

三芳甲烷类电气设备可逆示温材料的制备与性能测试

胡 琴¹, 黄洪松¹, 赵法强², 邓莎莎³, 蒋兴良¹, 陈加文²

(1. 重庆大学电气工程学院输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400030;
2. 深圳供电局有限公司龙岗供电局, 深圳 518122; 3. 重庆电力交易中心有限公司, 重庆 400030)

摘 要: 电气设备长期运行易出现发热故障, 造成安全事故。为了更好地进行温度监测, 采用熔融法制备了由结晶紫内酯、双酚 A、萘组成的三芳甲烷类可逆变色材料, 通过分析不同配比(质量比)变色材料的变色性能来确定材料配比; 将变色材料微胶囊化以提高其在户外环境中使用的稳定性, 通过扫描电子显微镜(SEM)观测变色材料微胶囊微观形貌; 为便于现场应用, 基于变色材料微胶囊制备了示温涂料, 并分析其变色性能及沿面放电。结果表明: 变色材料的最佳配比为 1:2:50(结晶紫内酯:双酚 A:萘), 材料的颜色主要受结晶紫内酯影响, 材料的变色温度由萘的熔点决定, 微胶囊呈直径 20 μm 左右的球形, 示温涂料的变色温度范围为 79~81 $^{\circ}\text{C}$, 颜色由天蓝色变为白色, 单位长度沿面放电电压为 7.74~8.27 kV/cm, 高于一般环氧树脂及瓷绝缘材料, 各项性能满足带电设备示温要求。

关键词: 三芳甲烷; 可逆示温; 微胶囊; 电气设备; 沿面放电

Preparation and Performance Test of Triarylmethane Reversible Temperature-indicating Material for Electrical Equipment

HU Qin¹, HUANG Hongsong¹, ZHAO Faqiang², DENG Shasha³, JIANG Xingliang¹, CHEN Jiawen²

(1. State Key Laboratory of Transmission and Distribution Equipment and System Safety and New Technology, College of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Longgang Power Supply Company, Shenzhen Power Supply Bureau Co., Ltd., Shenzhen 518122, China;

3. Chongqing Electric Power Trading Center Co., Ltd., Chongqing 400030, China)

Abstract: Long-term operation of electrical equipment is prone to heating faults, resulting in safety accidents. In order to monitor the temperature better, we prepared a triarylmethane reversible thermochromic material by fusion method which is composed of crystalline violet lactone, bisphenol A, and naphthalene. Through analyzing its discoloration performance for different ratios(mass ratio), we determined the best formula ratio of thermochromic material. Then, the thermochromic material was fabricated into microencapsulate to improve its stability in outdoor environment. Based on the scanning electron microscope (SEM), the microstructure of thermochromic material microcapsulation was observed. Additionally, based on the microcapsulation of the thermochromic material, a temperature-indicating coating was prepared for engineering application. Moreover, the discoloration and surface discharge performance of the temperature-indicating coating was studied. The results show that the optimum ratio of the thermochromic material is 1:2:50 (crystal violet lactone: bisphenol A: naphthalene). The color of the thermochromic material is mainly affected by crystal violet lactone and the discolor temperature of the thermochromic material is determined by the melting point of naphthalene. The microcapsule is spherical with a diameter of around 20 μm . The discolor temperature range of temperature-indicating coating is from 79 $^{\circ}\text{C}$ to 81 $^{\circ}\text{C}$, and the color changes from sky blue to white. And the surface discharge voltage is 7.74~8.27 kV/cm, which is higher than that of the general epoxy resin and porcelain insulation materials. The properties of the coating can meet the temperature-indicating requirements of live electric equipment.

Key words: triarylmethane ; reversible temperature indicator; microcapsulation; electrical equipment; surface discharge

0 引言

电气设备发热故障影响其正常运行甚至减少设备的使用寿命^[1-4]。发热故障检测是设备巡检的重要组成部分^[5]，但现有电气设备发热检测方法均存在一定的不足之处。红外测温在光滑金属表面测量误差大^[6-7]；热电偶温度传感器测量结果受环境温度影响较大^[8]；光纤温度传感器存在光纤与传感接头的光耦合问题，系统较复杂^[9-10]。这些测量方式存在的问题^[11-12]极大地限制了电气设备温度测量范围及检测区域^[13]。热致变色材料作为一种新的测温方法，已应用于纺织、医疗等领域，其应用于电气设备发热故障检测，具有安装操作简单、成本低、直观明了、便于巡检的特点，对于结构复杂、测温面积大和温度分布不均匀的电气设备发热故障检测也同样适用，结合图像识别技术能实现远程实时监测，满足电气设备发热测量的要求。国内外已开发出适用于电气设备发热检测的不可逆示温材料，一次变色后即丧失功能。目前还未研究出与电气设备典型发热故障温度值相匹配的可逆示温材料。

现有变色材料变色机理大致分为晶格转变、结构或配位数改变、结晶水得失机理、PH 值变化机理、电子得失机理^[14]。目前对变色材料的研究集中在可逆变色方面，此类变色材料技术日本较为先进，国内在此方面的研究处于起步阶段，已有研究的变色温度范围一般在 20~40 °C，多应用于纺织、防伪等行业，而变色温度范围在 40~70 °C 的可逆变色材料大多采用国外产品，国外较为成熟的可逆变色材料变色温度在 300 °C 以上，多用于冶炼行业，变色温度范围较大。80 °C 为许多电气设备发热故障预警温度值，现有国内外研究中未见变色温度为 80 °C 左右的低温可逆示温变色材料^[15-16]。由于目前已有研究的大部分可逆示温变色材料的变色温度与电气设备发热故障温度值无法匹配，因此可逆示温变色材料极少应用到电气设备测温。本文研究思路为：制备变色材料→微胶囊化提高耐候性→制备示温涂料便于现场实施。同时，提出将萘作为溶剂并改变配比以调控变色温度在 80 °C 左右，制备变色材料，通过微胶囊化提高变色材料的耐候性能，基于变色材料微胶囊制备示温涂料，能在设备异常发热达到 80 °C 后变色报警，颜色随温度变化具有可逆性，适用于电气设备发热故障温度监测，并对其性能进行了分析。

1 变色材料的制备

1.1 变色原理

三芳甲烷类变色材料变色温度为 40~300 °C，能与电气设备发热故障预警温度值匹配。根据目前对变色材料变色机理的研究，电子得失机理可以自主改变其变色温度，易于研究出适用于电气设备发热温度测温的变色材料。本文选择三芳甲烷类的变色材料体系，结晶紫内酯作为隐色剂，双酚 A 作为显色剂，其原因为结晶紫内酯和双酚 A 的变色材料颜色明亮，变色明显。其变色机理是结晶紫内酯具有内酯环结构，低温时 C—O—C 中氧原子失去电子，双酚 A 的羟基上的氧原子得到电子，从而使得结晶紫内酯的环结构断开，中心碳原子形成双键，其杂化型态由原本的 sp³ 杂化转换为 sp² 杂化，原子结构发生变化，形成共轭发色结构从而显现蓝色；高温时隐色剂与显色剂处于熔融状态溶剂中，隐色剂与显色剂溶解于溶剂中，分子电离，H⁺ 处于游离状态，不再与 C—O—C 中氧原子结合，结晶紫内酯中心碳原子杂化型态恢复 sp³ 杂化，共轭发色结构分解，蓝色消失，变色反应过程如图 1。

1.2 变色材料的制备方法

根据变色机理可知，溶剂熔点决定变色材料的变色温度，经探索研究本文选择萘作为溶剂。萘是一种双苯环稠环芳烃，熔点为 79~81 °C，结晶紫内酯、双酚 A 在液态萘中具有良好的溶解度，能够满足研究要求。按一定质量比称取结晶紫内酯、双酚 A、萘，本文采用熔融法制备示温材料，提出将溶剂萘置于烧杯中水浴加热至 85 °C，待萘完全融化后将称取的结晶紫内酯与双酚 A 倒入溶剂中，将烧杯置于设定温度为 85 °C 的磁力搅拌机上，在转速为 800 r/min 下搅拌 30 min，然后冷却至室温得到变色材料样品。在 40 °C 干燥箱中干燥 24 h，利用球磨机和目筛将样品研磨成粒径 150 μm 左右的粉末，得到变色材料样品。不同配比(文中未说明的配比均为质量比)的试验编号如表 1 所示。

2 变色材料的变色性能测试与分析

2.1 变色性能测试方法

可逆变色材料最重要的性能是其变色性能，包括变色温度 T_c 、变色时间 t_c 和复色时间 t_r 。变色温度是指可逆热敏变色材料在受热的情况下，由颜色 A 开始变成颜色 B 时所对应的温度，由于变色材料

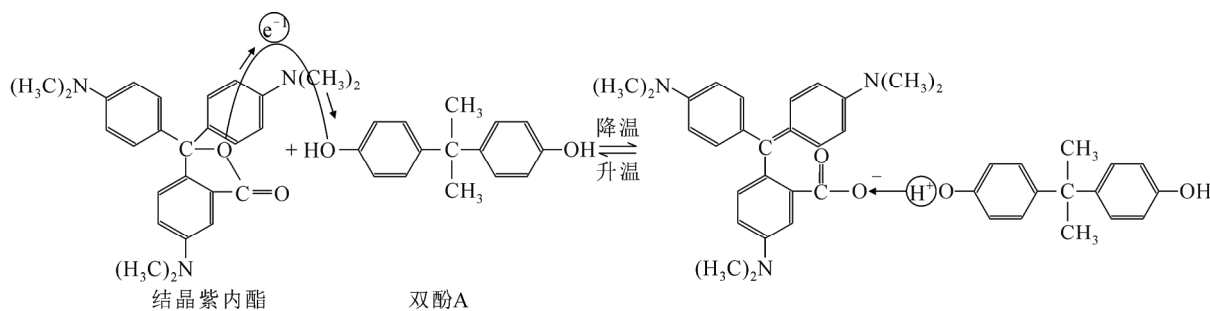


图1 结晶紫内酯与双酚 A 反应过程

Fig.1 Reaction process of crystal violet lactone and bisphenol A

表 1 试验分组编号

Table 1 Experiment group number

编号	配比(结晶紫内酯:双酚 A:萘)
1	1:1:30
2	1:1:40
3	1:1:50
4	1:1:60
5	1:2:50
6	1:4:50
7	1:6:50

变色过程为一个渐变过程, 因此采用开始变色温度和结束变色温度的平均值来表示。变色时间是可逆变色材料受热达到变色温度后颜色由颜色 A 完全变成颜色 B 所需要的时间。复色时间是温度降低到变色温度以下时, 变色材料由颜色 B 完全恢复成颜色 A 所需要的时间。这两者衡量的是变色材料对温度响应的快慢, 即变色灵敏度, 颜色变化过程由标准比色卡判断。

2.2 变色性能分析

2.2.1 配比对颜色的影响

图 2 为不同配比的变色材料变色过程, 采用中国化工学会涂料涂装专业委员会通过的标准色卡对变色材料的颜色进行表征。本文所研究的材料颜色鲜艳, 变化显著, 从图 2(a)、(b)、(c)、(d) 4 组结果中可以看到, 当结晶紫内酯与双酚 A 含量不变时, 随着溶剂萘的含量增加, 变色材料颜色逐渐变浅, 由 5002(群青蓝)到 5005(信号蓝)再到 5015(天蓝色), 从图 2(c)、(e)、(f)、(g) 4 组结果中可以看到, 当结晶紫内酯与溶剂萘的含量不变, 随着双酚 A 的含量增加, 变色材料颜色先变深再变浅, 从 5005(信号蓝)到 5002(群青蓝)到 5015(天蓝色), 说明双酚 A 含量在一定程度上也影响着变色材料的颜色深浅。

变色材料颜色随结晶紫内酯含量变化的原因是: 在溶剂中, 结晶紫内酯与双酚 A 溶解, 相互分

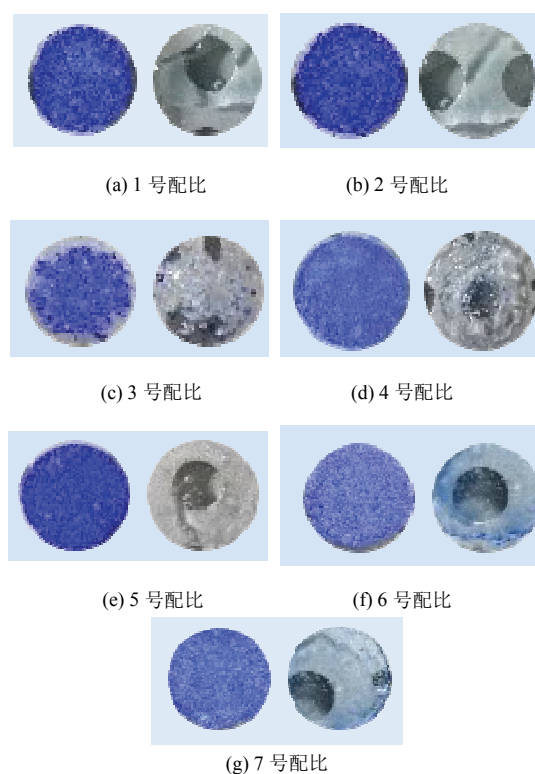


图 2 不同配比材料的颜色变化

Fig.2 Color change of different formula materials

离, 结晶紫内酯重新产生内酯环结构, 试剂褪色。当结晶紫内酯含量降低, 呈现出蓝色的共轭发色结构减少, 因此变色材料的颜色变浅。由此可知, 可通过改变结晶紫内酯的含量来调节变色材料的颜色深浅, 结晶紫内酯含量越高, 变色材料颜色越深。

配比(结晶紫内酯:双酚 A:萘)为 1:4:50 的变色材料变色结束后没有完全变为无色, 带有少许浅蓝色, 这是由于结晶紫内酯与双酚 A 反应所需物质的量之比为 1:1, 而结晶紫内酯的摩尔质量为 416 g/mol, 而双酚 A 的摩尔质量为 228 g/mol, 在此配比中双酚 A 的物质的量远远多于反应所需的值, 双酚 A 含量太多, 在变色温度下溶剂萘的溶解度不足以将双

酚 A 和结晶紫内酯完全溶解, 达到饱和, 未溶解的双酚 A 和结晶紫内酯仍发生作用生成共轭发色结构显示颜色。

2.2.2 配比对变色温度的影响

对不同配比变色材料的变色温度情况进行了测量, 本文定义变色材料变色温度为变色起始温度与变色结束温度的平均值, 变色温度如图 3 所示。

分析图 3 可知, 各组变色材料变色温度范围大致在 74~83 °C, 平均变色温度在 80 °C 左右。当结晶紫内酯和双酚 A 的含量保持不变, 只改变溶剂萘的含量时, 变色材料的变色起始温度会随着萘含量的增加而逐渐升高, 变色结束温度基本不发生变化, 这是因为溶剂萘的熔点为 80 °C, 变色材料只有在熔融的溶剂环境中才会发生电子转移, 共轭发色结构消失, 从而产生颜色变化, 因此变色材料的变色温度保持在 80 °C 左右, 这个结果与前述机理分析一致。当结晶紫内酯和萘的含量保持不变, 只改变双酚 A 的含量时, 变色材料的变色起始温度会随着双酚 A 的含量增加而逐渐升高, 变色结束温度基本不发生变化, 说明双酚 A 对变色材料的变色温度影响极小, 只在一定程度上影响变色起始温度。

2.2.3 配比对变色速率的影响

对不同配比变色材料的变色速率进行测量, 其结果如图 4。根据 1、2、3、4 号试验结果可知, 当隐色剂与显色剂含量一定时, 变色材料变色速率随溶剂的含量增多而减小, 分析其原因在于萘的导热系数和比热容随温度升高而增大, 变色材料中萘的含量越高, 复合体系与外界热交换速率越快, 体系温度更加稳定, 温度升高所需吸收的热量增多, 同一温度下, 溶剂溶化速率变慢, 隐色剂与显色剂溶解速率随之变慢, 导致变色材料变色速率减小。从微观结构上看, 萘本身含有的苯环在常温下将隐色剂与显色剂固化包裹, 萘的含量越高, 其包裹苯环分子越多, 当温度达到熔点后, 萘分子从外层开始熔化, 导致隐色剂与显色剂处于液态溶剂环境中的时间越长, 其共轭发色结构分解速率变慢, 即变色材料变色速率减小。

当隐色剂与溶剂的含量一定时, 变色材料变色速率随显色剂双酚 A 的含量增多呈先增大后保持稳定的趋势, 其原因是在高温状态下双酚 A 在液态萘中的溶解度较大, 随着温度降低, 溶解度减小, 此时双酚 A 的含量越高其析出速率越快, 双酚 A 与结晶紫内酯反应生成共轭发色结构速率越快, 显色速

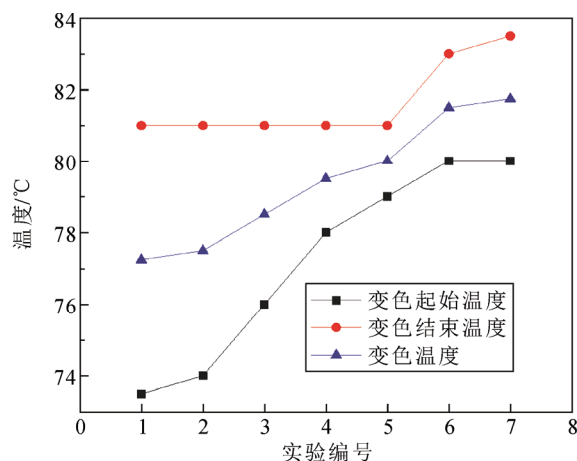


图 3 配比对变色温度的影响

Fig.3 Influence of formula on discoloration temperature

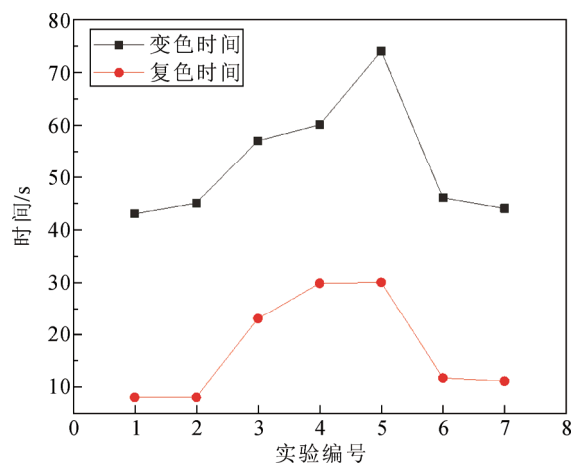


图 4 配比对变色速率的影响

Fig.4 Influence of formula on discoloration rate

率越快, 当双酚 A:萘的配比超过 2:50 后, 双酚 A 的析出速率趋近饱和, 变色速率增大的幅度较小。

综合变色温度、变色时间和复色时间, 确定变色材料的最佳配比为 5 号。

3 变色材料微胶囊化研究

3.1 微胶囊化原理

本文所制备的变色材料变色后为液态, 其物理化学稳定性较低, 可通过将变色材料微胶囊化来提高其耐候性。微胶囊化原理是通过有机物的缩聚反应生成高分子材料形成封闭空间, 从而将囊芯包裹在其中, 为囊芯材料提供独立密闭空间, 可以减少囊芯材料与环境的接触以提高其稳定性。

3.2 微胶囊化工艺研究

选择 80 °C 变色材料(结晶紫内酯、双酚 A、萘)作为囊芯材料; 尿素、甲醛溶液反应简单, 价格低,

生成物颜色浅, 作为囊壁原材料; 阿拉伯树胶粉分散性较好, 作为乳化剂; 三乙醇胺碱性、乙酸酸性较弱, 对反应过程起到的促进作用较弱, 作为 PH 调节剂; 氯化钠、二氧化硅可以提高微胶囊壁的硬度, 作为添加剂。

按摩尔质量比为 1:1.5 称取尿素与甲醛, 混合搅拌至全部溶解, 加入三乙醇胺调节 PH 值为碱性, 在恒温水浴锅中, 将温度升高至 80 °C, 搅拌 1 h, 冷却至室温, 得到脲醛树脂预聚体。

向芯材加入质量分数 5% 的阿拉伯树胶粉溶液, 在温度 85 °C 和转速 600 r/min 条件下搅拌 10 min, 然后降低温度形成水包油(O/W)乳液。

将预聚体溶液缓慢滴入芯材分散液中, 滴入质量分数 5% 的乙酸溶液调节 PH 值至酸性, 加入 NaCl 和 SiO₂, 并匀速搅拌 1 h, 之后升高温度, 降低搅拌转速, 匀速搅拌 1 h 后抽滤干燥得到微胶囊产品。

针对本文提出的变色材料, 通过研究确定了微胶囊化过程中尿素与甲醛质量比, 预聚反应温度与 PH 值, 缩聚反应 PH 值和添加剂的量, 确保微胶囊化后变色材料的变色性能不被破坏。

3.3 微胶囊化结果

对变色材料按照本文提出的微胶囊化方法制备变色材料微胶囊。通过电子显微镜(SEM)观察表征变色材料微胶囊微观形貌, 以此调整微胶囊化工艺。从图 5、图 6 中可以看到, 变色材料微胶囊呈球状颗粒物, 粒径大小在 20 μm 左右。

根据微胶囊的整体表面形貌可以明显看到, 变色材料微胶囊分布均匀, 在本文提出的微胶囊化工艺中囊壁材料能够发生缩聚反应形成封闭球形空间, 从而成功实现变色材料的微胶囊化。

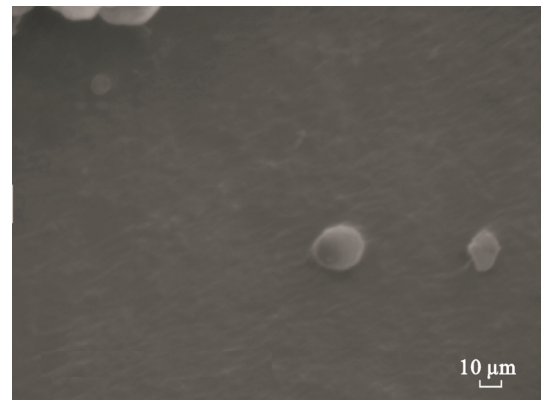
3.4 微胶囊化对变色性能的影响

选取 5 号配比的变色材料作为囊芯, 按前述工艺制取变色材料微胶囊, 测量其变色性能。变色材料微胶囊变色起始温度为 79 °C, 变色结束温度为 81 °C, 变色时间 78 s, 复色时间 16 s, 升温后, 其颜色从 5015(天蓝色)变为 9003(信号白)。与未微胶囊化的变色材料变色性能比较, 变色温度与变色速率基本不变, 示温下颜色略微变浅, 颜色变化依旧明显, 总体上变色性能满足使用要求。

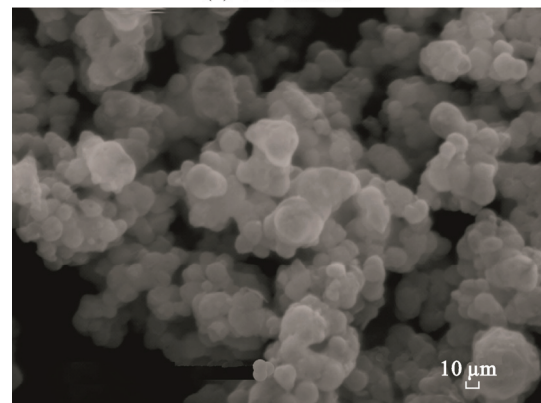
4 基于变色材料的示温涂料制备及性能测试

4.1 示温涂料制备

由于变色材料本身不具有粘附性, 为便于现场



(a) 单个微胶囊



(b) 微胶囊整体

图 5 微胶囊表面形貌

Fig.5 Surface morphology of microcapsule

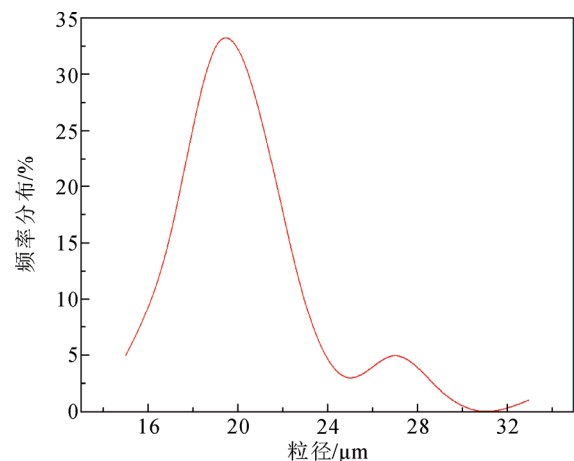


图 6 微胶囊粒径概率分布

Fig.6 Particle size of microcapsule

应用, 可加入漆基以涂料方式喷涂于检测部位表面, 本文选取室温硫化(RTV- II)硅橡胶涂料、环氧树脂、清漆 3 种材料进行对比研究。

1) 基于 5 号配比的变色材料微胶囊制备示温涂料, 配比(变色材料:RTV- II 硅橡胶涂料)=3:10 时, 示温涂料的变色性能优于示温材料:RTV- II 硅橡胶

涂料=2:10,当温度升高至材料的变色温度后,示温涂料颜色从 5015(天蓝色)变为 9003(信号白),其变色过程如图 7(a),变色性能基本不变,且变色材料微胶囊含量高的 1 组变色性能更加明显。说明变色材料微胶囊与 RTV-II 硅橡胶涂料混合后没有化学反应产生,颗粒状的变色材料微胶囊被包裹在 RTV-II 硅橡胶涂料中,当示温涂料受热时,RTV-II 硅橡胶涂料具备较好的导热性能,变色材料微胶囊变色性能未遭到破坏。

2) 环氧树脂为透明粘稠液体,在试验中按照一定的比例与示温材料进行混合,加入催化剂固化,试验结果表明固化后的混合物为无色固体,对其进行加热升温至变色温度,并未观察到明显的颜色变化。其原因可能是环氧树脂中的羟基与结晶紫内酯中的酮基闭合结构发生不可逆化学反应,导致结晶紫内酯与双酚 A 无法反应产生共轭发色结构,无法显色,从而丧失变色性能。其加热前后颜色对比如图 7(b)所示。

3) 按照一定比例将示温材料与清漆进行混合,待其自然固化。结果表明,示温材料并未溶解于清漆中,而是以小颗粒状均匀分布在清漆中,由于颗粒之间被清漆分割间距较大,整体颜色不明显,加热之后深灰色的颗粒状变色材料变为无色,材料呈现为清漆的颜色。试验中还发现,等待其冷却后示温材料没有恢复到原来的深灰色,变色不具备可逆性,且颜色变化不明显。固化后的材料加热前后颜色对比如图 7(c)所示。

根据图 7 对比图可以看到,选择环氧树脂为漆基制备的示温涂料为无色,无法随温度变色,选择清漆为漆基制备的示温涂料变色不明显且不可逆,原因是环氧树脂和清漆与显色剂、隐色剂中的官能团发生不可逆的化学反应,以 RTV 为漆基制备的示温涂料变色明显且可逆,确定 RTV-II 硅橡胶涂料作为示温涂料的漆基。

4.2 示温涂料基本性能测试

根据本文研究的示温涂料特点,将 5 号配比变色材料微胶囊与 RTV-II 硅橡胶涂料按质量比为 3:10 混合均匀,抽真空滤掉气泡后涂刷于测温部位,如设备外表面、接头等,在实验室以金属、橡胶作为基底,待示温涂料固化后测试其变色性能。结果表明,示温涂料变色起始温度为 79 °C,变色结束温度为 81 °C,变色时间 79 s,复色时间 21 s,升温后,其颜色从 5015(天蓝色)变为 9003(信号白),冷却后

颜色恢复为 9003(信号白)。

参考标准 GB/T9274—1988 及 ISO8251—2011,对示温涂料进行耐酸碱测试、耐磨性测试、耐热测试,结果如表 2,可以看出示温涂料具有良好的耐酸碱、耐磨性和耐热性能,不能在乙醇环境中应用,能满足对于电气设备的示温预警要求。

本文研究的示温涂料性能测试均在实验室完成,目前还未在工程现场进行应用。由于室外光线、灰尘等因素的影响,其变色性能可能会与实验室结果存在偏差,有待于进一步研究。

4.3 示温涂料电气性能研究

本文研究的示温涂料应用于电气设备发热温度监测,一般用在接头等金属导体,对其材料击穿、沿面放电性能没有要求。考虑到该涂料可能用于绝缘部件表面发热检测,对其沿面放电性能有要求,因此本文对不同配比示温涂料的沿面放电电压进行了研究。

将配比编号为 2、3、4、5、6 的 5 种变色材料与 RTV 按质量比 1:3 混合均匀得到示温涂料,根据标准 GB/T 1408.1—2006 中对绝缘材料电气强度试验样片的要求^[17],将示温涂料制成厚度为 1.5 mm,长 100 mm,宽 25 mm 的样片,室温下固化 48 h,使用去离子水清洗样片,50 °C 环境中干燥后使用,以减少杂质对示温涂料沿面放电的影响。试验原理

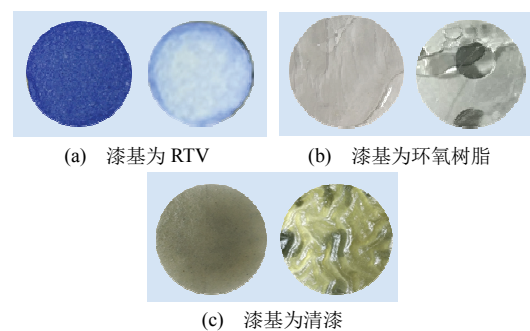


图 7 不同漆基的变色过程

Fig.7 Color change of different paint base

表 2 示温涂料基本性能测试

Table 2 Basic performance test of temperature indicating coating

测试类型	时间或次数	是否变色	变色温度/°C
盐酸浸泡	24 h	是	79~81
NaOH 浸泡	24 h	是	79~81
乙醇浸泡	24 h	否	
砂纸打磨	100 次	是	79~81
100 °C 耐热	100 h	是	78~80

及接线如图 8, 图中, T_1 为交流调压变压器, T_2 为交流试验变压器, R 为高压保护电阻, R_x 为试品, V 为静电电压表。每个样片取 3 次放电电压平均值为沿面放电电压, 试验分组及结果如表 3 所示。

根据表 3 可知, 相较于纯 RTV 涂料, 不同配比示温涂料的单位长度沿面放电电压略有降低, 在 7.74~9.17 kV/cm 之间。根据沿面放电的发展过程分析, 示温材料颗粒直径大小为 0.08 mm 左右, 当 RTV 中掺杂变色材料微胶囊混合后, 样片表面有颗粒突出导致粗糙度增大, 从而导致样片表面电阻分布不均匀, 使得示温涂料沿面放电电压降低; 此外萘具有一定的吸水性, 水中的离子电导在电场力作用下定向移动积聚电荷, 使样片表面电压分布不均匀, 积聚电荷的部位场强增大, 沿面放电电压降低。虽然本文研究的示温涂料沿面放电电压低于纯 RTV 涂料, 但高于文献^[18-19]报道的环氧树脂沿面放电电压 5.3~8.0 kV/cm 以及瓷表面沿面放电电压 5.9 kV/cm 左右, 其涂刷于绝缘件表面可满足绝缘要求。

此外, 表 3 结果表明: 当隐色剂和显色剂的含量一定时, 示温涂料单位长度沿面放电电压随溶剂含量的增大而升高; 当隐色剂和溶剂含量一定时, 示温涂料单位长度沿面放电电压随显色剂含量的增大而升高。究其原因, 一方面, 测得变色材料工频下介电常数为 3.3, RTV 工频下介电常数为 4.2。根据串联介质的特性可知, 介电常数小的介质承受较大电场强度, 先发生放电, 变色材料微胶囊组分含量越高其等效介电常数越大, 示温涂料的沿面放电电压越高。另一方面, 由于样片处于不均匀电场, 其沿面放电过程是先在法兰边缘处出现电晕, 随着电压升高电晕延伸, 火花在电场法向分量的作用下紧贴摩擦样片表面, 使样片表面温度升高导致气体热游离, 通道迅速发展引起滑闪放电最终放电^[20]。以结晶紫内酯、双酚 A 和萘组成的三组分变色材料中, 萘和双酚 A 的导热系数和比热容较大, 萘和双酚 A 的含量越高, 火花摩擦样片表面温度升高幅度较小, 气体热游离产生的带电质点数目较少, 因此其沿面放电电压升高。

5 结论

1) 在本文所述的三组分可逆变色材料体系中, 隐色剂决定变色复配物的颜色和颜色深浅, 含量越高, 颜色越深; 显色剂一定程度上决定变色复配物颜色的深浅, 颜色随双酚 A 的含量增多先变深后变

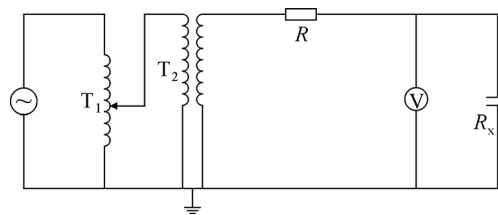


图 8 沿面放电原理图

Fig.8 Surface breakdown schematic diagram

表 3 沿面放电电压

Table 3 Surface breakdown voltage

分组	变色材料配比	单位长度放电电压/(kV·cm ⁻¹)
a	—	9.17
b	2	7.74
c	3	7.96
d	4	8.36
e	5	8.19
f	6	8.27

浅; 溶剂的熔点主要决定变色复配物的变色温度, 其含量对变色复配物的颜色深浅的影响程度较小。

2) 本文研制的变色材料最佳配比为结晶紫内酯:双酚 A:萘=1:2:50, 变色温度为 79~83 °C, 升高至变色温度后颜色由天蓝色变为无色, 冷却后颜色恢复为天蓝色, 其颜色变化明显, 可用于电气设备 80°C 发热故障示温材料制备。

3) 变色材料微胶囊化后呈球状微粒, 粒径为 20 μm 左右, 其变色温度为 79~81 °C, 天蓝色变为白色, 变色性能基本保持不变。

4) 变色材料与 RTV 质量比为 1:3 制备示温涂料, 变色温度为 79~81 °C, 由天蓝色变为白色, 其颜色变化明显, 耐酸碱、耐磨、耐热性良好, 沿面放电电压高于一般环氧树脂及瓷绝缘材料, 可用于电气设备 80°C 发热故障温度检测。

参考文献 References

- [1] 罗真海, 陆国俊, 王晓兵, 等. 高压电缆瓷套式终端发热原因[J]. 高电压技术, 2007, 33(11): 240-241, 244.
LUO Zhenhai, LU Guojun, WANG Xiaobing, et al. Causes of high voltage cable porcelain bushing terminal heating[J]. High Voltage Engineering, 2007, 33(11): 240-241, 244.
- [2] 徐小冰, 袁 婧, 廖雁群, 等. 基于 Faster RCNN 与 Mean-Shift 的电缆附件缺陷红外图像自动诊断方法[J]. 高电压技术, 2020, 46(9): 3070-3079.
XU Xiaobing, YUAN Jing, LIAO Yanqun, et al. Autonomous diagnosis method for defects of cable accessories based on Faster RCNN and Mean-Shift algorithm by infrared images[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(9): 3070-3079.
- [3] 邓世聪, 胡 冉, 叶文忠. 基于内置导体温度测量的配网电缆状态

- 评价技术[J]. 高电压技术, 2020, 46(12): 4430-4434.
- DENG Shicong, HU Ran, YE Wenzhong. State evaluation technology of distribution network cables based on internal conductor temperature measurement[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(12): 4430-4434.
- [4] 赵振刚, 姜飞, 李英娜, 等. 变压器绕组的风冷散热热路模型与FBG测温[J]. 高电压技术, 2017, 43(12): 3938-3943.
- ZHAO Zhengang, JIANG Fei, LI Yingna, et al. Air-cooled thermal circuit model and FBG temperature measurement of transformer winding[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(12): 3938-3943.
- [5] 王有元, 李后英, 梁玄鸿, 等. 基于红外图像的变电设备热缺陷自调整残差网络诊断模型[J]. 高电压技术, 2020, 46(9): 3000-3007.
- WANG Youyuan, LI Houying, LIANG Xuanhong, et al. Self-adjusting residual network diagnosis model for substation equipment thermal defects based on infrared image[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(9): 3000-3007.
- [6] USAMENTIAGA R, VENEGAS P, GUEREDIAGA J, et al. Infrared thermography for temperature measurement and non-destructive testing[J]. Sensors, 2014, 14(7): 12305-12348.
- [7] 王黎明, 付铠玮, 梅红伟, 等. 环境湿度对复合绝缘子红外测温的影响[J]. 高电压技术, 2019, 45(6): 1955-1961.
- WANG Liming, FU Kaiwei, MEI Hongwei, et al. Influence of environmental humidity on infrared measurement temperature of composite insulators[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(6): 1955-1961.
- [8] GREGORY O J, TAO Y. Integrated ceramic temperature sensors for harsh environments[C]//SENSORS, 2004 IEEE. Vienna, Austria: IEEE, 2004: 1165-1168.
- [9] LEE C H, KIM M K, KIM K T, et al. Enhanced temperature sensitivity of fiber Bragg grating temperature sensor using thermal expansion of copper tube[J]. Microwave and Optical Technology Letters, 2011, 53(7): 1669-1671.
- [10] 徐志钊, 樊明月, 赵丽娟, 等. 基于分布式光纤传感的输电线路温度和应变快速测量方法[J]. 高电压技术, 2020, 46(9): 3124-3134.
- XU Zhiniu, FAN Mingyue, ZHAO Lijuan, et al. Fast measurement method for temperature and strain of transmission lines based on distributed optical fiber sensor[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(9): 3124-3134.
- [11] FERREIRA L A A, ARAUJO F M, SANTOS J L, et al. Simultaneous measurement of strain and temperature using interferometrically interrogated fiber Bragg grating sensors[J]. Optical Engineering, 2000, 39(8): 2226.
- [12] 刘云鹏, 李昕焯, 李欢, 等. 内置分布式光纤传感的35 kV油浸式变压器研制[J]. 高电压技术, 2020, 46(6): 1886-1894.
- LIU Yunpeng, LI Xinye, LI Huan, et al. Development of 35 kV oil-immersed transformer with built-in distributed optical fiber[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(6): 1886-1894.
- [13] 周利军, 王健, 王路伽, 等. 强油导向结构变压器绕组区域温度建模及热点定位[J]. 高电压技术, 2020, 46(11): 3896-3904.
- ZHOU Lijun, WANG Jian, WANG Lujia, et al. Thermal modeling and hot spot locating for transformer winding in oil forced and directed cooling mode[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(11): 3896-3904.
- [14] 张团红, 胡小玲, 管萍, 等. 可逆示温材料的变色机理及应用进展[J]. 涂料涂装与电镀, 2006(4): 15-20.
- ZHANG Tuanhong, HU Xiaoling, GUAN Ping, et al. Mechanism and application of reversible thermochromic materials[J]. Coatings Painting & Electroplating, 2006(4): 15-20.
- [15] QURESHI U, MANNING T D, BLACKMAN C, et al. Composite thermochromic thin films: (TiO₂)-(VO₂) prepared from titanium isopropoxide, VOCl₃ and water[J]. Polyhedron, 2006, 25(2): 334-338.
- [16] 谷山强, 王海涛, 严碧武, 等. 基于示温涂料的输电线路金具发热故障诊断[J]. 水电能源科学, 2017, 35(11): 186-189.
- GU Shanqiang, WANG Haitao, YAN Biwu, et al. Heating fault diagnosis for hardware of power transmission line based on temperature sensitive paints[J]. Water Resources and Power, 2017, 35(11): 186-189.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 绝缘材料电气强度试验方法 第1部分: 工频下实验: GB/T 1408.1—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Electrical strength of insulating materials-test methods part 1: tests at power frequencies: GB/T 1408.1—2006[S]. Beijing, China: China Standard Press, 2006.
- [18] 蒙正林, 郭伟叶, 蔡润强. 绝缘开关设备研究-C—GIS中几种固体绝缘介质的沿面闪络[J]. 电气制造, 2013(1): 28-31.
- MENG Zhenglin, GUO Weiye, CAI Runqiang. Surface flashover of several solid insulating dielectric in C-GIS[J]. Electrical Manufacturing, 2013(1): 28-31.
- [19] 姚舜, 王友法. 钛镁掺杂对氧化铝陶瓷的相组成、微观形貌及沿面闪络特性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(9): 2964-2969, 2986.
- YAO Shun, WANG Youfa. Effect of titanium-magnesium doping on phase composition, microstructure and surface flashover characteristics of alumina ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(9): 2964-2969, 2986.
- [20] 杨保初, 刘晓波, 戴玉松. 高电压技术[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2002: 27-29.
- YANG Baochu, LIU Xiaobo, DAI Yusong. High voltage technique[M]. Chongqing, China: Chongqing University Press, 2002: 27-29.



HU Qin
Ph.D., Professor
Corresponding author

胡琴(通信作者)

1981—, 男, 博士, 教授, 博导

从事电网防冰减灾、外绝缘技术等研究工作

E-mail: huqin@cqu.edu.cn

收稿日期 2020-11-16 修回日期 2021-05-23 编辑 卫李静