

环氧树脂高温分子链松弛与玻璃化转变特性

林生军 黄印 谢东日 闵道敏 王威望 杨柳青 李盛涛

Molecular relaxation and glass transition properties of epoxy resin at high temperature

Lin Sheng-Jun Huang Yin Xie Dong-Ri Min Dao-Min Wang Wei-Wang Yang Liu-Qing Li Sheng-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 077701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.077701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.077701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I7>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

直流电晕充电下环氧树脂表面电位衰减特性的研究

[Research on surface potential decay characteristics of epoxy resin charged by direct current corona](#)

物理学报.2016, 65(4): 047701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047701>

超薄宽带平面聚焦超表面及其在高增益天线中的应用

[Ultra-thin broadband flat metasurface to focus electromagnetic waves and its application in high-gain antenna](#)

物理学报.2016, 65(2): 027701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027701>

弛豫铁电体的键能与配位数模型

[Bond energy and coordination number model for relaxor ferroelectrics](#)

物理学报.2013, 62(1): 017701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017701>

弛豫铁电体介电可调性的研究

[Research on dielectric tunability of relaxor ferroelectrics](#)

物理学报.2012, 61(21): 217701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.217701>

简化共沉淀法制备  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  陶瓷及其介电性能研究

[Dielectric properties of  \$\text{CaCu}\_3\text{Ti}\_4\text{O}\_{12}\$  ceramics prepared by a simplified coprecipitation method](#)

物理学报.2012, 61(20): 207701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207701>

## 环氧树脂高温分子链松弛与玻璃化转变特性\*

林生军<sup>1)2)</sup> 黄印<sup>2)</sup> 谢东日<sup>2)</sup> 闵道敏<sup>2)†</sup> 王威望<sup>2)</sup> 杨柳青<sup>2)</sup> 李盛涛<sup>2)</sup>

1) (平高集团有限公司, 国家电网高压开关设备绝缘材料实验室, 平顶山 467001)

2) (西安交通大学, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2015年11月13日收到; 2016年1月13日收到修改稿)

环氧树脂是电力设备中广泛应用的一种绝缘材料, 其介电性能受到分子链运动特性的影响. 本文制备了直径为 50 mm、厚度为 1 mm 的环氧树脂试样, 采用差示扫描量热仪和宽频介电谱仪测试了环氧树脂的玻璃化转变温度和介电特性. 实验结果表明, 环氧树脂的玻璃化转变温度为 105 °C, 在玻璃化转变温度以上, 高频段出现了由分子链段运动造成的松弛过程, 低频段出现了由载流子在材料中迁移造成的直流电导过程. 发现环氧树脂不同尺寸分子链段的松弛时间不同, 其松弛时间分布较宽, 计算得到了分子链段在不同温度下的松弛时间分布特性. 分子链松弛峰频率和直流电导随温度的变化关系服从 Vogel-Tammann-Fulcher 公式. 拟合实验结果得到分子链松弛峰频率和直流电导的 Vogel 温度和强度系数. 由 Vogel 温度计算得到了与差示扫描量热测试结果一致的玻璃化转变温度, 约为 102 °C. 结果表明玻璃化转变温度以上环氧树脂的自由体积增大, 分子链段有足够的空间来响应外电场从而产生分子链松弛极化, 载流子有足够的能量在材料中迁移形成电导.

关键词: 环氧树脂, 介电谱, 玻璃化转变, 松弛特性

PACS: 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.84.Jd, 83.80.-k

DOI: 10.7498/aps.65.077701

## 1 引言

环氧树脂具有良好的介电、机械、热和耐化学腐蚀等性能, 被广泛用作电力设备的绝缘件和支撑件<sup>[1]</sup>. 电力系统向高电压、大容量等方向不断发展, 对电力设备的绝缘介质材料提出了更高更严格的要求<sup>[2-4]</sup>. 环氧树脂在气体绝缘开关设备 (gas-insulated switchgear)、气体绝缘线路 (gas-insulated transmission line) 等电力设备中的多年应用表明, 其电绝缘性能尤其是介电性能是设备安全平稳长期运行的关键<sup>[5]</sup>. 环氧树脂的介电特性与其沿面闪络电压的高低有着密切关系, 如果环氧树脂基体的介电性能下降, 则在交流或直流电压作用下, 材料表面可能更易于出现沿面闪络, 从而导致电力设备发生故障<sup>[6,7]</sup>. 研究表明, 环氧树脂分

子链松弛特性是影响其介电性能的重要因素<sup>[8-10]</sup>. 因此, 研究和分析环氧树脂绝缘材料的分子链松弛与玻璃化转变特性具有重要的理论价值和应用意义.

分子链松弛特性会影响聚合物介质的绝缘性能. 国内外学者在聚合物分子链运动与材料的电导、击穿等特性的关系上做了一些研究工作. Lowell<sup>[11]</sup> 研究了聚合物分子链运动与电导的关系, 发现电导电流与电荷在分子链上的陷阱之间跳跃有关. Min 等<sup>[12]</sup> 考虑聚合物介质的电荷输运和分子链运动, 建立了直流击穿模型, 研究表明分子链运动会影响低密度聚乙烯的直流击穿场强. 还有学者研究了分子链的运动对聚合物势能变化<sup>[13]</sup>、微观结构<sup>[14]</sup>、玻璃化转变温度<sup>[15,16]</sup> 和力学特性<sup>[9]</sup> 的影响. 但是, 环氧树脂分子链运动对介电性能的影响还不完全清楚. 介电谱是研究聚合物介质材料分子

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB251003)、中国博士后科学基金 (批准号: 2014M552449)、中央高校基本科研业务费 (批准号: xjj2014022) 和西安交通大学“新教师支持计划” (批准号: DWSQc130000008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: forrestmin@xjtu.edu.cn

链运动和结构特征的一种有效手段<sup>[9,17,18]</sup>. 聚合物介质材料的介电谱特性可以灵敏地反映材料内部的分子链运动状况和结构特征<sup>[9]</sup>.

本文采用差示扫描量热仪 (differential scanning calorimetry, DSC) 和宽频介电谱仪测试环氧树脂玻璃化转变温度和介电特性, 研究其玻璃化转变和分子链运动特性, 分析分子链松弛规律及其与温度的关系, 为加深对分子链运动与介电性能关系的理解提供理论依据.

## 2 试样制备与实验

将环氧基体 (固态环氧树脂 A 和液态环氧树脂 B) 与酸酐型固化剂以一定比例均匀混合, 在 130 °C 下固化成型. 试样的直径为 50 mm, 厚度为 1 mm. 切取一小块 (约 14 mg), 利用 DSC 测试试样的玻璃化转变温度, 升温率为 20 °C/min, 温度范围 50—300 °C. 在环氧介质材料的两面喷金制作电极, 电极的直径为 30 mm. 烘干除去水分和残余电荷. 使用 Novocontrol 宽频介电温谱仪测试环氧介质材料的介电响应特性, 测试的温度范围为 100—180 °C, 温度间隔为 10 °C, 测试的频率范围为 10<sup>-1</sup>—10<sup>7</sup> Hz.

## 3 实验结果与分析

图 1 给出了环氧树脂的 DSC 测试结果. 测试结果表明环氧树脂的玻璃化转变温度约为 105 °C. 图 2 给出了环氧树脂在不同温度下的介电常数 (或复介电常数实部) 和介电损耗 (或复介电常数的虚部) 的频谱响应特性, 即  $\epsilon'_r$  和  $\epsilon''_r$  随频率  $f$  或角频率  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ) 的变化特性. 图 2 中的符号点表示宽频介电谱仪的测量结果, 从图 2 可以看出, 随着温

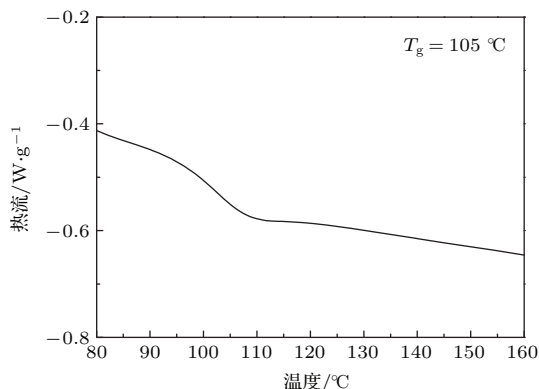


图 1 环氧树脂的 DSC 测试结果

Fig. 1. DSC experimental results of epoxy resin.

度的升高, 环氧树脂的介电特性出现了 3 个突变过程. a) 在 120 °C 附近, 环氧介质材料低频段的介电常数大幅增加. 当温度增加到 160 °C 或以上时, 低频段的介电常数会出现一个平台. b) 在 120 °C 以上, 环氧树脂低频下的介电损耗随频率减小呈幂函数形式增加, 表明高温时直流电导在低频范围占主导作用. c) 在 120 °C 以上, 环氧树脂的介电谱在高频范围出现了一个新的松弛过程.

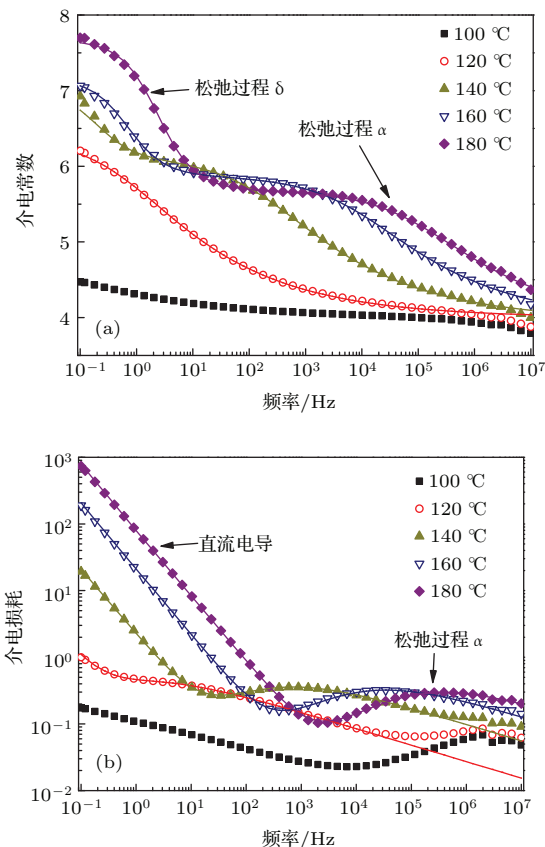


图 2 (网刊彩色) 环氧树脂在不同温度下复介电常数的频谱特性 (符号代表实验结果, 实线表示拟合结果) (a) 实部; (b) 虚部

Fig. 2. (color online) Complex permittivity of epoxy resin as a function of frequency at various temperatures: (a) Real part; (b) imaginary part.

根据图 2 的介电谱实验结果可知, 环氧树脂在高温时有两个松弛过程, 分别记为  $\alpha$  和  $\delta$  松弛. 松弛过程  $\alpha$  的峰频率高于松弛过程  $\delta$  的峰频率. 高温下, 特别是在玻璃化转变温度以上时, 分子链容易运动, 链节的偶极转向极化起到重要作用, 会导致松弛过程  $\alpha$  的出现. 高温下一些杂质会电离成离子, 离子在交变电场下出现跳跃极化过程, 导致松弛过程  $\delta$  的出现<sup>[8,10,18]</sup>. 本文宽频介电谱测试的频率范围为 10<sup>-1</sup>—10<sup>7</sup> Hz, 远低于光频, 实验结果无法观测到某些快极化过程如电子位移极化、原子位移极化和部分偶极子极化的松弛过程, 但这些极化

对介电常数有贡献. 另外, 高温低频下, 环氧树脂中电子和离子的迁移会形成电导. 环氧树脂的相对复介电常数  $\epsilon_r^*(\omega)$  可以用 Havriliak-Negami 公式来表示:

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_{r\infty} + \frac{\Delta\epsilon_\alpha}{[1 + (i\omega\tau_\alpha)^{\beta_\alpha}]^{\gamma_\alpha}} + \frac{\Delta\epsilon_\delta}{[1 + (i\omega\tau_\delta)^{\beta_\delta}]^{\gamma_\delta}} + \frac{\sigma_{dc}}{i\epsilon_0\omega}, \quad (1)$$

其中,  $\epsilon_{r\infty}$  为光频下的相对介电常数,  $\Delta\epsilon_\alpha$  和  $\tau_\alpha$  分别为松弛过程  $\alpha$  的介电松弛强度和松弛时间常数,  $\beta_\alpha$  和  $\gamma_\alpha$  表示松弛时间分散程度的两个指数,  $\Delta\epsilon_\delta$  和  $\tau_\delta$  分别为松弛过程  $\delta$  的介电松弛强度和松弛时间常数,  $\beta_\delta$  和  $\gamma_\delta$  表示松弛时间分散程度的两个指数.

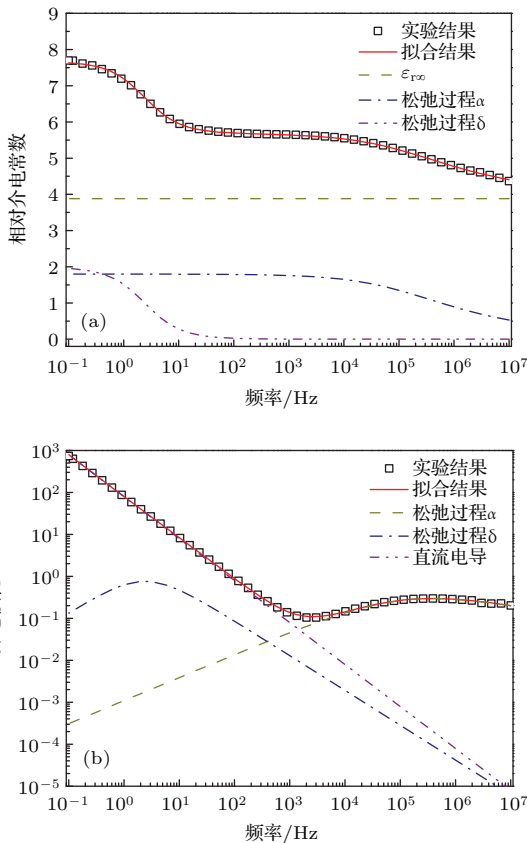


图3 (网刊彩色) 环氧树脂在 180 °C 下复介电常数的实验结果与拟合结果 (a) 实部; (b) 虚部

Fig. 3. (color online) Experimental and calculated complex permittivity of epoxy resin as a function of frequency at 180 °C: (a) Real part; (b) imaginary part.

图2中的实线是对玻璃化转变温度以上测量数据的拟合结果, 拟合过程采用了(1)式. 从图2的拟合结果可以看出, 在玻璃化转变温度以上, 相对介电常数和介电损耗的拟合结果与实验数据符合较好. 图3给出了180 °C下环氧树脂相对介电常数

实部和虚部的实验结果与拟合结果. 拟合结果表明松弛过程  $\alpha$  服从 Havriliak-Negami 公式 (指数  $\beta_\alpha$  和  $\gamma_\alpha$  分别等于 0.55 和 0.45), 而松弛过程  $\delta$  服从柯尔-柯尔公式 (指数  $\beta_\delta$  和  $\gamma_\delta$  分别等于 0.83 和 1).

图4给出了(1)式减去直流电导率后在 120—180 °C 范围内环氧树脂的柯尔-柯尔图. 温度为 120 °C 时, 在  $10^{-1}$ — $10^7$  Hz 频率范围内, 只能观测到松弛过程  $\alpha$ . 当温度大于等于 140 °C, 在  $10^{-1}$ — $10^7$  Hz 频率范围内, 能同时观察到  $\alpha$  和  $\delta$  两个松弛过程.

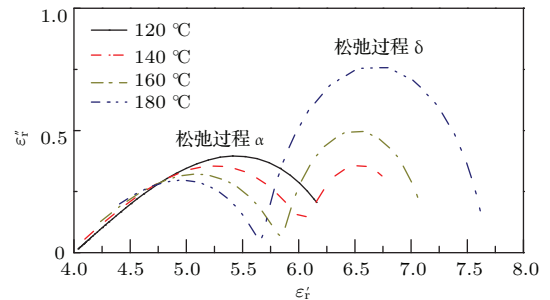


图4 (网刊彩色) 环氧树脂在不同温度下不含直流电导的柯尔-柯尔图

Fig. 4. (color online) Cole-Cole plots at various temperatures excluding direct current (DC) conductivity.

## 4 讨论

### 4.1 高温分子链运动特性

一般非极性材料的介电松弛强度与温度无关, 而极性材料的介电松弛强度在温度高于玻璃化转变温度时, 会随温度增加而减小. 图5给出了松弛过程  $\alpha$  的介电松弛强度与温度倒数的关系,  $\Delta\epsilon_\alpha$  与温度的倒数成正比, 可表示为<sup>[8,10]</sup>

$$\Delta\epsilon_\alpha(T) = A/T, \quad (2)$$

其中  $A$  为一个常数.

环氧树脂介电松弛强度与温度的倒数成正比表明松弛过程  $\alpha$  是由偶极子转向极化造成的<sup>[8,10,19]</sup>. 当温度小于玻璃化转变温度时, 聚合物材料处于玻璃态, 材料内部的自由体积很小, 分子链段不容易运动. 当温度大于玻璃化转变温度时, 聚合物材料内部的自由体积随着温度的升高逐渐增大, 分子链变得容易运动, 在介电谱上会出现松弛过程. 环氧树脂的松弛过程  $\alpha$  出现在玻璃化转变温度以上, 且介电松弛强度随温度的升高而减小, 表明环氧树脂的分子链段存在固有偶极矩. 当材料内部的空间足够大时, 具有固有偶极矩的极性分子

链段沿外施电场方向排列, 出现介电松弛现象. 由于极性分子沿外电场方向的转动需要克服本身的惯性和旋转阻力, 聚合物内会产生介电损耗.

环氧树脂高温下分子链段的松弛服从 Havriliak-Negami 公式<sup>[20]</sup>. Havriliak-Negami 松弛过程的松弛时间分布可以表示为<sup>[20]</sup>

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau/\tau_\alpha)^{\beta\gamma} \sin(\gamma\theta)}{[(\tau/\tau_\alpha)^{2\beta} + 2(\tau/\tau_\alpha)^\beta \cos(\beta\pi) + 1]^{\gamma/2}}, \quad (3)$$

$$\theta = \arctan \left| \frac{\sin(\gamma\pi)}{(\tau/\tau_\alpha)^\beta + \cos(\beta\pi)} \right|, \quad (4)$$

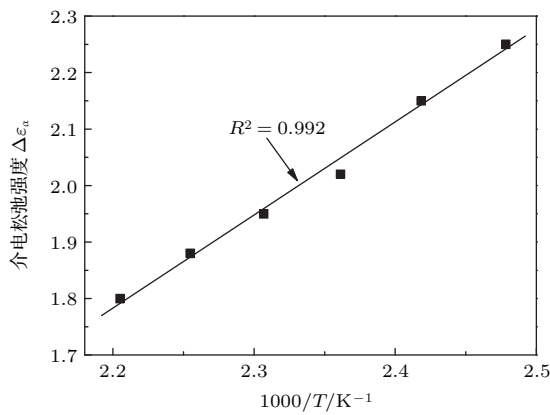


图5 环氧树脂介电松弛强度随温度倒数的变化关系, 其中, 符号表示实验结果, 实线表示(2)式的计算结果

Fig. 5. Dielectric relaxation strength of epoxy resin as a function of reciprocal temperature. Symbol and solid line present experimental and calculated results, respectively.

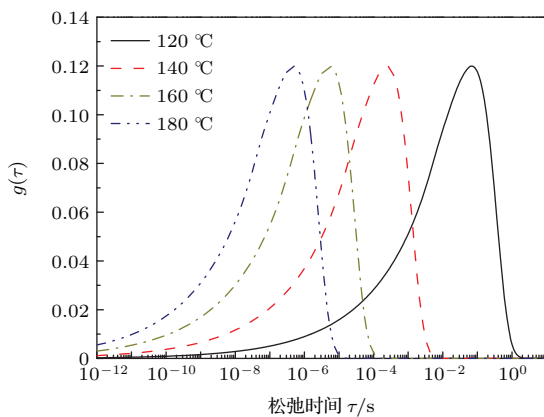


图6 (网刊彩色) 环氧树脂在高温下分子链段的松弛时间分布

Fig. 6. (color online) Relaxation time distributions of segmental chains in epoxy resin at high temperatures.

其中,  $g(\tau)$  为松弛时间分布函数,  $\tau$  为分子链运动的松弛时间,  $\theta$  为与松弛时间相关的一个角度.

由(3)和(4)式可以计算得到玻璃化温度以上各个温度下环氧树脂分子链段的松弛时间分布, 如图6所示. 环氧树脂内部存在不同尺寸的分子链段, 不同尺寸的分子链段的松弛时间常数不一样. 一般, 尺寸较小的分子链段的松弛时间短, 尺寸较长的分子链段的松弛时间长. 因此, 环氧树脂存在一个较宽的松弛时间分布. 随着温度的升高, 各尺寸的分子链段都更容易运动, 其松弛时间均会随着温度的升高而减小.

## 4.2 玻璃化转变特性

图7给出了松弛过程 $\alpha$ 的松弛峰频率和直流电导率随温度倒数的变化. 实验结果表明松弛峰频率和直流电导率与温度的关系不满足 Arrhenius 公式. 图7中的曲线表明松弛峰频率和直流电导率与温度的关系可能服从 Vogel-Tammann-Fulcher (VFT) 公式<sup>[21]</sup>, 下面采用 VFT 公式对实验结果进行分析. 松弛峰频率和直流电导率 VFT 公式分别为<sup>[21]</sup>

$$f_\alpha(T) = f_{\alpha 0} \exp\left(-\frac{D_\alpha T_{\alpha 0}}{T - T_{\alpha 0}}\right), \quad (5)$$

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_{dc 0} \exp\left(-\frac{D_\sigma T_{\sigma 0}}{T - T_{\sigma 0}}\right), \quad (6)$$

其中,  $f_{\alpha 0}$  和  $\sigma_{dc 0}$  分别为温度趋向于无穷大时的松弛峰频率和直流电导率,  $D_\alpha$  和  $D_\sigma$  分别为松弛过程 $\alpha$  和直流电导的强度系数,  $T_{\alpha 0}$  和  $T_{\sigma 0}$  分别为松弛过程 $\alpha$  和直流电导的 Vogel 温度.

图8给出了分子链松弛峰频率和直流电导率随  $T_0/(T - T_0)$  的变化, 拟合曲线与实验结果符合得很好. 拟合参数分别为  $f_{\alpha 0} = 4.99 \times 10^{10}$  Hz,  $D_\alpha = 5.23$ ,  $T_{\alpha 0} = 325$  K,  $\sigma_{dc 0} = 9.39 \times 10^{-6}$  S/m,  $D_\sigma = 3.04$  和  $T_{\sigma 0} = 325$  K. Vogel 温度一般与玻璃化转变温度相差大约 50 K<sup>[22,23]</sup>. 由 Vogel 温度可以估算环氧树脂的玻璃化转变温度约为 375 K (102 °C). 这个结果与采用 DSC 测试得到的玻璃化转变温度是一致的. 表明玻璃化转变温度以上环氧树脂的自由体积增大, 分子链段有足够的空间来响应外电场, 产生分子链松弛极化. 也表明玻璃化转变温度以上, 载流子有足够的能量在材料中迁移形成电导.

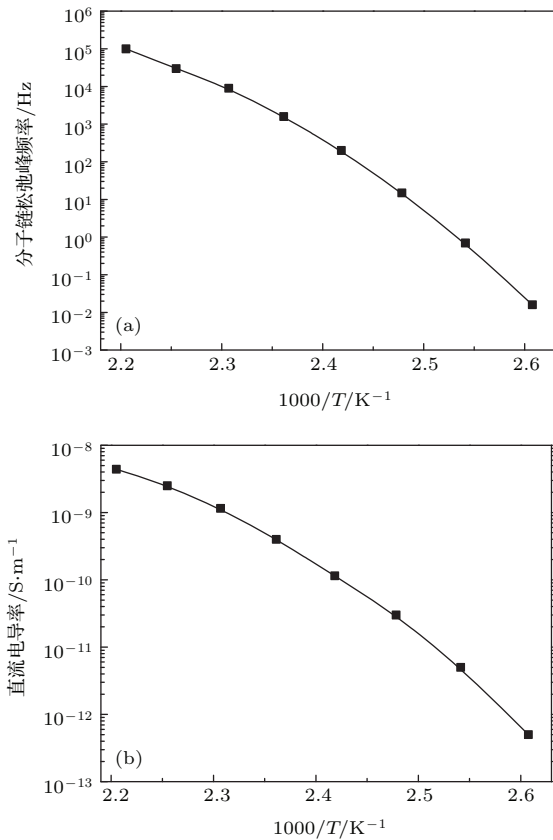


图7 (a) 分子链松弛峰频率和 (b) 直流电导率随温度倒数的变化

Fig. 7. (a) Peak frequency of segmental chains and (b) DC conductivity as a function of reciprocal temperature.

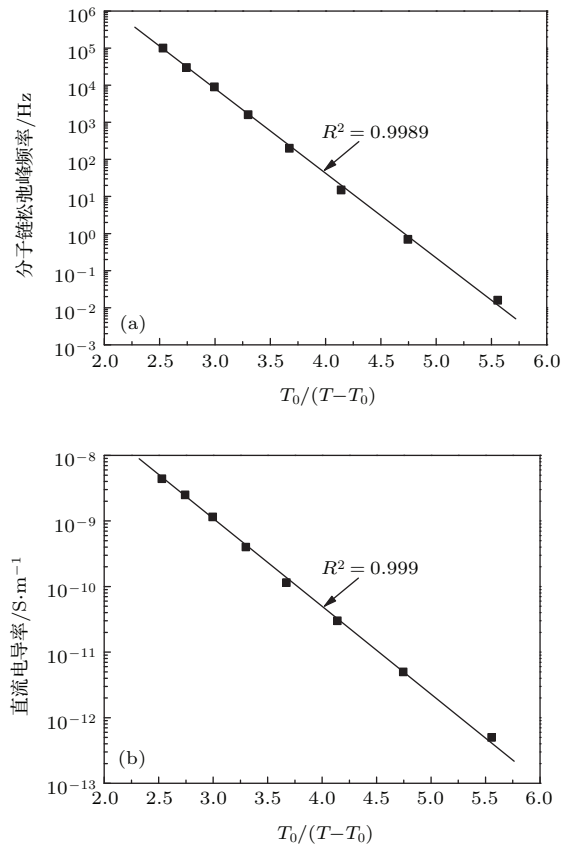


图8 (a) 分子链松弛峰频率和 (b) 直流电导率随  $T_0/(T - T_0)$  的变化

Fig. 8. (a) Peak frequency of segmental chains and (b) DC conductivity as a function of  $T_0/(T - T_0)$ .

## 5 结 论

采用 DSC 和宽频介电谱研究了环氧树脂的玻璃化转变和分子链松弛特性, 得到的主要结论如下.

1) 环氧树脂的玻璃化转变温度为  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , 在玻璃化转变温度以上, 环氧树脂在高频段出现松弛过程, 在低频段出现了直流电导过程. 高频下的松弛过程由分子链段在电场作用下的转向造成, 低频下的直流电导由载流子在材料中的迁移造成.

2) 计算得到了分子链松弛在不同温度下的松弛时间分布. 环氧树脂存在一个较宽的松弛时间分布, 且各尺寸分子链段的松弛时间均会随着温度的升高而减小.

3) 分子链松弛峰频率和直流电导随温度的变化关系不服从 Arrhenius 公式, 而服从 VFT 公式. 采用 VFT 公式拟合实验结果, 得到了分子链松弛峰频率和直流电导随温度变化关系的 Vogel 温度, 大约为  $52\text{ }^\circ\text{C}$ . 用 Vogel 温度计算得到的玻璃化转变温度约为  $102\text{ }^\circ\text{C}$ , 与 DSC 测试得到的结果一致.

感谢大木義路教授在理论分析中提供的建议.

## 参考文献

- [1] Liu Y Q, An Z L, Cang J, Zhang Y W, Zheng F H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 158201 (in Chinese) [刘亚强, 安振连, 仓俊, 张冶文, 郑飞虎 2012 物理学报 **61** 158201]
- [2] Wang X F 2009 *Fundamentals of Electrical Engineering* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) p20 (in Chinese) [王锡凡 2009 电气工程基础 (西安: 西安交通大学出版社) 第 20 页]
- [3] Dang Z M, Wang H Y, Peng B, Lei Q Q 2006 *Proc. CSEE* **26** 100 (in Chinese) [党智敏, 王海燕, 彭勃, 雷清泉 2006 电机工程学报 **26** 100]
- [4] Huang X Y, Jiang P K, Jin T X, Ke Q Q 2007 *Prog. Chem.* **19** 1776 (in Chinese) [黄兴溢, 江平开, 金天雄, 柯清泉 2007 化学进展 **19** 1776]
- [5] De L A, Grandio L, Pesce A, Bettini P, Specogna R 2009 *Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **16** 77
- [6] Tenbohlen S, Schrocher G 2000 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **7** 241
- [7] Jun X, Chalmers I D 1997 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 1055
- [8] Jin W F 1997 *Dielectric Physics* (Beijing: China Machine Press) p90 (in Chinese) [金维芳 1997 电介质物理学 (北京: 机械工业出版社) 第 90 页]
- [9] Kremer F, Schönhal A 2003 *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Berlin: Springer) p385

- [10] Kao K C 2004 *Dielectric Phenomena in Solids* (San Diego: Elsevier Academic Press) p41
- [11] Lowell J 1990 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23** 205
- [12] Min D M, Li S T, Ohki Y 2015 *IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials* Sydney, Australia, July 19–22 2015 p368
- [13] Xu J, Li J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1930 (in Chinese) [徐敬, 李杰 1999 物理学报 **48** 1930]
- [14] Ning C F, He C Q, Zhang M, Hu C P, Wang B, Wang S J 2001 *Acta Polym. Sin.* **1** 299 (in Chinese) [宁超峰, 何春清, 张明, 胡春圃, 王波, 王少阶 2001 高分子学报 **1** 299]
- [15] Wei L, Zhou L L, Lu G H, Zhang W, Zhang W Z, Zhang S, Feng Y H, Zhou H W, Zhang J L, Huang Y N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 017701 (in Chinese) [卫来, 周兰兰, 鹿桂花, 张文, 张武智, 张尚, 冯永红, 周恒为, 张晋鲁, 黄以能 2012 物理学报 **61** 017701]
- [16] Badawia A, Al-Hosiny N 2015 *Chin. Phys. B* **24** 105101
- [17] Li S T, Yin G L, Bai S N, Li J Y 2011 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **18** 1535
- [18] Min D M, Li S T, Hirai N, Ohki Y 2015 *Proceedings of the 46th Symposium on Electrical and Electronic Insulating Materials and Applications in Systems* Kyushu, Japan, September 4–6, 2015 p39
- [19] He M J, Chen W X, Dong X X 1990 *Polymer Physics* (Shanghai: Fudan University Press) p224 (in Chinese) [何曼君, 陈维孝, 董西侠 1990 高分子物理 (上海: 复旦大学出版社) 第224]
- [20] Alvarez F, Alegría A, Colmenero J 1991 *Phys. Rev. B* **44** 7306
- [21] Angell C A 1997 *Polymer* **38** 6261
- [22] Dudowicz J, Freed K F, Douglas J F 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 21285
- [23] Schönhalz A, Kremer F, Hofmann A, Fischer E W, Schlosser E 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3459

# Molecular relaxation and glass transition properties of epoxy resin at high temperature\*

Lin Sheng-Jun<sup>1)2)</sup> Huang Yin<sup>2)</sup> Xie Dong-Ri<sup>2)</sup> Min Dao-Min<sup>2)†</sup> Wang Wei-Wang<sup>2)</sup>  
Yang Liu-Qing<sup>2)</sup> Li Sheng-Tao<sup>2)</sup>

1) (*High Voltage Switchgear Insulating Materials Laboratory of State Grid, Pingao Group Co. LTD.,  
Pingdingshan 467001, China*)

2) (*State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)  
( Received 13 November 2015; revised manuscript received 13 January 2016 )

## Abstract

Epoxy resin is widely used as a polymeric insulating material in power equipment, such as gas-insulated switchgear and gas-insulated lines. The motions of molecular chains or segmental chains in a polymeric insulating material can affect the material properties, such as dielectric relaxation, charge transport, breakdown, and glass transition temperature. Molecular or segmental chains may form dipoles, and their motions can contribute to dielectric relaxation properties. Molecular or segmental chains with different scales have different relaxation time constants. Their motions affect dielectric relaxation processes in different frequency ranges. The motions of molecular or segmental chains are also affected by temperature, since the magnitudes of motions are restricted by free volume in a polymeric insulating material. However, the effects of motions of molecular or segmental chains in epoxy resin on electrical properties have not been very clear to date. Therefore, it is important to investigate the relations between the motion of molecular or segmental chains and dielectric relaxation properties, the temperature and molecular scale dependence of the motions, and their effects on charge transport of epoxy resin.

In this paper, the properties of dielectric relaxation and glass transition of epoxy resin are measured. Before the experimental tests, samples of pure epoxy resin are prepared by using epoxy raw materials supplied by Pinggao Group, and the curing temperature is 130 °C. The glass transition temperature is around 105 °C measured by a differential scanning calorimetry (DSC). As for the dielectric relaxation measurement with Novocontrol broadband dielectric relaxation spectroscopy, the sample is processed into a disk with a diameter of 50 mm and a thickness of 1 mm. The measurement temperature and frequency are in ranges of 100–180 °C and  $10^{-1}$ – $10^7$  Hz, respectively. The results reveal that there are two relaxation processes at high temperature. In addition, above glass transition temperature, a relaxation peak occurs at high frequencies due to the motions of molecular chains or segmental chains, and a direct current (DC) conductivity resulting from the migration of charge carriers appears at low frequencies. Besides, molecular chains with different scales have different relaxation times. It is found that epoxy resin has a very broad distribution of relaxation times. The distributions of relaxation times at various temperatures are calculated. The results show that the temperature dependence of molecular relaxation and DC conductivity satisfy Vogel-Tammann-Fulcher equation. Through fitting the experimental results, the Vogel temperatures and strength parameters of molecular relaxation and DC conductivity are obtained. From the Vogel temperatures, the glass transition temperature is estimated to be 102 °C, which is consistent with the DSC result. It means that free volume in epoxy resin increases with the increase of temperature, which facilitates the motions of molecular chains and the migration of charge carriers.

**Keywords:** epoxy resin, dielectric spectrum, glass transition, relaxation properties

**PACS:** 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.84.Jd, 83.80.-k

**DOI:** 10.7498/aps.65.077701

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB251003), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2014M552449), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. xjj2014022), and the Program for New Teacher of Xi'an Jiaotong University, China (Grant No. DWSQc13000008).

† Corresponding author. E-mail: [forrestmin@xjtu.edu.cn](mailto:forrestmin@xjtu.edu.cn)