

专题: 纳米电介质电-热特性

# 限域相变对热致变色环氧绝缘材料介电松弛特性的影响<sup>\*</sup>

高建 李建英<sup>†</sup>

(西安交通大学, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2023 年 2 月 21 日收到; 2023 年 3 月 15 日收到修改稿)

本文研究了热致变色微胶囊环氧绝缘材料的介电松弛特性及机理. 结果表明, 热致变色微胶囊环氧绝缘材料表现出非单调介电松弛特性, 即在 58—66 °C 温度范围内, 介电松弛时间随温度升高而逐渐延长, 无法通过传统的 Arrhenius 或 Vogel-Fulcher-Tammann 方程进行描述. 分析认为, 该非单调介电松弛特性主要源于微胶囊内限域相变引发的自由体积变化. 随着温度的升高, 微胶囊有限空间内发生固-液相变, 使得微胶囊内的自由体积逐渐减小, 限制了偶极子随外电场的定向过程, 导致介电松弛时间逐渐延长. 采用限域介电松弛模型拟合了热致变色环氧试样的非单调介电松弛特性, 并得到了介电松弛活化能. 不同微胶囊含量的热致变色试样的介电松弛活化能均处于相同的数量级, 表明其非单调介电松弛过程均发生于热致变色微胶囊内, 验证了限域相变对非单调介电松弛特性的作用.

**关键词:** 热致变色, 限域相变, 介电松弛, 自由体积**PACS:** 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.84.Lf**DOI:** 10.7498/aps.72.20230253

## 1 引言

热致变色复合绝缘材料能够将自身的温度变化转变为颜色变化, 实现电力设备的过热自诊断, 运维人员通过肉眼观察便可立即掌握电力设备绝缘的发热情况, 并及时排查电力设备中的异常, 对于提升电力设备的运行寿命以及智能化水平具有重要的意义<sup>[1,2]</sup>. 电力设备的长期运行经验表明, 绝缘材料的介电性能是保证设备安全稳定运行的关键, 而绝缘材料在电力设备运行过程中会长期承受电、热应力的耦合作用, 导致绝缘材料的介电性能不可避免地产生劣化甚至击穿故障<sup>[3-5]</sup>. 研究表明, 绝缘材料的介电松弛特性是影响其介电性能的重要因素<sup>[6-9]</sup>, 因此深入分析热致变色复合绝缘材料的介电松弛温度特性, 对于提升其介电性能并发展

高性能智能绝缘材料具有重要的理论意义与应用价值.

国内外学者针对复合绝缘材料介电松弛特性与介电性能的关联方面进行了大量研究工作. Tian 和 Ohki<sup>[7]</sup> 研究了环氧树脂/TiO<sub>2</sub> 纳米复合电介质的击穿机理, 发现添加少量的纳米粒子能够抑制环氧分子链段的运动, 提升其直流击穿场强. 高铭泽和张沛红<sup>[10]</sup> 研究了 SiO<sub>2</sub>/环氧树脂纳米复合材料的介电性能, 纳米粒子与环氧树脂基体之间会形成界面区, 界面区内环氧树脂分子链段的有序性将显著影响材料的陷阱特性, 从而影响其击穿与耐电晕性能. Lian 等<sup>[11]</sup> 采用太赫兹技术研究了环氧树脂/Al(OH)<sub>3</sub> 的介电松弛机理, 将环氧基体的分子松弛过程按频率区间从高到低分为 4 类, 分别为太赫兹频段的  $\gamma$  过程、低频段的  $\alpha$  过程、Johari-Goldstein- $\beta$  过程以及快速  $\beta$  过程. 值得注意的是, 目前有关

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 51937008, 52107028) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: lijy@xjtu.edu.cn

微纳复合绝缘材料的研究很少考虑填料自身结构变化在介电松弛过程中的影响. 而对于热致变色材料而言, 其结构将随温度发生变化, 包括相态、晶型、立体结构等<sup>[12]</sup>, 是产生热致变色特性的基础. 然而, 热致变色材料的结构变化对复合绝缘介电松弛特性的影响目前尚不明确, 需开展深入研究.

本文选取了茚烷类热致变色微胶囊作为填料, 制备了热致变色环氧复合绝缘材料. 在热致变色过程中, 微胶囊的有限空间内会发生相态变化, 即限域相变. 通过宽频介电谱以及差示扫描量热测试发现, 微胶囊的限域相变会导致热致变色环氧绝缘材料产生非单调介电松弛温度特性, 不同于传统的 Arrhenius 方程和 Vogel-Fulcher-Tammann 方程所描述的单调松弛规律. 本文深入分析了热致变色环氧绝缘材料中的限域相变过程对非单调介电松弛特性的机理, 为加深热致变色复合绝缘材料介电特性的理解提供了理论依据.

## 2 试样制备与实验

### 2.1 试样制备

热致变色环氧绝缘材料以双酚 A 环氧树脂为基体, 以甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MTHPA) 为固化剂, 2, 4, 6-三 (二甲氨基甲基) 苯酚 (DMP-30) 为促进剂, 环氧树脂、固化剂和促进剂的质量比约为 100:80:1. 热致变色材料为茚烷类热致变色微胶囊, 平均粒径约为 0.8  $\mu\text{m}$ , 热致变色临界温度约为 65  $^{\circ}\text{C}$ . 热致变色微胶囊的囊壁为密胺树脂, 芯材由显色剂、发色剂与溶剂组成, 分别为茚烷、脂肪酸、以及长链烷醇, 其物质的量比约为 1:2:7.

试样制备前, 将热致变色微胶囊置于 80  $^{\circ}\text{C}$  下真空干燥 12 h. 将热致变色微胶囊添加至环氧树

脂混合物中, 并在高速离心机下充分混合. 混合完毕后, 将得到的热致变色微胶囊-环氧树脂混合物倒入不锈钢模具并置于烘箱中, 固化过程为: 80  $^{\circ}\text{C}$  下 2 h, 105  $^{\circ}\text{C}$  下 2 h, 最后 120  $^{\circ}\text{C}$  下 4 h. 热致变色微胶囊的添加量分别为 0.2, 0.5 和 1 phr, 其中 phr 表示每 100 份环氧树脂基体中 (按质量计) 微胶囊的添加份数. 试样厚度约为 0.2 mm.

### 2.2 介电性能测试

测试前将试样置于 80  $^{\circ}\text{C}$  下烘干 24 h 以除去试样中的水分, 并在试样表面喷镀直径 30 mm 的金电极. 采用 Novocontrol 宽频介电温谱仪对试样的介电响应特性进行测试, 测试频率范围为  $10^{-1}$ — $10^6$  Hz, 以涵盖环氧树脂的主要介电松弛频率范围<sup>[11]</sup>, 测试温度范围为 30—90  $^{\circ}\text{C}$ , 以涵盖整个热致变色温度区间.

## 3 实验结果与分析

图 1 给出了微胶囊含量为 0.5 phr 试样的热致变色特性. 正常状态下试样表现出红色, 随着温度的升高, 试样的颜色逐渐变淡, 在到达临界变色温度 65  $^{\circ}\text{C}$  后基本不变, 热致变色的响应时间不超过 30 s. 当温度降低后, 试样颜色又可恢复为红色, 表明试样的热致变色过程具有可逆性.

试样的颜色能够随温度自发变化主要取决于微胶囊内溶剂的相变. 当微胶囊内溶剂呈固态时, 显色剂与发色剂在固态溶剂环境下会引发分子间电荷转移, 引发茚烷显色剂分子结构的变化, 导致颜色的产生<sup>[13]</sup>. 当温度升高至溶剂的熔点后, 溶剂会由固态转变为液态, 溶解显色剂与发色剂, 破坏显色剂与发色剂分子间的电荷转移, 导致颜色消

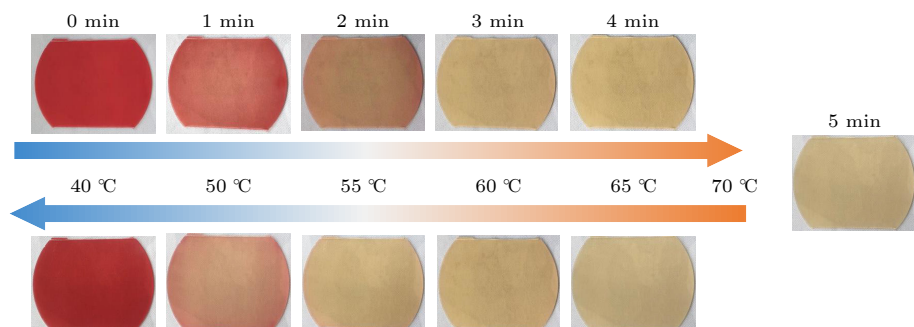


图 1 试样的热致变色特性

Fig. 1. Thermochromic characteristics of specimens.

失<sup>[14]</sup>. 图 2 给出了热致变色微胶囊的差示扫描量热 (DSC) 测试结果, 在升温过程中 DSC 曲线在 48—66 °C 之间存在吸热峰, 对应于热致变色微胶囊内部的固-液相变过程, 与试样发生热致变色的温度区间相一致. 此外, 该吸热峰表现出两个峰值, 对应于热致变色微胶囊内长链烷醇溶剂在相变过程的多态性<sup>[15]</sup>.

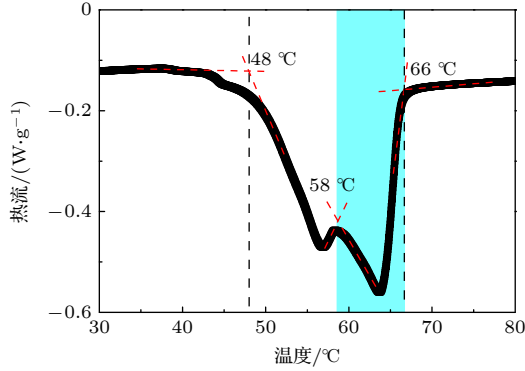


图 2 热致变色过程中微胶囊内固-液相变的 DSC 结果.  
Fig. 2. DSC result of the solid-liquid phase transition in microcapsules during thermochromism.

图 3 给出了不同试样的介电松弛特性. 纯环氧试样的介电常数虚部在 30—90 °C 温度范围内未表现出明显的松弛峰. 这是由于测试温度范围低于

环氧树脂的玻璃化转变温度, 环氧树脂基体的分子链段活动性较低<sup>[6,7]</sup>, 导环氧基体在该温度与频率范围内未表现出明显的介电松弛过程. 而当环氧基体中添加了热致变色微胶囊后, 介电常数虚部会表现出明显的介电松弛峰, 且随着微胶囊含量的增大, 松弛峰的强度逐渐增大, 表明该介电松弛过程与热致变色微胶囊有关.

从图 3 的结果可以进一步得到热致变色环氧试样的介电松弛时间随温度的变化, 如图 4 所示. 结果表明, 微胶囊含量的增大并不会导致试样的介电松弛时间发生明显变化, 并且不同试样的介电松弛时间温度特性均呈现为相似的“马鞍形”特征, 在 58—66 °C 范围内, 介电松弛时间随温度的升高逐渐延长, 表现出非单调的介电松弛温度特性.

## 4 结果与讨论

聚合物绝缘材料的介电松弛温度特性一般可以通过 Arrhenius 方程 (1) 或 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 方程 (2) 来描述:

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{E_a}{kT}, \quad (1)$$

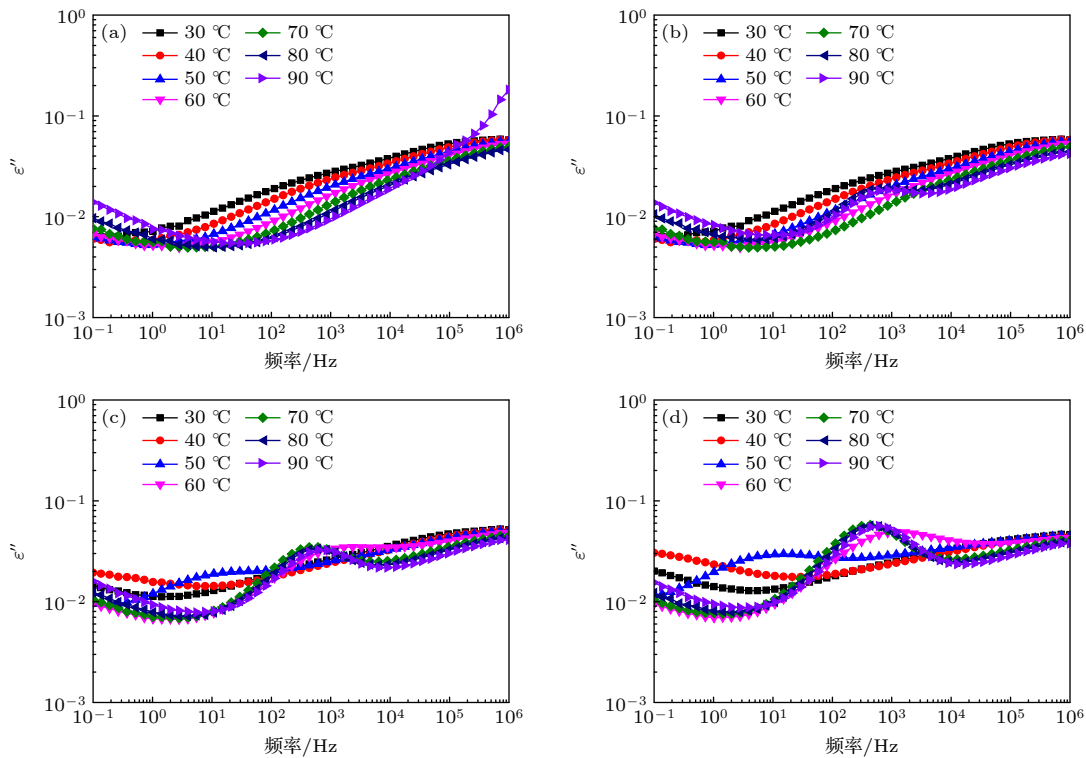


图 3 不同试样的介电松弛特性 (a) 0 phr; (b) 0.2 phr; (c) 0.5 phr; (d) 1.0 phr

Fig. 3. Dielectric relaxation characteristics of different specimens: (a) 0 phr; (b) 0.2 phr; (c) 0.5 phr; (d) 1.0 phr.

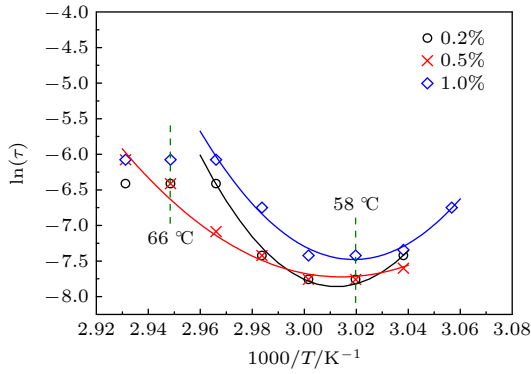


图 4 不同热致变色环氧试样的非单调介电松弛时间温度特性及拟合结果

Fig. 4. Nonmonotonic temperature dependences of dielectric relaxation times of different thermochromic epoxy specimens and the fitting results.

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{DT_0}{T - T_0}, \quad (2)$$

其中,  $\tau$  为介电松弛时间,  $E_a$  为介电松弛活化能,  $D$  为介电松弛过程的强度系数,  $T_0$  为介电松弛过程的 Vogel 温度,  $k$  为 Boltzmann 常数. Arrhenius 方程反映了介电松弛时间随温度的线性变化规律, 能够描述绝大多数聚合物绝缘材料的介电松弛时间温度特性. 而 VFT 方程则反映了松弛时间随温度的非线性变化规律, 比如在玻璃化转变温度附近环氧树脂分子链段的介电松弛过程. 然而, Arrhenius 方程与 VFT 方程均表明介电松弛时间将随温度的升高而单调缩短, 无法描述本文热致变色环氧绝缘材料中的非单调介电松弛温度特性.

偶极子完成介电松弛过程需要达到两个条件<sup>[16]</sup>. 首先, 偶极子需要具有足够的能量克服相邻平衡态之间的势垒, 体现为 Arrhenius 方程中的活化能. 其次, 偶极子周围需要有足够的自由体积以完成其转向过程. 由于热膨胀效应, 通常材料内部的自由体积会随着温度的升高而逐渐增大, 有利于偶极子的介电松弛过程, 导致偶极子的松弛时间随温度呈非线性变化, 表现为 VFT 方程所描述的规律.

然而, 当偶极子处于受限空间体系内时, 温度的升高会导致体系内的自由体积显著降低, 限制偶极子随外电场的定向运动, 阻碍其介电松弛过程, 表现为介电松弛时间随温度的升高而延长, 形成非单调介电松弛温度特性.

国内外研究人员曾发现多种材料在受限空间体系内也均会表现出类似的非单调介电松弛现象<sup>[17,18]</sup>, 如水<sup>[19]</sup>、铁电晶体<sup>[20]</sup>等, 并基于自由体积效应, 提

出了限域介电松弛模型<sup>[16,18]</sup>:

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{E_a}{kT} + C \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right), \quad (3)$$

其中,  $E_a$  为偶极子完成松弛过程所需克服的势垒;  $E_b$  为产生偶极子可运动空间所需的能量; 常数  $C = v_0 n_0 / V$ ,  $v_0$  为偶极子所占据的体积,  $n_0$  为体系内偶极子的数量,  $V$  为体系内的总体积. 当体系内偶极子所占据的总体积与体系内的总体积相当时, 即  $V \approx v_0 n_0$ , 体系内的自由体积变化将显著影响偶极子的介电松弛过程, 由于受限体系内的总体积不变, 因此温度升高时将导致体系内的自由体积减小, 限制了偶极子的运动过程, 使得松弛时间随温度的升高而延长, 形成方程 (3) 所描述的非单调特性. 而当体系内的总体积足够大时, 即  $V \gg v_0 n_0$ , 体系内的介电松弛过程将基本不受自由体积变化的影响, 此时方程 (3) 中的指数项将可以忽略, 并退化为 Arrhenius 方程.

采用方程 (3) 对不同试样的松弛时间温度特性进行拟合, 结果如图 4 所示, 拟合参数在表 1 列出. 可以看出, 方程 (3) 能够很好地描述热致变色环氧试样的非单调介电松弛特性. 同时, 将图 4 与图 2 的 DSC 结果相对比可以发现, 热致变色环氧试样的介电松弛时间随温度升高而延长的温度范围与 DSC 曲线中第 2 个吸热峰的温度区间基本一致, 均为 58—66 °C. 由于微胶囊的尺寸不会随温度发生变化, 其内部属于受限空间体系, 因此热致变色环氧试样的非单调介电松弛温度特性, 可能与微胶囊内限域相变过程中的自由体积变化存在关联.

表 1 介电松弛时间温度特性的拟合参数

Table 1. Fitting parameters of temperature dependences of dielectric relaxation times.

微胶囊含量/phr	$E_a/\text{eV}$	$E_b/\text{eV}$	$C$
0.2	154.39	0.064	22570
0.5	119.28	0.044	9933
1.0	139.90	0.054	17250

从表 1 可以看出, 不同微胶囊含量下热致变色环氧试样中的介电松弛活化能  $E_a$  和  $E_b$  均处于相同数量级, 并且常数  $C$  均远大于 1, 表明该介电松弛过程均发生于热致变色微胶囊内, 验证了该非单调介电松弛温度特性源于微胶囊内限域相变过程中的自由体积变化. 在固液相变过程中, 微胶囊内



的分子间距离以及分子活动性逐渐增加, 导致微胶囊内芯材分子的介电松弛过程所需要的空间增加, 而由于微胶囊内的总空间有限, 限制了芯材分子随外加电场的定向过程, 导致其介电松弛时间随温度的升高而延长. 由于不同热致变色试样内微胶囊的尺寸范围基本一致, 因此不同试样的介电松弛时间相差不大, 而不同试样的介电松弛活化能  $E_a$  和  $E_b$  的差异可能源于微胶囊粒径的不均匀性.

## 5 结 论

采用 DSC 和宽带介电谱研究了苋烷类热致变色微胶囊环氧树脂绝缘材料的介电松弛温度特性, 主要结论如下.

1) 在热致变色过程中, 微胶囊的有限空间内会发生固液相变, 即限域相变, 温度范围在 48—66 °C 之间. 热致变色环氧绝缘材料表现出非单调介电松弛温度特性, 在 58—66 °C 之间介电松弛时间会随着温度的升高逐渐延长, 不满足 Arrhenius 方程或 VFT 方程.

2) 非单调介电松弛温度特性主要源于微胶囊内的限域相变. 随着温度的升高, 微胶囊有限空间内的自由体积逐渐减小, 限制了体系内偶极子随外加电场的定向过程, 导致介电松弛时间逐渐延长.

3) 采用限域介电松弛模型拟合了热致变色环氧试样的非单调介电松弛特性, 并得到了介电松弛活化能. 不同微胶囊含量的热致变色试样的介电松弛活化能均处于相同的数量级, 表明其非单调介电松弛过程均发生于热致变色微胶囊内, 验证了限域相变在非单调介电松弛特性的作用.

## 参考文献

- [1] Sheng G H, Qian Y, Luo L G, Song H, Liu Y D, Jiang X C 2021 *High Volt. Eng.* **47** 3072 (in Chinese) [盛戈皞, 钱勇, 罗林根, 宋辉, 刘亚东, 江秀臣 2021 高电压技术 **47** 3072]
- [2] Huang X, Han L, Yang X, Huang Z, Hu J, Li Q, He J 2022 *iEnergy* **1** 19
- [3] Li S T, Yu S H, Feng Y 2016 *High Volt.* **1** 122
- [4] Zhang Y, Li S T, Gao J, Wang S, Wu K N, Li J Y 2020 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **27** 1795
- [5] Gao J, Yan Z M, Li J Y, Ren Z G, Guo W, Pan Z H 2022 *J. Xi'an Jiaotong Univ.* **56** 155 (in Chinese) [高建, 严智民, 李建英, 任志刚, 郭卫, 潘泽华 2022 西安交通大学学报 **56** 155]
- [6] Lin S J, Huang Y, Xie D R, Min D M, Wang W W, Yang L Q, Li S T 2016 *Acta. Phys. Sin.* **65** 077701 (in Chinese) [林生军, 黄印, 谢东日, 闵道敏, 王威望, 杨柳青, 李盛涛 2016 物理学报 **65** 077701]
- [7] Tian F Q, Ohki Y 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 045311
- [8] Cheng L, Liu W F, Liu H B, Li S T 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 445502
- [9] Li Z, Min D M, Niu H, Li S J, Zhang Y Y, Huang Y, Li S T 2021 *J. Appl. Phys.* **130** 065101
- [10] Gao M Z, Zhang P H 2016 *Acta. Phys. Sin.* **65** 247802 (in Chinese) [高铭泽, 张沛红 2016 物理学报 **65** 247802]
- [11] Lian Z, Min D M, Li S T, Han Y S 2019 *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **9** 383
- [12] Seeboth A, Lotzsch D, Ruhmann R and Muehling O 2014 *Chem. Rev.* **114** 3037
- [13] Gao J, Wu K N, Li J Y, Yin G L, Li S T 2023 *Smart Mater. Struct.* **32** 015019
- [14] Panák O, Držková M, Kaplanová M 2015 *Dyes Pigm.* **120** 279
- [15] Hajzeri M, Bašnec K, Bele M and Gunde M K 2015 *Dyes Pigm.* **113** 754
- [16] Ryabov Y E, Puzenko A, Feldman Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 014204
- [17] Frunza L, Schönhals A, Frunza S, Parvulescu V I, Cojocaru B, Carriazo D, Martín C, Rives V 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 5166
- [18] Feldman Y, Gusev Y A, Vasilyeva M A 2012 *Dielectric Relaxation Phenomena in Complex Systems* (Kazan: Kazan University) pp100–108
- [19] Ryabov Y, Gutina A, Arkhipov V, Feldman Y 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 1845
- [20] Bitton G, Feldman Y, Agranat A J 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **305** 362

## SPECIAL TOPIC—Electrical/thermal properties of nanodielectrics

**Influence of confined phase transition on dielectric relaxation characteristics of thermochromic epoxy insulating materials<sup>\*</sup>**Gao Jian    Li Jian-Ying<sup>†</sup>*(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)*

( Received 21 February 2023; revised manuscript received 15 March 2023 )

**Abstract**

The dielectric relaxation characteristic and mechanism of thermochromic microcapsule-epoxy insulating material are investigated. The results show that thermochromic microcapsule-epoxy insulating material exhibits non-monotonic dielectric relaxation characteristic, namely the dielectric relaxation time gradually increases with the temperature rising in a range of about 58–66 °C, which cannot be depicted by the conventional Arrhenius equation or Vogel-Fulcher-Tammann equation. It is proposed that the non-monotonic dielectric relaxation characteristic is derived from the free volume variation induced by the confined phase transition in microcapsule. With the increase of temperature, the solid-liquid phase transition occurs in the limited space of microcapsule, reducing the free volume inside the microcapsule, which could restrict the reorientation of dipole with the external electric field and lead to the increase of dielectric relaxation time. The non-monotonic dielectric relaxation characteristic of thermochromic epoxy specimen is fitted based on the confined dielectric relaxation model, obtaining the activation energy of dielectric relaxation. The relaxation activation energy values of thermochromic epoxy insulating materials with different microcapsule content are of the same order of magnitude, indicating that the non-monotonic dielectric relaxations occur inside the thermochromic microcapsule, verifying the role of confined phase transition in the non-monotonic dielectric relaxation characteristic.

**Keywords:** thermochromism, confined phase transition, dielectric relaxation, free volume**PACS:** 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.84.Lf**DOI:** 10.7498/aps.72.20230253

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51937008, 52107028).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [lijy@xjtu.edu.cn](mailto:lijy@xjtu.edu.cn)

## 限域相变对热致变色环氧绝缘材料介电松弛特性的影响

高建 李建英

## Influence of confined phase transition on dielectric relaxation characteristics of thermochromic epoxy insulating materials

Gao Jian Li Jian-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 107701 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230253

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230253>

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

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

Ca<sup>2+</sup>掺杂对SmFeO<sub>3</sub>的介电、铁磁特性及磁相变温度的影响

Effects of Ca<sup>2+</sup> doping on dielectric, ferromagnetic properties and magnetic phase transition of SmFeO<sub>3</sub> ceramics

物理学报. 2018, 67(6): 067501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172433>

VO<sub>2</sub>纳米粒子填充型聚合物薄膜电致相变特性

Voltage induced phase transition of polyethylene glycol composite film filled with VO<sub>2</sub> nanoparticles

物理学报. 2020, 69(24): 247201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200834>

介孔尺度及结构对混合硝酸盐热输运特性的影响

Influence of mesoporous size and structure on heat transport characteristics of mixed nitrate

物理学报. 2022, 71(3): 030503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211276>

纳米组装相变储热材料的热设计前沿

Thermal design frontiers of nano-assembled phase change materials for heat storage

物理学报. 2022, 71(1): 016501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211776>

二维介电光子晶体中的赝自旋态与拓扑相变

Pseudospin states and topological phase transitions in two-dimensional photonic crystals made of dielectric materials

物理学报. 2020, 69(9): 094206 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191962>

低维限域结构中水与物质的输运

Water and mass transport in low-dimensional confined structures

物理学报. 2019, 68(1): 018801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182131>