

Chemische Eigenschaften von Siliconelastomeren¹

Dr.-Ing. Jens Lambrecht (VDE), Dr. phil. Hans Peter Wolf und Dr. rer.nat. Ernst Gerlach,
Dow Corning GmbH, Wiesbaden, Deutschland

Kurzfassung

Nach einem kurzen Überblick über die zeitliche Entwicklung des Einsatzes von Siliconelastomeren in der Isolier-technik gehen die Autoren auf die Chemie der Silicone ein. Ausgehend von den chemischen Grundstoffen wird in kurzer Form die Synthese der Silicone dargestellt und auf die Vernetzungstechnologien eingegangen. Es werden Besonderheiten bei der Verwendung von Farbpigmenten für den Einsatz in der Hochspannungs-Isoliertechnik diskutiert. Weitere Schwerpunkte des Papiers sind ausgewählte Eigenschaften der Silicone, die sich aus ihrer Chemie ergeben und für den Einsatz in der Isoliertechnik vorteilhaft sind. Dies sind im Einzelnen die Beständigkeit gegenüber Bewitterung und UV-Strahlung, die gute Flammwidrigkeit und das vorteilhafte Brandverhalten, das Verhalten der Silicone bei hohen und tiefen Temperaturen, das Permeationsvermögen für Gase, die elektrische Festigkeit und die Lebensdauer unter elektrischer Beanspruchung sowie die wasserabweisende Wirkung auch auf Verschmutzungsschichten.

Einleitung

Siliconelastomere, ja eigentlich alle siliziumorganischen Verbindungen, zählen in der Isolierstofftechnik, verglichen mit klassischen Isolierstoffen wie Epoxidharz oder Polyethylen zu den jungen und im Umfang bisher vergleichsweise gering eingesetzten Isolierstoffen.

Das ist bemerkenswert, weil die Entwicklung der Silicone nunmehr bereits über 70 Jahre zurückreicht und weil Silicone herausragende Eigenschaften aufweisen, die sie für viele Anwendungen in der Isoliertechnik besonders auszeichnen.

Genannt seien die hervorragende Temperaturbeständigkeit, die z.B. bei Silicon-Isolierlacken für elektrische Maschinen ausgenutzt wird, die ausgezeichnete elektrische Lebensdauer der Silicone [1], die z.B. die Entwicklung von Endverschlüssen und Aufschiebmuffen für kunststoffisolierte Höchstspannungskabel ermöglicht hat, die noch vor wenigen Jahren undenkbar schienen oder auch das hervorragende Hydrophobieverhalten [3], [4], was z.B. dem Silicon-Verbundisolator ein excellentes Fremdschicht-Überschlagverhalten verleiht.

Der Einsatz von Siliconelastomeren für die im Mittelpunkt dieses Workshops stehenden Isolierbauteile (Kabelgarnituren, Isolatoren, Überspannungsableiter etc.) hat sich in den 5 Jahren seit der „Silicontagung“ in Dresden deutlich erhöht. Es gibt also Anlaß, den aktuellen Stand der Entwicklung aufzuzeichnen.

1 Geschichtlicher Abriss

Erste intensive Forschungsarbeiten werden in den dreißiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts von J.F. Hyde², W.J. Patnode³, E.G. Rochow³ und R. Müller⁴ unternommen. Schon 1938 kann Hyde unter Verwendung von Siliconharz und Glasfasern einen langzeitbeständigen Verbundisoliertstoff vorweisen. Die Corning Glass Works und Dow Chemical gründen 1943 die Dow Corning Corporation. Die grundlegenden Forschungsarbeiten in den USA (Rochow) und in Deutschland (Müller) münden 1941/42 in der unabhängigen Patentierung von Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Silizium-Halogenverbindungen (Bild 1a, b). Die damals patentierten Erfindungen tragen heute die Bezeichnung Müller-Rochow-Synthese.

¹ Die Schreibweise Silikon oder Silicon gibt immer wieder einmal Anlass zur Diskussion. Der Duden, 21. Auflage gibt Aufschluss. Es heißt nämlich dort salomonisch: Silikon, fachsprachlich Silicon, das; (Kunststoff von großer Wärme- und Wasserbeständigkeit).

² Corning Glass Works

³ General Electric Co.

⁴ Chemische Fabrik von Heyden

Patented Aug. 7, 1945

2,380,995

UNITED STATES PATENT OFFICE

2,380,995

PREPARATION OF ORGANOSILICON HALIDES

Eugene G. Rochow, Schenectady, N. Y., assignor to General Electric Company, a corporation of New York

No Drawing. Application September 26, 1941. Serial No. 412,459

17 Claims. (Cl. 260-487)

This invention relates to the preparation of organosilicon halides and more particularly to the production of hydrocarbon-substituted silicon halides. The present invention is based on my discovery of silicon and a hydrocarbon halide, e. g. an alkyl chloride, bromide, etc., an aryl chloride, bromide, etc. In a preferred embodiment of the invention, reaction is effected between the silicon and the hydrocarbon halide while the latter is in vapor

Bild 1a Patentschrift von Rochow



Bild 1b Patentschrift von Müller

Eine weitere wichtige Erfindung, die ihre Bedeutung bis heute beibehalten hat (Additionsvernetzung), ist die Hydro-silylierung (also die Additionsreaktion von H-Silanen mit Vinylgruppen) unter Verwendung von Platin als Katalysator bereits 1946. 1947 folgen je eine Silicone-Abteilung bei General Electric und bei Wacker in Deutschland.

Während zunächst Siliconöle, -fette und -harze zur Verfügung stehen, folgen bald die heißvernetzenden Festkautschuke. Später kommen kaltvernetzende Kautschuke, sogenannte RTV-Produkte hinzu. Die weitere Entwicklung führt zu den additionsvernetzenden Kautschuken wie RTV-2 und 2K-Flüssigkautschuk (LSR). Eine aktuelle Entwicklungstendenz geht zu den additionsvernetzenden 1K-Festkautschuken.

Entwicklung der elektrischen Anwendungen

Nachdem brauchbare Kautschuke am Markt sind, beginnt man in der Mitte der sechziger Jahre weltweit mit Entwicklungsarbeiten einer ersten Generation von Kunststoff-Verbundisolatoren für Übertragungsleitungen [5], [6], [7]. Mit dem Verbundisolator hat man einen nicht durchschlagbaren Isolator für die damals angestrebten hohen Übertragungsspannungen zur Verfügung.

Während zunächst vergleichsweise wenige Stabisolatoren mit Einzelschirmen und extrudiertem Strunkteil gefertigt werden, erlaubt die Entwicklung der Silicone und der Verarbeitungstechnologien schon einige Jahre später die Serienfertigung von größeren Isolierbauteilen. Erste Silicon-Kabelgarnituren kommen gegen Mitte der siebziger Jahre auf den Markt. Diese werden zunächst in RTV-2, später in LSR gefertigt. Durch die Verwendung von Hohlisolatoren mit Beschirmungen aus flüssigen Kautschuken werden neue Konstruktionen von Geräten möglich.

In den achtziger Jahren bahnen sich Ableiter mit Siliconhülle zunächst in der Mittelspannungstechnik ihren Weg.

Zur gleichen Zeit wird durch eine Reihe von Entwicklungsarbeiten zum Einsatz von Siliconen unter hohen Feldstärke ein weiteres Einsatzgebiet, die Hochspannungskabelgarnituren vorbereitet.

In letzter Zeit gehen die Hersteller mehr und mehr auf den Spritzguß der kompletten Siliconisierung über. Selbst Bauteile mit größten Volumina, wie o.g. Muffen oder auch Ableiter mit Siliconhülle für die Hochspannungsanwendung werden „in einem Schuß“ gefertigt (Bild 2) [8], [12].



Bild 2 Ableiter für Spannungen bis zu 110 kV, hergestellt im Spritzgießverfahren

Die weltweit wachsende Nachfrage nach Isolierbauteilen in Kunststoff-Verbundbauweise und die effiziente Fertigung im Spritzgießverfahren lassen gegenwärtig auch den Heißkautschuk besonders in seiner modernen, additionsvernetzenden Variante eine kleine Renaissance erleben.

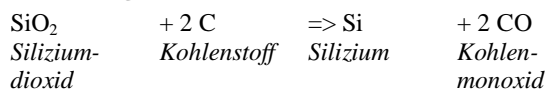
Vor dem Spritzguß des verarbeitungsfertig beim Kunden angelieferten Siliconkautschuks steht eine aufwändige Synthese auf dem Weg „vom Sand zum Silicon“. Im Folgenden ein kurzer Überblick.

2 Chemie der Silicone

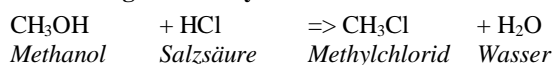
2.1 Herstellungstechnologie der Silicone

Zur Herstellung von Siliconen werden zwei chemische Grundstoffe benötigt, Silizium und Methylchlorid. Silizium gewinnt man aus Siliziumdioxid. Die Reduktionsreaktion läuft im Elektroofen. Kohlenstoff wird aus den Kohlenstoffelektroden zugeführt.

Herstellung von Silizium:

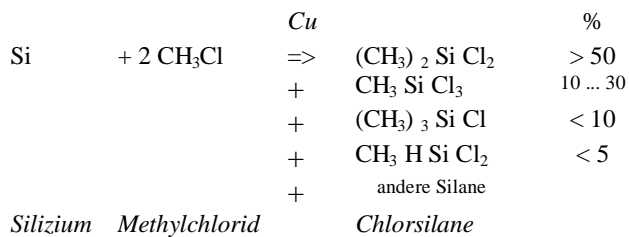


Herstellung von Methylchlorid:



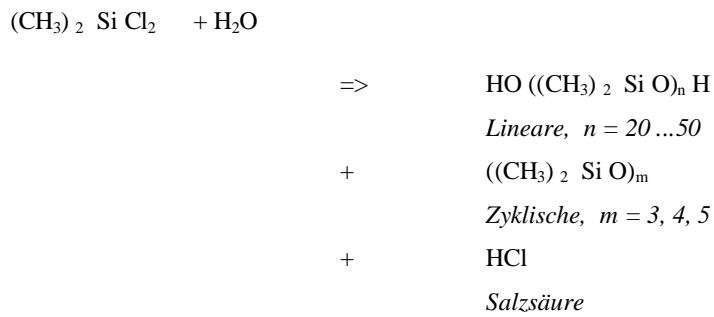
Aus den Grundstoffen kann in dem von Müller und Rochow erfundenen Verfahren unter Mitwirkung von Kupfer als Katalysator ein Gemisch von Chlorsilanen hergestellt werden.

Direkte Umsetzung zu Chlorsilanen (Müller-Rochow-Synthese):



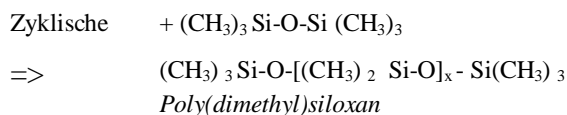
Ein weiterer Schritt zur Herstellung von Siliconen ist die Umsetzung der Chlorsilane durch Hydrolyse zu Methylsiloxanen. Die Salzsäure wird erneut zur Herstellung von Methylchlorid benutzt.

Umsetzung von Chlorsilanen zu Methylsiloxanen (Hydrolyse):

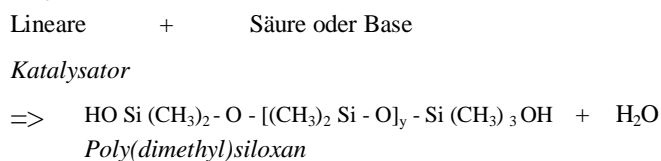


Sowohl die Zyklischen als auch die Linearen werden zu Poly(dimethyl)siloxanen (PDMS) umgesetzt.

Polymerisation der Zyklischen

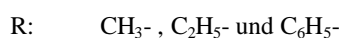


Polykondensation der Linearen



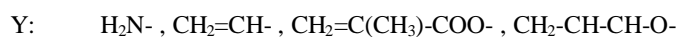
Vernetzung der Siliconkautschuke

Siliconelastomere werden durch Vernetzung von Siliconkautschuken hergestellt. Diese enthalten nichtreaktive Alkyl- und Arylgruppen R:



Zur Erzeugung eines Elastomer-Netzwerkes aus PDMS müssen organofunktionelle Silane der Formel Y-Si-X₃ in die Polymerkette eingebaut werden.

Y heisst organofunktionelle Gruppe.



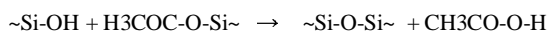
Man unterscheidet drei Hauptarten der Vernetzung:

a) die *Kondensationsvernetzung* (meist für RTV Siliconkautschuke angewendet):

Die kettenbildende, kettenfortpflanzende oder kettenabbrechende Gruppe X heisst dabei siliciumfunktionelle Gruppe.

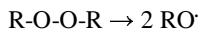
X: -O-CH₃, -OC₂H₅, -O-COCH₃

Beispiel:

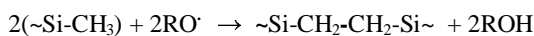


b) die *Peroxidvernetzung* (konventionelle Vernetzung für Heißkautschuke)

Peroxidzerfall bei erhöhter Temperatur:



Vernetzungsreaktion (Beispiel ⁵):



c) die *Additionsvernetzung*.

Die Additionsvernetzung ist die modernste Form der Vernetzung und wird für neuere RTV-2, 2K-LSR und 1K-Festkautschuke angewendet.

Additionsvernetzende Siliconkautschuke

Diese Vernetzung wird durch eine Additionsreaktion zwischen SiH (Silan) und einer organofunktionellen Gruppe mit einer Doppelbindung aufgebaut. Die Additionsreaktion ist bedeutend schneller als die durch Peroxide initiierte Vernetzung. Der dadurch mögliche Zeitgewinn bei der Vernetzung des Kautschuks zeigt sich deutlich bei der Aufzeichnung der Drehmomentkurve im Rheometer (Bild 3). Bei dünnwandigen Siliconteilen kann durch die schnellere Vernetzung eine Zeiterersparnis bis zu 2/3 erreicht werden. Bei dickwandigen Teilen, bei denen der Wärmeeintrag in den Kautschuk überwiegend durch Wärmeleitung erfolgen muss, ist die Zeitersparnis geringer.

Alle „modernen“ Siliconkautschuke für die Isoliertechnik sind additionsvernetzend. Dazu zählen die neueren RTV-2-Typen, die Flüssigkautschuke (2K) aber auch die neuerdings verfügbaren 1K-Festkautschuke. Durch Verwendung geeigneter Inhibitoren wird auch bei den 1K-Typen eine ausreichende Lagerstabilität von bis zu 6 Monaten gewährleistet.

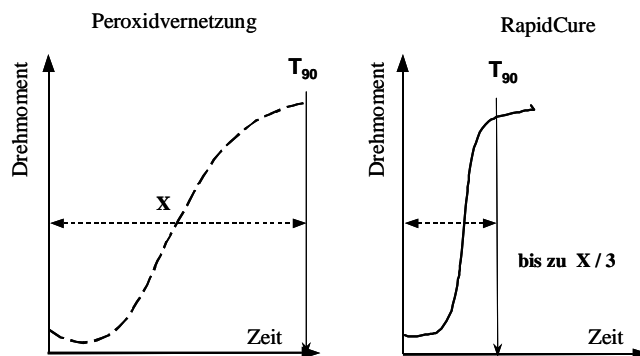


Bild 3: Verlauf der sogenannten „Rheometerkurven“ für peroxidische und Additionsvernetzung, „Rapid Cure“; bei dünnwandigen Bauteilen und optimierter Technologie ist eine Verminderung der Vernetzungszeit bis T₉₀ (Mindestvernetzungsdauer bis zur Entformbarkeit eines Formteiles) um bis zu 2/3 der Zeit von peroxidisch vernetzendem Kautschuk erreichbar.

⁵ weitere Reaktionen sind möglich (vgl. [15])

Die Additionsvernetzung läuft in Anwesenheit von katalytisch wirkenden Salzen und Platinkomplexverbindungen ab (Bild 4). Je nachdem, welche Art von Platinkomplexverbindungen zur Anwendung kommt, setzt die Additionsreaktion bei Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen ein.

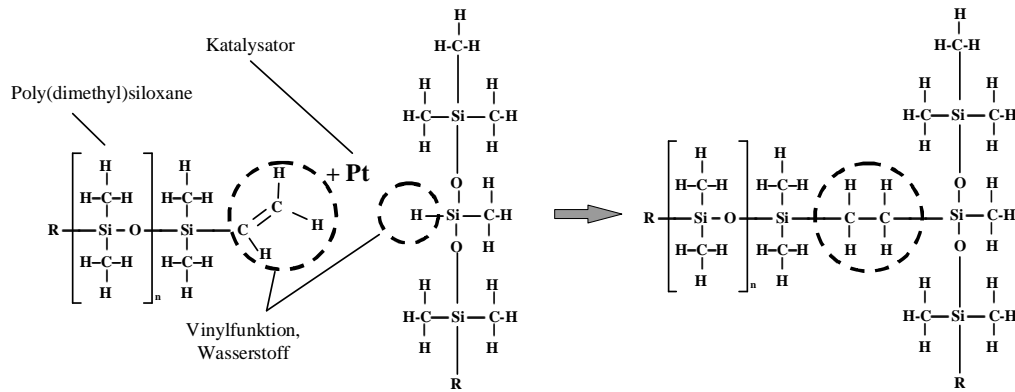


Bild 4: Additionsvernetzung von Poly(dimethyl)siloxan

Vorteile der Additionsvernetzung im Vergleich zu den anderen Vernetzungsarten wie der peroxidischen oder der Kondensationsvernetzung sind:

- schnellere Vernetzung spart Prozesszeit und führt zur Verringerung der Stückkosten
- keine Geruchsbelästigung durch Peroxidspaltprodukte
- auf Temperatur kann ggf. verzichtet werden
- geringer Schrumpf
- keine Vergilbung
- gute Entformbarkeit, trockenere Teileoberfläche
- bessere mechanische Eigenschaften

Additive

Dem Poly(dimethyl)siloxan werden stets auch sogenannte primäre, verstärkende Füllstoffe wie z.B. Siliziumdioxid (Kieselsäure) zugemischt. Diese erhöhen durch ihre Wechselwirkung mit den Polymerketten die Festigkeit der Silicon-Elastomere deutlich.

Weitere Additive können sein:

- Farbpigmente für die Einfärbung,
- Ruße zur Erzielung einer elektrischen Leitfähigkeit
- Ruße und andere Spezialfüllstoffe zur Einstellung einer erhöhten relativen Dielektrizitätszahl
- Aluminiumtrihydrat zur Erzielung einer ausgezeichneten Beständigkeit gegen elektrische Entladungen

Farbpigmente

Bei den Flüssigkautschuken werden Farbpigmente meistens in Form von Farb-Masterbatches unmittelbar vor der Verarbeitung bei Mischung der Komponenten A und B ins Mischrohr dosiert. Festkautschuke und spezielle Kautschukmischungen, wie z.B. RTV-2 werden eingefärbt angeliefert.

Farbpigmente müssen vom Lieferanten gut aufbereitet und in geeigneten Trägermaterialien eingebettet werden, um Entmischungen beim Spritzgießprozess zu vermeiden. Entmischungen machen sich in Form von Schlierenbildung

bemerkbar. Besonders bei später elektrisch beanspruchten Gummiteilen kann die Entmischung ggf. zu inhomogenen elektrischen Eigenschaften (Erosionsbeständigkeit, elektrische Festigkeit) führen.

Die Erfahrung zeigt, dass es bei der Wahl ungeeigneter, nicht genug stabiler Pigmente, insbesondere bei langanhaltender, oxidativer Beanspruchung durch die Reaktionsprodukte elektrischer Entladungen zur Entfärbung von Silicongummi kommen kann (Bild 5).

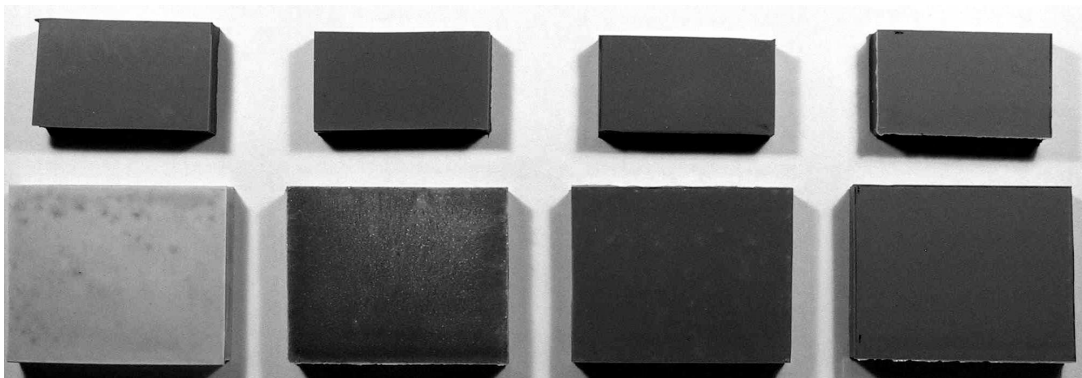


Bild 5 Erscheinungsbild von Elastomermustern mit verschiedenen Pigmenten vor (oben) und nach (unten) Beanspruchung in einem sogenannten Koronatest, beim linken, ungeeigneten Pigment hat die 200-stündige Beanspruchung zur völligen Entfärbung geführt.

Es soll auch erwähnt werden, dass bestimmte Pigmente einen Einfluß auf die elektrische Erosionsbeständigkeit haben können. So hat es sich z.B. gezeigt, dass die Verwendung eines bestimmten Pigmentes erheblichen Einfluß auf die Beständigkeit eines Flüssigkautschukes im sogenannten Lichtbogenversuch hat. Es macht sich deshalb notwendig, neue Pigmente hinsichtlich ihres Einflusses auf die Erosionsbeständigkeit zu überprüfen.

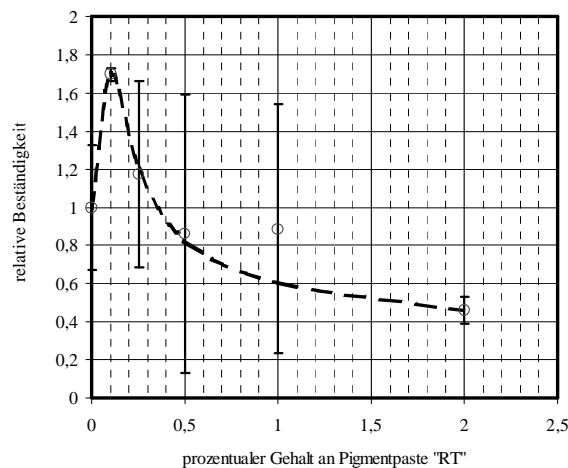


Bild 6 Auswirkung eines für elektrische Anwendungen ungeeigneten Farbpigmentes auf die Beständigkeit des Siliconelastomers im Lichtbogenversuch

2.2 Für elektrische Anwendungen bedeutsame Eigenschaften

Beständigkeit gegenüber Bewitterung und UV-Strahlung

Isolierbauteile sind oftmals der Freibewitterung ausgesetzt. Hier halten Silicone über Jahrzehnte hinweg der Bewitterung und der UV-Strahlung stand. Die bemerkenswerte Beständigkeit der Silicone gegen hohe Temperaturen, UV-Strahlung und Bewitterung beruht auf dem Bauprinzip der Polyorganosiloxane, dem Zusammenspiel der Siloxan-Bindung des anorganischen Grundgerüsts mit den reaktionsträgen und hydrophoben Methylgruppen.

Flammwidrigkeit und Brandverhalten

Siliconkautschuk hat eine sehr gute Flammwidrigkeit. Sein Flammpunkt liegt bei etwa 750°C, seine Entzündungstemperatur bei etwa 450°C. Der LOI liegt mit 26 % ausreichend weit oberhalb des kritischen Wertes des Sauerstoffgehaltes der Luft von 21 %. Er ist höher als jener von XLPE (20 %), SBR (21,6 %), EPDM (23,5 %) oder PVC (24,3 %) [2].

Wenn es auf Grund der Entzündung anderer Quellen dennoch zur Verbrennung von Siliconelastomeren kommt, erweisen sich die geringe Rauchdichte und die mit 16 MJ/kg geringe Brandlast (XLPE: 42 MJ/kg, SBR: 17,6 MJ/kg, EPDM: 36 MJ/kg, PVC: 22,2 MJ/kg) als vorteilhaft [2]. Weitergehende Daten zum Brandverhalten von Siliconen finden sich in [13], [14].

Bei der Verbrennung von Siliconkautschuk werden keine toxischen Gase freigesetzt. Verbrennungsprodukte von Siliconkautschuk sind CO₂, H₂O und SiO₂. Die nicht leitfähige Asche aus SiO₂ trägt bei den Sicherheitskabeln mit Siliconisolierung zur langen Einsatzfähigkeit unter Feuer bei.

Verhalten bei hohen und tiefen Temperaturen

Isolierbauteile aus Siliconelastomeren werden erhöhten Temperaturen ausgesetzt, halten jedoch auch sehr tiefen Temperaturen stand. Die Wärmebeständigkeit der Siliconelastomere wird durch die im Vergleich zu Kohlenstoff-Polymeren erhöhte anorganische Komponente bewirkt. Als orientierende Werte für die zeitliche Beständigkeit von Siliconelastomeren unter erhöhter Temperatur findet man in [2]: bei 150°C - 2...4 Jahre, bei 200°C - 1 Jahr, bei 250°C - ¼ Jahr und bei 300°C - ca. 14 Tage.

Bei vielen Anwendungen, z.B. Kabelgarnituren ist es wichtig, das Silicone auch bei sehr tiefen Temperaturen ihre Elastizität beibehalten. Der Aufbau der Silicone trägt dazu bei, diese Forderung erfüllen zu können. Die unpolaren, beweglichen Methylgruppen schirmen nämlich die polaren Si-O-Einheiten ab und bewirken so, dass zwischen benachbarten Polymerketten nur geringe zwischenmolekulare Kräfte wirken. Das erklärt die sehr niedrige Glasübergangstemperatur der Poly(dimethyl)siloxane. Leider ist damit auch eine vergleichsweise niedrige mechanische Festigkeit von Siliconelastomeren verbunden.

Permeationsvermögen für Gase

Ebenfalls für den Einsatz von modernen Aufschiebegarnituren ist es von Bedeutung, dass gasgefüllte Hohlräume, die bei der Montage entstanden sind, möglichst rasch verschwinden. Auch hier ist der Aufbau der Silicone hilfreich. Die helixartige Struktur der Si-O-Kette führt nämlich zu einer offenen Struktur von Poly(dimethyl)siloxanen mit einem großen Anteil an „Hohlräumen“. Das hat zur Folge, dass Silicone im Vergleich zu anderen Polymeren eine weitaus höhere Gasdurchlässigkeit aufweisen.

Der Gasdurchlässigkeitskoeffizient von Poly(dimethyl)siloxan beträgt z.B. $4050 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, wohingegen der Wert von Polyisobutylen mit gleichem Polymersiationsgrad $8 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ beträgt.

Elektrische Festigkeit und Lebensdauer unter elektrischer Beanspruchung

Der im genormten Kurzzeitversuch unter Öl zu messende Wert der spezifischen Durchschlagspannung von Siliconelastomer-Platten erlaubt leider lediglich eine grobe Orientierung hinsichtlich der elektrischen Festigkeit. Weil sich der elektrische Durchschlag entlang von inneren Grenzflächen entwickelt, werden z.B. an hoch gefüllten Festkautschuken für Isolatoren 17 ... 18 kV mm⁻¹ gemessen, während an vergleichsweise niedrig gefüllten, niederviskosen Kautschuken Werte bis zu 30 kV mm⁻¹ ermittelt werden (bei einer Plattendicke von 1 mm).

Seine Vorteile gegenüber anderen Isoliertoffen kann der Siliconkautschuk erst zeigen, wenn die Beanspruchung wie bei Hochfeldisolierbauteilen im schwach inhomogenen elektrischen Feld erfolgt.

An geeigneten Anordnungen werden Kurzzeit-Durchschlagfeldstärken von ca. 100 kV mm⁻¹ gemessen. Dieser Wert ist im Temperaturbereich von $\vartheta = (20 \dots 120) \text{ }^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig [1]. Ursachen hierfür sind die hohe Bindungsenergie der Siloxan-Bindung und die beständige Gummi-Elastizität.

OESTERHELD weist auch darauf hin, dass die Verringerung der erzielbaren Durchschlagfeldstärke an voluminösen, praktischen Isolierungen im Vergleich zu Laborprüfkörpern für Siliconelastomere gering ist. Dies lässt sich durch die geringe Wirkung sogenannter technologischer Vergrößerungseffekte begründen. Der Verarbeiter hat mit dem vorgefertigten Siliconkautschuk einen Isolierstoff zur Verfügung, der bei der Verarbeitung gut vor äußeren Ein-

flüssen geschützt bleibt. Die Elastizität schützt vor der Bildung von Spannungen im Isolierstoff, die niedrigere elektrische Festigkeit verursachen können.

Eine weitere spezielle Eigenschaft von Siliconelastomeren⁶ ist die im elektrischen Feld äußerst geringe Alterung. Das äußert sich in einer von der Dauer der elektrischen Beanspruchung nahezu unabhängigen mittleren Durchschlagfeldstärke (Bild 7).

Der elektrische Durchschlag ist ausschließlich von der momentanen Beanspruchung abhängig, beliebige Vorbelastungen unterhalb der Durchschlagfeldstärke, die bei anderen Isolierstoffen stets zu einem Lebensdauerverbrauch führen, haben beim Siliconelastomer keinen Einfluß auf dessen elektrische Festigkeit [1].

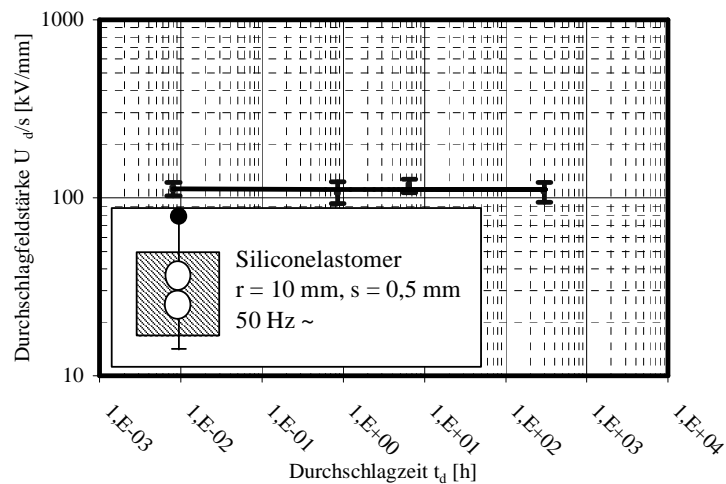


Bild 7 Lebensdauerkennlinie für ein Siliconelastomer, ermittelt in Spannungssteigerungsversuchen an Stab-Stab-Prüfkörpern (nach [1])

Wasserabweisende Wirkung

Saubere Siliconelastomere zeigen bekanntermaßen eine stark ausgeprägte wasserabweisende Wirkung der Oberfläche. Dies wird durch die chemische Konstitution der Oberfläche (CH_3 -Gruppen) hervorgerufen.

Speziell beim langjährigen Einsatz von Siliconelastomeren für Freiluftanwendungen in der Isoliertechnik hat sich der Hydrophobietransfer, die Migration unvernetzter, niedermolekularer Bestandteile aus dem Isolierstoff in die Verschmutzungsschicht hinein, als äußerst vorteilhaft erwiesen [9], [10]. Die Transportvorgänge aus dem Siliconelastomer in die Verschmutzungsschicht hinein gehen vergleichsweise schnell von statten (Bild 8, Bild 9).

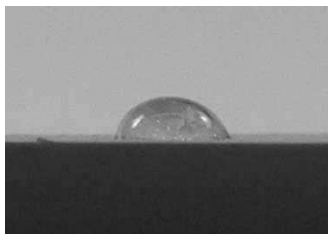


Bild 8 Wassertropfen 2 h nach Aufbringung einer zunächst hydrophilen Verschmutzungsschicht auf einer Isolierstoffplatte aus HV-Siliconkautschuk

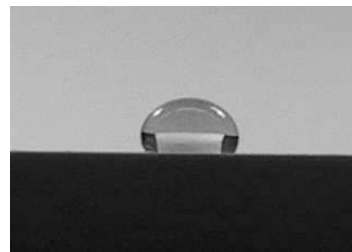


Bild 9 Wassertropfen 10 h nach Aufbringung einer zunächst hydrophilen Verschmutzungsschicht auf einer Isolierstoffplatte aus HV-Siliconkautschuk

⁶ hier wurde ein gießfähiges RTV-2-System untersucht

Zur Hydrophobierung von Verschmutzungsschichten werden nur kleinste Mengen von Niedermolekularen benötigt, so daß nach heutigen Erfahrungen und vorliegenden Untersuchungsergebnissen nicht davon auszugehen ist, dass der Effekt während der Lebensdauer von Isolierungen versagt [11]. Nach Entfernung der Verschmutzungsschicht von der Isolierstoffoberfläche zeigt auch diese wieder die gewohnt gute wasserabweisende Wirkung (Bild 10).

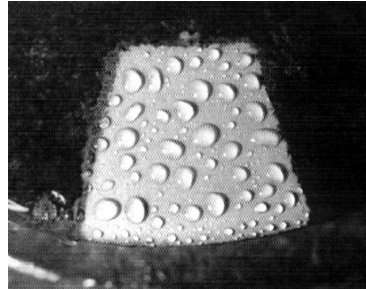


Bild 10 Benetzungsbild eines verschmutzten Isolatorabschnittes nach Abwischen mit Azeton und Besprühen

3 Kautschuke für die Isoliertechnik und deren Verarbeitung

Wie bei vielen anderen ingenieurtechnischen Entwicklungen hängt der Fortschritt eng von der Verfügbarkeit der Werkstoffe ab. Wie vorne bereits angesprochen, konnten zunächst nur peroxidisch vernetzende Festkautschuke oder RTV-2-Kautschuke eingesetzt werden. Später kamen hochviskose Flüssigkautschuke hinzu. Nachdem es so schien, als sei die Ära der Festkautschuke bald zu Ende, geht die Entwicklung neuerdings wieder in zwei Richtungen voran, die breitere Anwendung niederviskoser Flüssigkautschuke und die additionsvernetzenden Festkautschuke (Bild 11).

Entwicklung der Siliconkautschuke

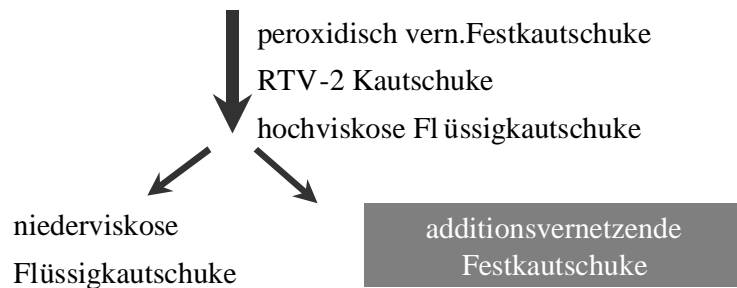


Bild 11 Zeitliche Entwicklung der Siliconkautschuke

Zur Herstellung elektrischer Isolierungen werden sämtliche Typen von Kautschuken verwendet. Mit steigender Viskosität kann wie folgt geordnet werden.

Kaltvernetzende Kautschuke, sogenannte RTV-Systeme werden als Basispolymer und Vernetzer im Verhältnis 9:1 angeliefert. Typische Liefergrößen sind (18+2) kg in Eimern, (180+20) kg in Fässern oder (900+100) kg im Stützcontainer. Nach dem Mischen und Entgasen (manuell oder maschinell) wird in vergleichsweise einfache Formen gegossen oder steigend gefüllt. Nach ggf. erneutem Entgasen wird der Kautschuk wahlweise bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur vernetzt.

Niederviskose Flüssigkautschuke (LSR) werden als Teile A und B im Verhältnis 1:1 angeliefert. Typische Liefergrößen sind (20+20) kg in Fässern und (200+200) kg in Fässern. Die Dosierung und Mischung der Teile erfolgt automatisch mit Hilfe von Misch- und Dosiermaschinen. Die Füllung von Formen kann wahlweise direkt aus der Misch- und Dosiermaschine oder auch mit dem Dosierzylinder der Spritzgießmaschine erfolgen. Solche

Isolierstoffe können zweckmäßig für größere Bauteile eingesetzt werden, weshalb die Vernetzungstemperatur mit (100 ... 130) °C oftmals niedriger gewählt wird als bei den hochviskosen Flüssigkautschuken.

Hochviskose Flüssigkautschuke (LSR) werden wie die niederviskosen angeliefert und verpackt. Die Dosierung und Mischung der Teile erfolgt auch hier mit Hilfe von Misch- und Dosiermaschinen, zur Füllung der Formen ist jedoch die Spritzgießmaschine unerlässlich. Diese Isolierstoffe werden typischerweise bei (120 ... 150) °C verarbeitet.

Aus der Sicht der Viskosität reihen sich hier nun die *Festkautschuke* mit niedriger Härte ein. Alle Festkautschuke werden durchweg als 1K-Materialien verarbeitungsfertig angeliefert und in modernen Fertigungen heute fast durchweg mit Spritzgießmaschinen verarbeitet. Additionsvernetzende Typen verarbeitet man bei (140 ... 160) °C, peroxidisch vernetzende Typen bei höheren Temperaturen.

Abschließend sind die Festkautschuke höherer Härte zu nennen, für die grundsätzlich das gleiche gilt wie für jene niedriger Härte.

4 Literatur

- [1] Oesterheld, J. : Dielektrische Eigenschaften von Silikonelastomer-Isolierungen bei hohen elektrischen Feldstärken, Dissertation, TU Dresden, 1995, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1996, ISBN 3-18-319621-2
- [2] Tomanek, A. : Silicones & Industry, Carl Hanser Verlag, München, ISBN 3-446-17264-5, Herausgegeben von Wacker-Chemie-GmbH, München
- [3] Janssen, H. : Ursache und Lebensdauer der Hydrophobie polymerer Isolierstoffe für Hochspannungs-Freiluftisolatoren, Dissertation, TU Braunschweig, 1999, Shaker Verlag GmbH, Aachen 2001, ISBN 3-8265-8602-6
- [4] Lambrecht, J. : Über Verfahren zur Bewertung der Hydrophobieeigenschaften von Silikonelastomer-Formstoffen, Dissertation, TU Dresden, 2001, Shaker Verlag GmbH, Aachen 2001, ISBN 3-8265-9129-1
- [5] Kuhl, M. : Geschichte der Kunststoff-Isolatoren unter dem Aspekt ihrer elektrischen Lebensdauer, DKE, 10. Sitzung des AK 451.02, Mannheim, September 1993
- [6] Hall, J.F. : History and Bibliography of Polymeric Insulators for Outdoor Applications, IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 8, No. 1, January 1993, pp. 376 – 385
- [7] Kuhl, M. : Aufbau, Eigenschaften und Betriebseinsatz von modernen Verbundisolatoren mit einer Schirmhülle aus Silikonelastomer, ETG-Fachbericht 68 (1997), S. 67-72
- [8] New Production Method Introduced at ABB for Polymeric HV Arresters, Insulator News and Market Report, Volume 8, Nr. 3, Mai/Juni 2000, vom Herausgeber
- [9] Bärsch, R.; Lambrecht, J.; Pilling, J.; Weichold, J.; Haim, K.D.: The Behaviour of Medium Voltage Cable Terminations at Artificial Pollution, CIRED 97, 2-5 June 1997, Conference Publication No. 438 by IEE, 1997, pp. 3.14.1 - 3.14.5
- [10] Lange, G.; Bärsch, R.; Lambrecht, J.; Liebermann, H.; Winter, H.-J.; Wolters, H.: Erste Betriebserfahrungen mit einem Silikoncoating auf Porzellanstützern unter Fremdschichtbedingungen, Elektrizitätswirtschaft, Jg. 97 (1998), Heft 23, S. 34 – 41
- [11] Bärsch, R.; Gustke, U.; Lambrecht, J.; Wolf, H. P.: On the Reproducibility and the Long Term Stability of the Hydrophobicity Transfer Ability of Silicones, wird veröffentlicht in den Proceedings der Internationalen Hochspannungskonferenz, Delft, August 2003
- [12] Kurda, K: Neue Verarbeitungstechnik zur Herstellung von großvolumigen HS-Garnituren aus LSR, Elektrizitätswirtschaft, Jg. 97 (1998), Heft 7, S. 44 ff
- [13] Buch, R.R: Rates of Heat Release and Related Fire Parameters for Silicones, Fire Safety Journal 17 (1991), S. 1 ff
- [14] Buch, R.R.; Dennis, W.E.; Monroe, C.M.; Chaffee, R.G.: Fire Properties of Silicones for the Electrical and Optical Fiber Cabling Industry, International Wire & Cable Symposium 1989, Proceedings
- [15] Noll, W.: Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, New York and London, 1968