atmospheric air[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2010, 25(5):31-37.
- [3] 查俊伟,党智敏. 聚酰亚胺/纳米 ZnO 耐电晕杂化膜的绝缘特性[J]. 中国电机工程学报,2009,24(34):122-127.
ZHA Junwei, DANG Zhimin. Insulation properties of polyimide/Nano-ZnO hybrid films with good corona resistance[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 24(34):122-127.
- [4] SHIMOKAWA T, HAMAGUCHI Y, KAKUTA Y, et al. Effect of isothermal aging on ultimate strength of high-temperature composite materials for SST structures[J]. Journal of composite materials, 1999, 33(12):1104-1118.
- [5] 汪佛池,律方成,徐志钮,等. 变频电机用聚酰亚胺薄膜电老化特性研究[J]. 高电压技术,2007,33(4):30-32.
WANG Fochi, LYU Fangcheng, XU Zhiniu, et al. Study on electrical aging characteristic of polyimide film used in frequency control motor[J]. High Voltage Engineering, 2007, 33(4):30-32.
- [6] 周力任,吴广宁,高波,等. 聚酰亚胺薄膜中电荷输运机理和空间电荷特性[J]. 电工技术学报,2009,24(12):6-11.
ZHOU Liren, WU Guangning, GAO Bo, et al. Charge transport mechanism and space charge characteristic in polyimide films[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2009, 24(12):6-11.
- [7] 曹开江. 高频脉冲电压下牵引电机绝缘电破坏及老化机理的研究[D]. 成都:西南交通大学,2013.
CAO Kaijiang. Electrical damage and electrical aging mechanism of traction motor insulation under high frequency pulse waveform[D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University, 2013.
- [8] 刘洋,吴广宁,高国强,等. 方波脉冲下聚酰亚胺绝缘破坏机理研究进展[J]. 高压电器,2016,52(7):10-18.
LIU Y, WU G, GAO G, et al. Progress of research into the polyimide insulation failure mechanism under square impulse stress[J]. High Voltage Apparatus, 2016, 52(7):10-18.
- [9] 张晓虹,张亮,乐波,等. 基于局部放电的矩特征分析大电机主绝缘的老化[J]. 中国电机工程学报,2002,22(5):94-98.
ZHANG Xiaohong, ZHANG Le, YUE Bo, et al. Analysis on aging condition of stator winding insulation of generator based on the moment characteristics of partial discharge[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(5):94-98.
- [10] 张秀阁,胡起宙,田玉珍,等. 高分子聚合物电缆绝缘电树枝老化机理浅析[J]. 沈阳电力高等专科学校学报,1999,1(4):10-14.
ZHANG Xiuge, HU Qizhou, TIAN Yuzhen, et al. An analysis of high molecule insulation materials electrical tree aging mechanism[J]. Journal of Shenyang Electric Power Institute, 1999, 1(4):10-14.
- [11] VAN DUIN A C, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. the Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41):9396-9409.
- [12] VAN DUIN A C, ZEIRI Y, DUBNIKOVA F, et al. Atomistic-scale simulations of the initial chemical events in the thermal initiation of triacetone triperoxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(31):11053-11062.
- [13] NOMURA K, KALIA R K, NAKANO A, et al. Dynamic transition in the structure of an energetic crystal during chemical reactions at shock front prior to detonation[J]. Physical Review Letters, 2007, 99(14):148-303.
- [14] TAKEUCHI A, INOUE A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys[J]. Ma-

- terials Transactions on JIM, 2000, 41(11):1372-1378.
- [15] CHENOWETH K, CHEUNG S, VAN DUIN A C, 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.
- [16] RAHNAMOUN A, VAN DUIN A C. Reactive molecular dynamics simulation on the disintegration of kapton, POSS polyimide, amorphous silica, and teflon during atomic oxygen impact using the reaxff reactive force-field method[J]. the Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(15):2780-2787.
- [17] LU X, WANG X, LI Q, et al. A ReaxFF-based molecular dynamics study of the pyrolysis mechanism of polyimide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015(114):72-80.
- [18] ISLAM M M, BRYANTSEV V S, VAN DUIN A C. ReaxFF reactive force field simulations on the influence of teflon on electrolyte decomposition during Li/SWCNT anode discharge in lithium-sulfur batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(8):3009-3014.
- [19] GUBBELS-ELZAS A, THIJSSSE B J. Ionic motion during field-assisted oxidation of aluminium studied by molecular dynamics simulations[J]. Computational Materials Science, 2014(90):196-202.
- [20] LI H, REN D, CHENG X. The theoretical investigation of the β -cristobalite structure under the effect of electric field[J]. Computational Materials Science, 2015(96):306-311.
- [21] 刘连池. ReaxFF 反应力场的开发及其在材料科学中的若干应用[D]. 上海:上海交通大学, 2012.
- LIU Lianchi, Development of Reax FF reactive force field and several applications in materials science[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [22] RUSSO M F, VAN DUIN A C. Atomistic-scale simulations of chemical reactions: Bridging from quantum chemistry to engineering[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011, 269(14):1549-1554.
- [23] SHABMA B L, PILLAI P K C. Photoconduction in kapton polyimide film at high electric fields[J]. Physica Status Solidi (A), 1982, 71(2):583-588.
- [24] BELANA J, CANADAS J C, DIEGO J A, et al. Physical ageing studies in polyetherimide ULTEM 1000[J]. Polymer international, 1998, 46(1):29-32.
- [25] INAGAKI M, SAKAMOTO K, HISHIYAMA Y. Carbonization and graphitization of polyimide upilex[J]. Journal of Materials Research, 1991, 6(5):1108-1113.
- [26] HATORI H, YAMADA Y, SHIRAISHI M, et al. The mechanism of polyimide pyrolysis in the early stage[J]. Carbon, 1996, 34(2):201-208.
- 李庆民(1968—), 男, 博士, 教授, 主要从事高电压与绝缘技术的研究。
- 黄旭炜(1992—), 男, 博士研究生, 主要从事直流、特种绝缘材料放电老化及改性的研究工作。