高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

热电湿耦合条件下双酚 A 型环氧树脂化学键断裂行为的 ReaxFF 分子动力学模拟

张跃[1], 徐童欣[2], 周胜耕[2], 黄卉欣[1], 程圣[1], 曲英仁增[2], 谢志辉[1], 罗龙波[3,4]
（1. 东方电气集团东方电机有限公司，四川 德阳 618099；2. 西藏大唐扎拉水电开发有限公司，西藏 昌都 854000; 3. 四川大学 高分子科学与工程学院，四川 成都 610065；4. 先进高分子材料全国重点实验室，四川 成都 610065）

摘要：针对环氧树脂在热场、电场及湿度等复杂环境中的降解机理，本文采用反应力场分子动力学（ReaxFF-MD）对双酚 A 型环氧树脂交联网络的断键行为进行研究。在纯热场下，环氧树脂在约 700 K 开始出现化学键断裂，断裂序列以 C–N 键优先，其后为与羟基相邻的 C–O 键。于 300 K 下施加电场时，当电场强度增至约 2×10^9 V/m 后，C–N，C–O，O–H 与 C–H 键均出现明显断裂。进一步考察热-电协同效应表明，在 1×10^9 V/m 电场下升温至 500 K 即触发 C–N，C–O 与 C–H 键的断裂，显示电场可显著降低热致断裂的温度阈值，且极性较强的 C–N 和 C–O 键更为敏感。引入少量 H_2O 后，在 400 K 与 1×10^9 V/m 条件下即发生化学键破坏，主要涉及 C–O–C，O–H 与 C–H 键的断裂，说明水分子通过极化/质子迁移等途径显著促进网络降解。上述结果系统揭示了环氧树脂在热-电-湿耦合条件下的断键路径与阈值差异，为理解其在复杂服役环境中的老化行为与可靠性评估提供了微观分子尺度依据。

关键词：双酚 A 型环氧树脂；反应力场分子动力学；热-电-湿耦合；化学键断裂机理

环氧树脂是一类重要的热固性聚合物，具有较高的比强度与比刚度、优异的电绝缘性能、出色的耐腐蚀性、与增强纤维的良好化学相容性以及相对简便的制造工艺等优点，已广泛应用于涂料涂层、先进复合材料、电气设备等多个领域。在电气绝缘领域，环氧树脂兼具良好的介电性能、耐热性及尺寸稳定性，使其在高压开关设备、变压器、电机绕组及其他高可靠性电气绝缘应用中发挥着至关重要的作用[1]。然而，在实际使用中，环氧树脂作为电气绝缘材料仍面临诸多挑战。例如，在高温和湿度等复杂环境条件下，环氧树脂可能会出现降解现象，导致其机械性能和热性能劣化[2-4]。在高压电力设备中，长期电老化使分子链解聚并导致电绝缘性能下降，进而引发局部放电或绝缘击穿[5]。

近年来，关于环氧树脂在高温与电场作用下降解行为的研究不断深入。实验研究表明，环氧树脂在温度场下的老化主要表现为热氧化降解。在高温环境中，环氧树脂分子链发生氧化[6]，继而出现断链或二次交联，使环氧树脂的力学性能和耐热性劣化，并伴随典型的黄变。环氧树脂在电场作用下的老化更为复杂，除电晕/部分放电外，电流注入与焦耳热可引起局部温升，形成电-热耦合过程[2]，最终促使化学键断裂并引发降解。此外，用作电气绝缘的环氧树脂常暴露于潮湿环境，水分子吸附/渗入会改变极化与载流特性，降低绝缘强度，并可能进一步加速老化[7]。在热场、电场与湿度共同作用下，其老化的微观机理更加复杂[4]，仅依赖实验手段往往难以在分子尺度上给出清晰图

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0139
收稿日期：2025-08-17
通讯联系人：罗龙波，主要从事高分子材料分子模拟及高性能聚合物合成与制备研究，E-mail: luolongbo@scu.edu.cn

景。

分子模拟技术正逐渐应用于聚合物材料老化领域。相比实验研究，分子模拟不仅大幅度缩短研究时间、降低成本，还能在原子/分子尺度上解析关键反应路径与断链行为，从而深入认识聚合物材料在多种外界条件下的老化行为。反应力场（ReaxFF）能够在分子模拟中考虑化学反应的发生；相比传统力场，ReaxFF 能够动态地描述键的形成和断裂，从而更真实地模拟聚合物在极端条件下的老化过程[8, 9]。例如 Rao 等[9]通过反应力场动力学（ReaxFF-MD）模拟了环氧树脂在高温下裂解行为。在 3500 K、氧气与水共同存在时，C-O 等键的断裂被显著促进，主链更易裂解；同时生成 H_2 和 CO 等小分子气体。毕茂强等[10]利用 ReaxFF-MD 研究了不同电场下环氧树脂的自由体积、玻璃化转变温度（Tg）与模量变化，当电场达到 10^9 V/m 后，观察到分子链发生显著断裂。然而，关于环氧树脂在热-电-湿耦合条件下的分子链断裂行为与协同机理仍缺乏系统研究。

本文构建了双酚 A 型环氧树脂的交联网络模型，并采用 ReaxFF 分子动力学方法模拟其在高温与强电场作用下的化学键断裂行为；进一步系统考察了温度-电场耦合对断链过程的影响，并揭示了引入水分子后所产生的水致降解机理。相关结果从微观分子尺度加深了对环氧树脂在多场耦合环境中老化与失效机制的理解，为电气绝缘材料的配方优化与可靠性设计提供了理论支撑。

1 实验部分

1.1 环氧树脂交联模型的构建

分子模拟计算在本地工作站上完成，主要配置包括 Intel® Core™ i9-14900K 处理器（24 核 32 线程，最高 6.0 GHz）、128 GB DDR5 内存、1TB 固态硬盘+8 TB 数据盘，以及 NVIDIA RTX 5090 显卡（32 GB 显存，21760 CUDA 核心），能够满足大规模分子动力学和量子化学计算需求。采用 Material Studio（BIOVIA 公司，美国）软件建立环氧树脂及交联体系的模型。在 Material Studio（MS）软件中，①首先构建一个双酚 A 二缩水甘油醚（DGEBA）的单体模型，定义反应位点 R1，如 Fig.1(a)所示；然后构建甲苯二胺（MDA）的单体模型，定义反应位点 R2，如 Fig.1(b)所示。②使用 Amorphous Cell 模块进行模型初步搭建，模型包含 20 个 DGEBA 和 10 个 MDA。温度设置为 298K，并且进行几何优化，降低初始模型的能量。力场选择 COMPASSII，电荷选择 Forcefield assigned。③基于自动交联的 perl 脚本，通过 R1 和 R2 的开环反应进行交联结构的构筑，温度 300K，交联距离 3-7Å，交联度设置为 90%。得到的双酚 A 交联结构模型如 Fig.1(c)所示。此外，在双酚 A 交联模型中构建水分子，加入了 10 个 H_2O 分子，其结构模型如 Fig.1(d)所示。

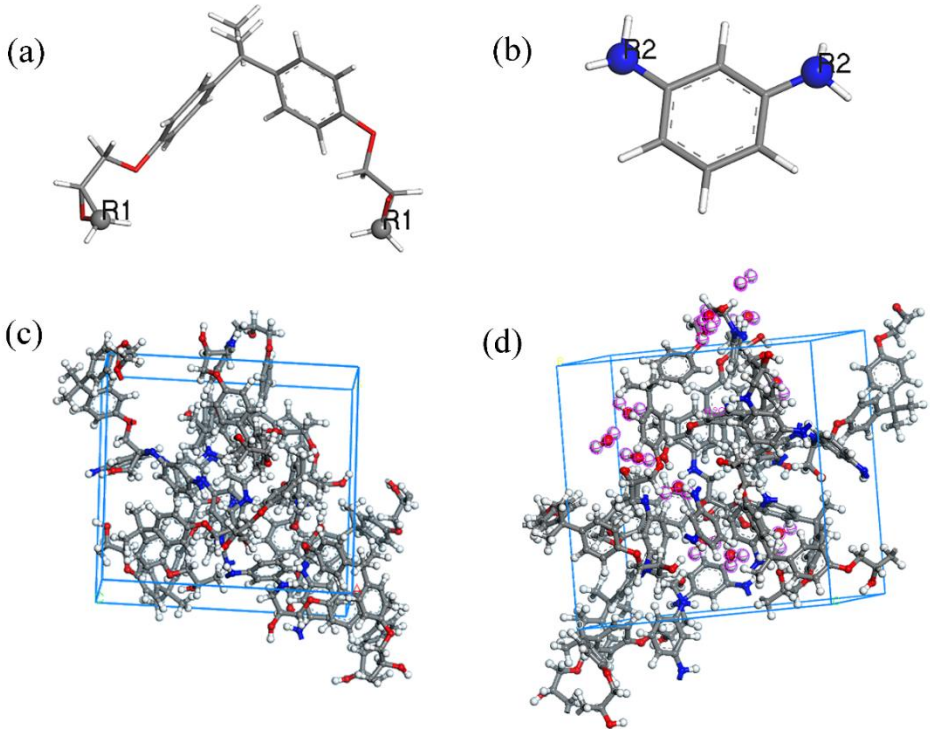


Fig. 1 (a) DGEBA structure; (b) MDA structure; (c) crosslinked bisphenol-A epoxy model; (d) bisphenol-A epoxy model containing H_2O

1.2 结构优化

通过 Forcite 模块对链分别在 300K、800K、300K 下进行动力学模拟，系综分别为 NVT 何 NPT。每步模拟时间 2000ps，总步数 2000000 步，力场选择 COMPASSII，电荷选择 Forcefield assigned。然后进一步对该盒子进行退火处理，力场选择 COMPASSII，电荷选择 Forcefield assigned，初始温度 300K，最高温度 800K，进行 5 轮退火循环，并且每轮循环过后对盒子进行几何优化。最后再进行一次 NVT 模型，温度 300K，时间 1000ps。其中范德华力和电子相互作用模拟方法分别为 Ewald 和 Atom based，恒温器 Themostat 选择 nose，恒压器 Barostat 选择 Berendsen。

1.3 ReaxFF-MD 计算

选择 GULP 模块，首先对双酚 A 环氧树脂交联模型及含水的结构模型进行几何优化，力场选择 ReaxFF 6.0 (适用于含 C/H/O/N 的聚合物)，电荷 Charges 选择 Forcefield assigned。几何优化完成后再进行动力学计算，先进行 NPT 系综模拟计算，温度选择 300K，时间 500ps，步长 0.5 fs。然后再同样的参数条件下进行 NVT 模拟，得到稳定构象的模型。经过 300K 计算之后，进一步在此基础上升温计算，分别在 400K、450K、500K、550K、600K、650K、700K 进行计算。

针对双酚 A 环氧树脂交联模型，设定体系温度为 300K，设置电场强度分别 1、1.5、1.75 和 2 $\times10^9$V/m，在 X、Y、Z 方向均施加电场，进行 NVT 系综模拟。设定 1×10^9 V/m 的电场强度，温度分别在 300K、400K、450K、500K 进行 NVT 模拟。设定温度为 500K，电场强度分别为 1×10^8、5×10^8 和 1×10^9 V/m 下进行模拟计算。平衡时间 3.5ps，产生数据时间 200ps，步长 0.5 fs。

针对双酚 A 环氧树脂含水的交联模型，分别在温度 300K，电场强度 1×10^9 V/m 和温度 400K，电场强度 1×10^9 V/m 的条件下进行模拟计算，考察水对环氧树脂化学键破坏情况。

上述计算完成后，分析轨迹文件中环氧树脂各个化学键键长的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 温度对双酚 A 环氧树脂化学键断裂的影响

通过 ReaxFF-MD 模拟双酚 A 环氧树脂交联结构在不同温度下的化学结构变化。如图 2 所示。相关结构参数可表征化学键的断裂，例如：键长、键级（如 Mayer 键级）、力常数或振动频率等，本文采用键长突然增大作为化学键断裂的判据，因为是其在分子动力学模拟中最为直观、稳定且广泛使用。在 300-650K 温度范围内，环氧树脂未出现化学键断开的情况(如 Fig.2(a~g))，表明未发生降解。当温度提高到 700K，则观察到 C-N 和 C-O 键的键长明显变长，如 Fig.2(h)和 Fig.3 所示。说明在这个温度下环氧树脂开始出现降解。模拟的开始降解的温度（700K）与文献中报道的双酚 A 环氧树脂的分解温度（~650K）比较接近[11]，表明 ReaxFF-MD 模拟的准确性较高。

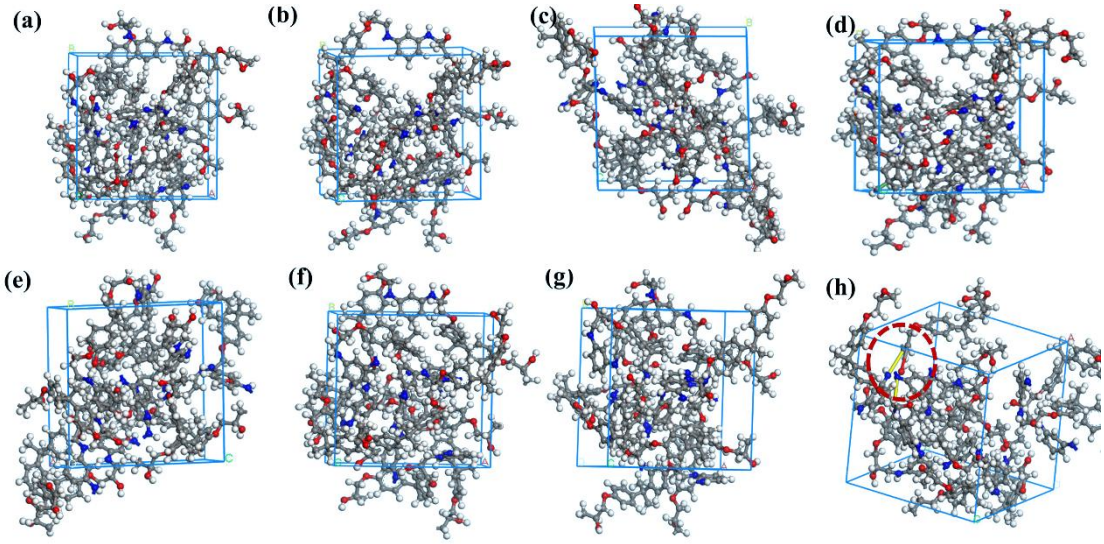


Fig. 2 ReaxFF simulations of bond scission in bisphenol-A epoxy at different temperatures: (a) 300 K; (b) 400 K; (c) 450 K; (d) 500 K; (e) 550 K; (f) 600 K; (g) 650 K; (h) 700 K

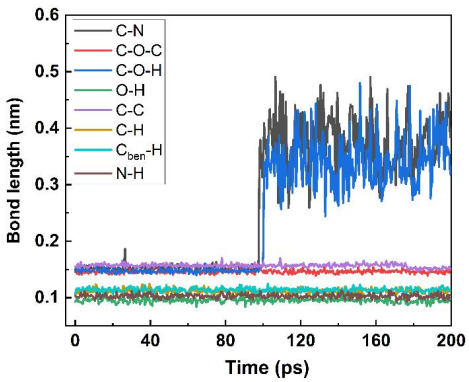


Fig. 3 Time evolution of chemical bond lengths in bisphenol-A epoxy at 700 K

2.2 温度和电场对双酚 A 环氧树脂化学键断裂的影响

设置温度为 300K 并施加电场。ReaxFF-MD 模拟后环氧树脂的结构如 Fig.4 所示。当电场强度在 1×10^9、1.5×10^9 和 1.75×10^9 V/m 时，双酚 A 环氧树脂的化学结构未出现明显变化，如 Fig.4 (a1~c1)所示。其化学键键长保持不变，如 Fig.4(a2~c2)。但当电场强度增加到 2×10^9 V/m，模拟时间进行到

23ps 左右时，环氧树脂的 C-N、C-O、O-H 和 C-C 的键长突然变大，发生断键，如 Fig.4(d1)和(d2)说明在此电场强度下环氧树脂发生降解，有可能引发电击穿。因此，双酚 A 环氧树脂在室温（300K）条件下，其理论上临界击穿强度为 2×10^9 V/m。

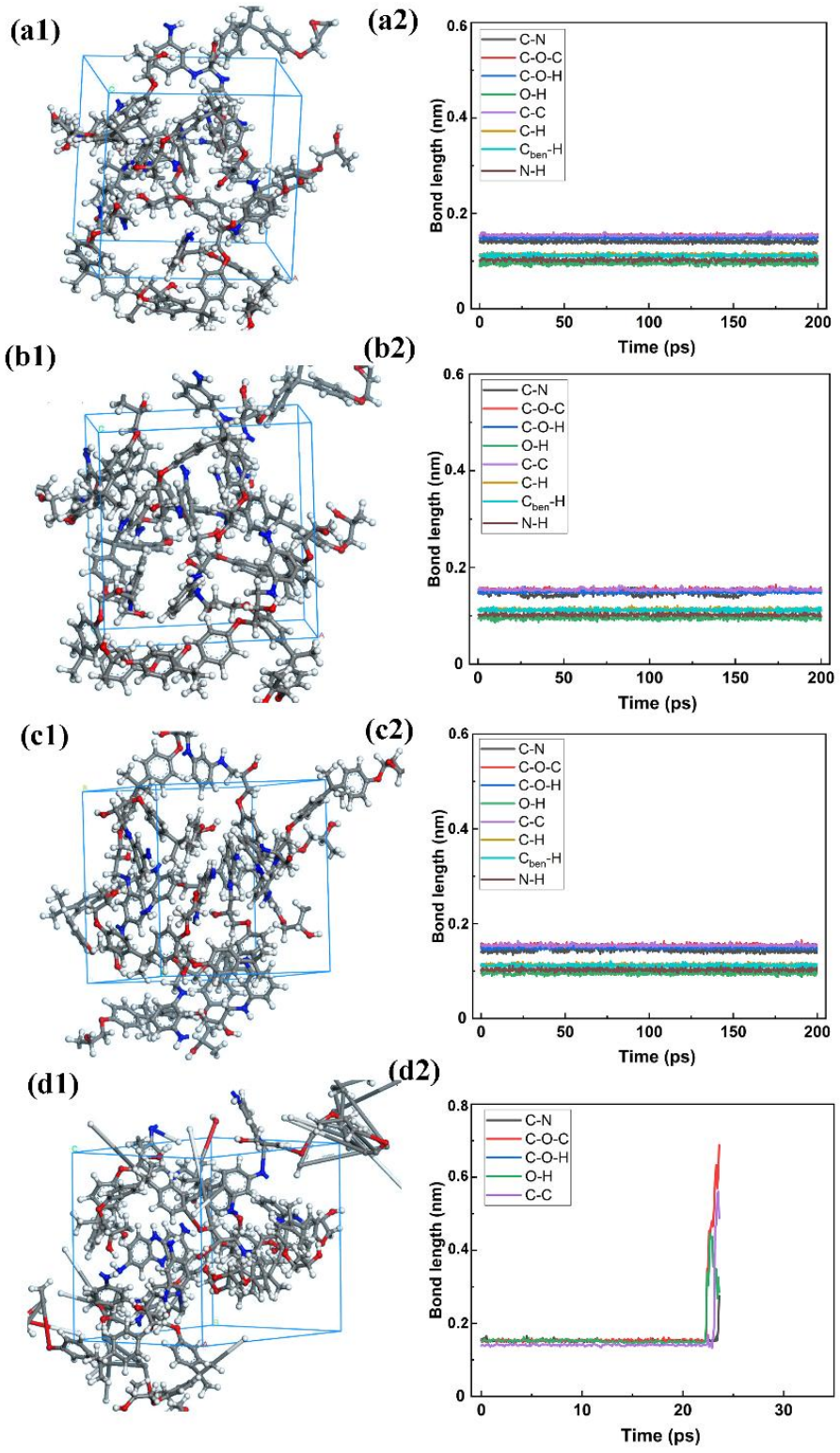


Fig. 4　ReaxFF-MD bond-scission results for bisphenol-A epoxy at 300 K at different applied electric fields: (a) 1×10^9 V/m; (b) 1.5×10^9 V/m; (c) 1.75×10^9 V/m; (d) 2×10^9 V/m

将电场强度设定为 1×10^9 V/m，考察升高温度对环氧树脂的断键影响。如 Fig.5 所示，温度升高

到 500K 后，其发生了明显的断链行为，其中 C-N 和 C-O-C 键最早被破坏，如 Fig.5(c1)和(c2)所示。这与文献中报道的环氧树脂在电击穿后，其 C-O 和 C-N 断裂的实验结果是一致的[12,13]。由 Fig.2 和 Fig.3 的结果，未施加电场时，环氧树脂化学键破坏温度需要 700K。而施加 1×10^9 V/m 电场后，其化学键破坏温度降低至 500K。这说明电场和热场耦合下，促进了环氧树脂的化学键尤其是极性键的破坏。

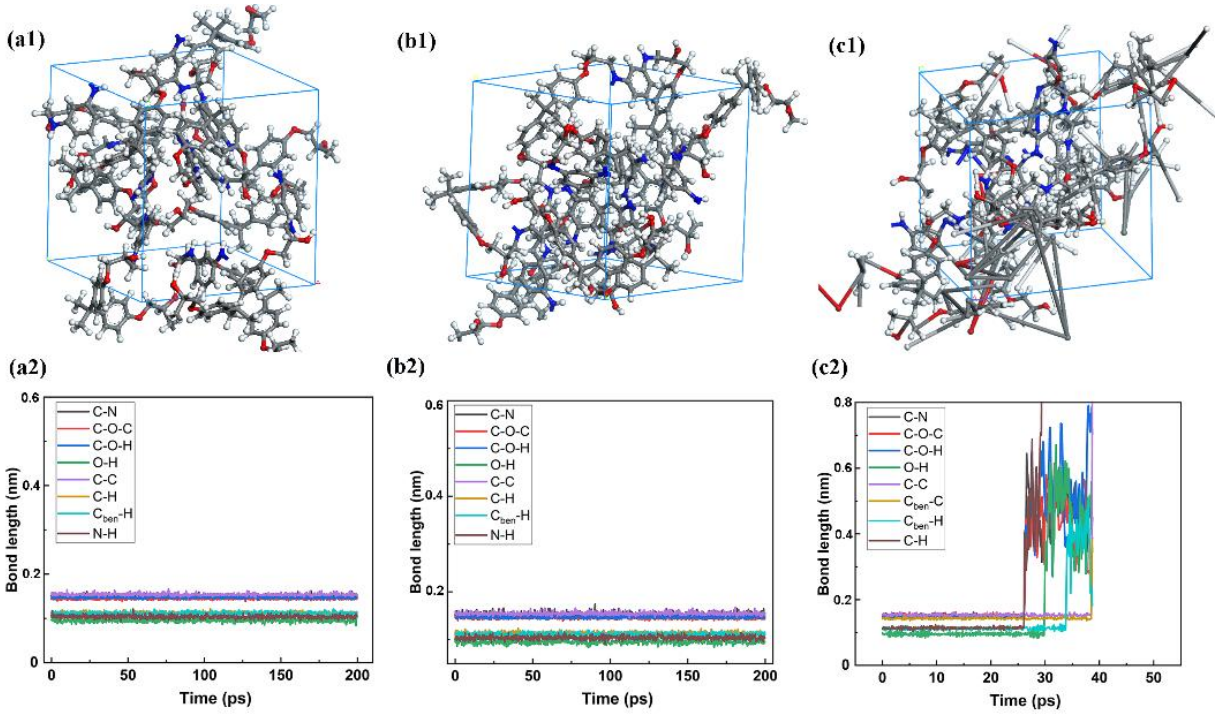


Fig. 5 ReaxFF-MD simulation of bond scission in bisphenol A epoxy resin under an electric field strength of 1 × 10⁹ V/m at different temperatures: (a) 400 K; (b) 450 K; (c) 500 K

2.3 温度和电场对含水双酚 A 环氧树脂体系化学键断裂的影响

环氧树脂在实际服役过程中通常暴露于大气环境，其分子结构中含有较多极性基团，具有一定的吸湿能力。因此，水分子对环氧树脂的老化行为，特别是电老化过程，具有显著影响。本文从理论层面出发，通过分子动力学模拟系统研究了水分子参与对环氧树脂热降解以及热-电耦合降解机理的影响。将双酚 A 环氧树脂中加入 10 个水分子，建立相应结构模型，并进行 ReaxFF-MD 模拟。温度选择 300K 和 400K，未施加电场和施加电场强度为 1×10^9 V/m。结果如 Fig.6 所示。在未施加电场时，300K 和 400K 条件下经过 NVT 模拟 200ps 后含水双酚 A 环氧树脂中均未出现化学键断裂情况。在施加电场后，其中 400K 温度下的含水双酚 A 环氧树脂的化学键出现断链，如 Fig.6(d)和 Fig.7 所示。主要是环氧开环后的 C-O-C、C-H 和水分子发生了化学键断键。这与双酚 A 环氧树脂在热场和电场下发生 C-N 键断开是不同的。这可能是由于 H_2O 会与环氧树脂的 O 发生相互作用，从而诱发了降解。

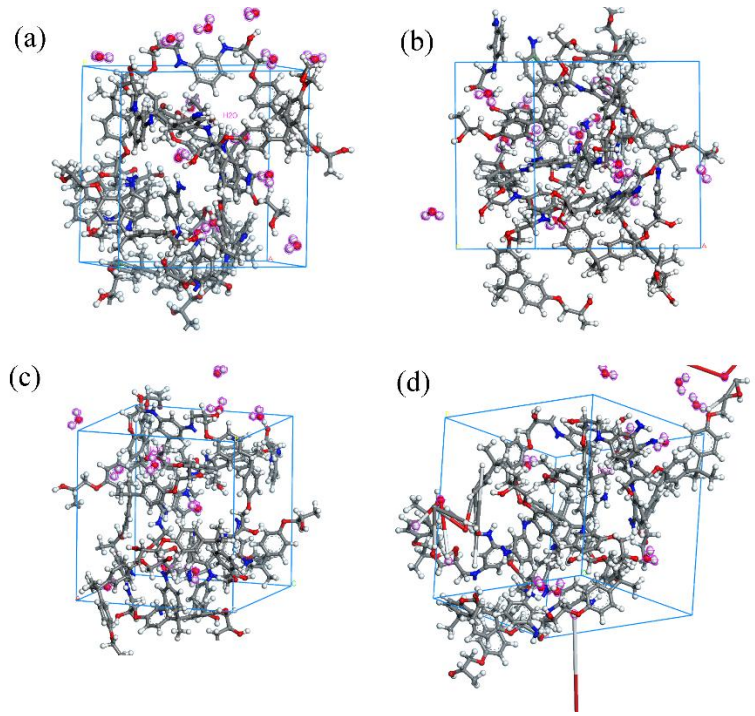


Fig. 6　ReaxFF-MD simulations of water-containing bisphenol-A epoxy systems: (a) 300 K, no electric field; (b) 400 K, no electric field; (c) 300 K with an applied field of 1×10^9 V/m; (d) 400 K with an applied field of 1×10^9 V/m

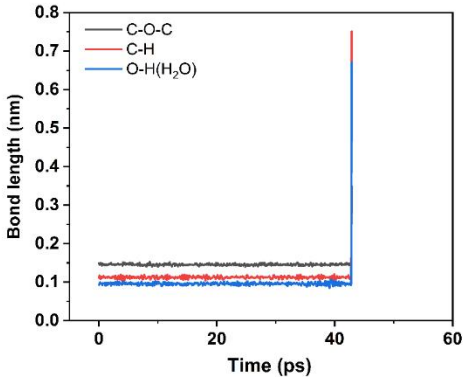


Fig. 7　Time evolution of chemical bond lengths in the water-containing bisphenol-A epoxy at 400 K under an electric field of 1×10^9 V/m: C-O-C, C-H bonds of epoxy network and the O-H bond of water molecules

3　结论

本研究基于反应力场动力学模拟研究了双酚 A 环氧树脂在热场、电场及湿度等耦合条件下化学键断裂行为。结果表明，在无电场作用下，环氧树脂需加热至 700K 才会发生化学键断裂，且 C-N 键优先断裂，随后是 C-O-H 中的 C-O 键。当温度为 300K 并施加电场时，发现电场强度达到 2×10^9 V/m 后，C-N、C-O、O-H 和 C-H 键均出现显著断裂现象。进一步模拟了温度场与电场协同作用下环氧树脂的断键情况，结果显示，在施加 1×10^9 V/m 电场条件下，升温至 500K 时，环氧树脂中的 C-N、C-O 和 C-H 键即发生断裂。这表明温度场与电场的协同作用加速了环氧树脂的化学键断裂，尤其是其极性较强的 C-N 和 C-O 键更为敏感。此外，本研究也考察了小分子 H_2O 对环氧树脂降解行为的影响。在 400 K 与 1×10^9 V/m 电场的共同作用下，体系中少量水分子会显著加速化学键的破坏过

程，主要表现为 C-O-C、O-H 和 C-H 键的优先断裂。该结果进一步说明，H_2O 在环氧树脂的热-电耦合老化过程中起到关键的促进作用。

参考文献：

[1] 冯民生, 陈明强, 刘萍, 等. 二维纳米材料在环氧树脂防腐涂层中的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41 (3): 172-180.
Feng M S, Chen M Q, Liu P, et al. Research progress on two-dimensional nanomaterials in epoxy resin anticorrosive coatings[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2025, 41(3): 172-180.

[2] Zhang C, Liu Z, Zhang T, et al. High-temperature resistance and excellent electrical insulation in epoxy resin blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e54359.

[3] Liao D D, Gu T, Liu J, et al. Degradation behavior and ageing mechanism of E-glass fiber reinforced epoxy resin composite pipes under accelerated thermal ageing conditions[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 270: 111131.

[4] 李亚丰, 姚学玲, 孙晋茹, 等. 绝缘封装用环氧树脂固化物的湿热老化特性[J]. 高电压技术, 2021, 47(10): 3600-3607.
Li Y F, Yao X L, Sun J R, et al. Hydrothermal aging characteristics of cured epoxy resin for insulating encapsulation[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(10): 3600-3607.

[5] 许文迪, 陆嘉怡, 蔡博禹, 等. 含 DOPO/吲哚的磺胺类化合物的合成及阻燃环氧树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 56-65.
Xu W D, Lu J Y, Cai B Y, et al. Synthesis of sulfonamide compounds containing DOPO/indole and flame-retardant epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 56-65.

[6] Dao, B, Hodgkin, J, Krstina, J, et al. Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal aging in a low-temperature-cure epoxy composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 4291-4303.

[7] Zhang X, Duan M, Li J, et al. Aging simulation of epoxy resin based on molecular dynamics analysis[C]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 782: 022006.

[8] Odegard G M, Patil S U, Deshpande P P, et al. Molecular dynamics modeling of epoxy resins using the reactive interface force field[J]. Macromolecules, 2021, 54: 9815-9824.

[9] Rao X, Peng B, Zhang L, et al. Study on the cracking process of epoxy resin under oxygen and water atmosphere based on ReaxFF force field[J]. AIP Advances, 2024, 14: 095112.

[10] 毕茂强, 文娅, 彭豪, 等. 电场强度对环氧树脂结构演化的分子动力学模拟[J]. 华北电力大学学报, 2022, 49(2): 72-80.
Bi M Q, Wen Y, Peng H, et al. Molecular dynamics simulation of structural evolution of epoxy resin under electric field intensity[J]. Journal of North China Electric Power University, 2022, 49(2): 72-80.

[11] Shim M J, Kim S W. Effect of zeolite filler on the cure and thermal characteristics of diglycidyl ether of bisphenol A/4,4′-methylene dianiline system[J]. Polymer Journal, 1998, 30: 73-77.

[12] McDonald H, Morsch S, Rowland S M. Chemical analysis of tree growth in epoxy resin using AFM-IR spectroscopy[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27: 773-781.

[13] Hudon C, Bartnikas R, Wertheimer M R. Effect of physico-chemical degradation of epoxy resin on partial discharge behavior[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1995, 2: 1083-1094.

ReaxFF Molecular Dynamics Simulation of Bond Scission in Bisphenol A Epoxy Under Coupled Thermal Electric and Humid Conditions

Yue Zhang[1], Tongxin Xu[2], Shenggeng Zhou[2], Huixin Huang[1], Sheng Cheng[1], Yingrenzeng Qu[2], Zhihui Xie[1], Longbo Luo[3,4]

(1. Dongfang Electric Corporation, Dongfang Electric Machinery Co., Ltd., Deyang 618099, China; 2. Datang Zhala Hydropower Development Co., Ltd., Changdu 854000, China; 3. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 4. State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: The degradation of epoxy resin under combined thermal, electric, and humid environments is critical to their long-term reliability. Here, reactive force-field molecular dynamics (ReaxFF-MD) was employed to investigate the atomistic pathways and thresholds of bond-scission mechanisms in the crosslinked network of bisphenol A epoxy. Under thermal loading alone, chemical bond cleavage initiates at ~700 K, with C-N rupture occurring first, followed by C-O bonds adjacent to hydroxyl groups. At 300 K under an applied electric field, the pronounced scission of C-N, C-O, O-H, and C-H bonds emerges when the field strength reaches 2×10^9 V/m. Under thermo-electric coupling, heating to 500 K under an electric field of 1×10^9 V/m already triggers the cleavage of C-N, C-O, and C-H bonds, indicating that the electric field markedly lower the thermal activation barrier, with the more polar C-N/C-O bonds being particularly vulnerable. When trace H_2O is present, chemical bond damage occurs at only 400 K and 1×10^9 V/m, dominated by the scission of C-O-C, O-H, and C-H bonds, highlighting pronounced water-assisted degradation pathways such as polarization-driven activation and proton-transfer reactions. These findings reveal the distinct scission routes and thresholds for epoxy resin under the thermal-electric-humidity coupling conditions and provide microscopic molecular scale insights into aging mechanisms and guidance for improving reliability in complex service environments.

Keywords: bisphenol-A epoxy resin; reactive force-field molecular dynamics; thermo-electric-humidity coupling; bond-scission mechanism