Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association suisse des électriciens, de l'Association des entreprises électriques suisses

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen

Band: 74 (1983)

Heft: 24

Artikel: Hochpolymere als Dielektrikum für Mittelspannungskabel

Autor: Held, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-904901

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Hochpolymere als Dielektrikum für Mittelspannungskabel

F. Held

Der Anteil von Kabeln mit Feststoff-Dielektrikum auf Kunststoffbasis am gesamten Mittelspannungssortiment wächst ständig. Der Artikel gibt eine umfassende Übersicht über Herstellung, Struktur und Eigenschaften der eingesetzten Polymere. Im Hinblick auf künftige Weiterentwicklungen wird insbesondere auf die Möglichkeiten von Blends, d. h. Mischungen aus mehreren Komponenten, hingewiesen.

Dans l'ensemble de la gamme moyenne tension, le pourcentage de câbles avec diélectriques en matériaux solides à base de polymères croît sans cesse. L'article donne une vue complète sur la fabrication, la structure et les propriétés des polymères employés. En considération de développements ultérieurs, l'article mentionne en particulier les possibilités de «blends», c'est-à-dire de mélanges de plusieurs composants.

Adresse des Autors
Prof. Dr. *Fritz Held*, Huber und Suhner AG, 8330 Pfäffikon.

1. Einleitung

Feststoffkabel auf Kunststoffbasis unterscheiden sich in ihrem Aufbau ganz beträchtlich von den übrigen Mittelspannungs-Kabel-Typen, insbesondere was das Dielektrikum und den Schirm anbelangt. Dieser letztere muss sowohl beim Gas- als auch beim Öl/Papier-Dielektrikum absolut gas- und flüssigkeitsdicht sein.

Aber auch das Feststoffdielektrikum unterscheidet sich in sehr vielen Belangen vom flüssig- bzw. gasförmigen. Abgesehen davon, dass bei letzterem eine Regenerierung der Eigenschaften nach Teildurchschlag stattfindet, ist doch der wesentliche Unterschied der, dass das feste Dielektrikum in den seltensten Fällen, sicher aber nicht bei den heute verwendeten Kunststoffen, ein isotroper Körper ist, d. h. ein Körper, dessen mechanische und dielektrische Eigenschaften in jedem Raumpunkt und in jeder Richtung identisch sind. Wir werden später zeigen, warum das so ist und was für Konsequenzen dies für das Feststoff-Dielektrikum bedeutet.

2. Herstellung/Aufbau/Nomenklatur der wichtigsten polymeren Werkstoffe

Alle hier zur Diskussion stehenden Isolierstoffe sind mit einer Ausnahme (bei den silanvernetzten PE) reine Kohlenwasserstoffe, d. h. sie bestehen aus den beiden Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff. Betrachten wir zuerst das Polyäthylen (PE), einen der heute meistverbreiteten Kunststoffe. Fast zufälligerweise mit diesem Symposium kann das PE in diesem Jahr seinen 50. Geburtstag feiern. Das Ziel der 1933 bei der ICI durchgeführten Experimente war die Untersuchung von Hochdruckreaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten. Bei der Reaktion von Äthylen und Formaldehyd wurde bei der Demontage der Apparatur im Äthylen-Zuleitungsrohr eine weissliche, wachsartige Masse gefunden. Die Analyse ergab, dass es sich um ein Polymer von Äthylen handeln musste. Im gleichen Jahr gelang es, aus Äthylen bei hohen Drücken PE in Chargen von mehreren Gramm herzustellen.

Die Ähnlichkeit des Kunststoffes mit Guttapercha, einem kautschukähnlichen Naturprodukt, das damals in grossen Mengen zur Isolation von Unterwasserkabeln verwendet wurde, liess ein ähnliches Einsatzgebiet vorausahnen. Als die vorzügliche dielektrische Eigenschaft bekannt wurde, bestellte eine Kabelfabrik gleich 100 Tonnen, was ICI veranlasste, eine grosstechnische Anlage zu bauen, die kurz vor Ausbruch des Zweiten Weltkrieges in Betrieb genommen werden konnte. PE spielte dann im Zweiten Weltkrieg als strategisches Isoliermaterial in der Radartechnik (kleinster Verlustwinkel im Mikrowellenbereich) eine entscheidende Rolle in der Luftschlacht um England. Der damalige Preis, etwa 100 Fr./kg, sank nach dem Krieg drastisch auf 3–4 Fr./kg, als billiges Äthylen aus Erdöl verfügbar war. Der Jahresverbrauch beträgt heute weltweit etwa 5 kg pro Kopf, für folgende Anwendungsgebiete:

Folien (Verpackung)	75%
Beschichtung	5%
Kabelisolierungen	5%
Formteile (Spritzen)	7%
Rohre	5%
Übrige	3%

Bei der Herstellung von PE geht es im wesentlichen darum, aus dem kleinen Äthylen-Molekül (Monomeres genannt) durch Zusammenketten ein sehr langes PE-Molekül herzustellen. Dieses Aneinanderketten nennt man Polymerisation und das entstehende Produkt ein Polymeres. Geschieht das Wachstum überwiegend in einer Dimension, spricht man von linearen Po-

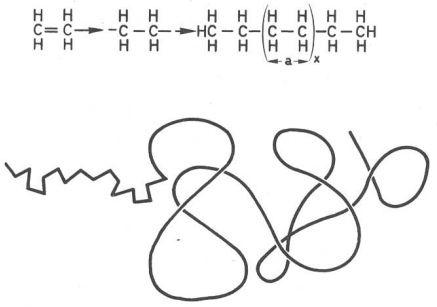


Fig. 1 Struktur von Polyäthylen

a = Abstand Kohlenstoff/Kohlenstoff in der Kette
= 0,254 Nanometer
x = Polymerisationsgrad = 10 000
Mittleres Molekulargewicht = 280 000
Moleküllänge = 10 000×0,254 Nanometer
= 2,5 Mikrometer

lymeren oder auch Linearkolloiden, weil in einer Richtung (Länge) bereits kolloide Dimensionen erreicht werden (s. Figur 1).

Je nach Polymerisationsverfahren (hoher Druck/niederer Druck, Radikal-/Ionenpolymerisation) entstehen sehr verschiedenartige Kettenmoleküle. Die Verfahren dienten und dienen teilweise noch zur Kennzeichnung der verschiedenen Typen, wie etwa Hochdruck PE, Niederdruck PE, Radikal PE und andere mehr. In den letzten Jahren haben sich die klassischen Unterschiede der Hoch- und Niederdruck-Polymerisation derart verwischt, dass die Herstellungsprozesse nicht mehr eindeutig den Produktegruppen zugeordnet werden können und eine Bezeichnung nach Dichte zweckmässig erscheint, wobei etwa folgende Gruppen gebildet werden können:

	Dichte kg/m³
Polyäthylen niedere Dichte LDPE	914–935
Lineares Polyäthylen niedere Dichte LLDPE	918–945
Polyäthylen hohe Dichte HDPE	941–965

Die Dichteunterschiede rühren daher, dass je nach Herstellungsbedingungen (Druck, Temperatur, Katalysator) die monomeren Äthylenmoleküle sich nicht wie bei einer Perlenkette aneinanderreihen, sondern mehr oder weniger Seitenketten, sog. Verzweigungen, bilden. Die drei Gruppen sind schematisch in Figur 2 dargestellt.

Neben dieser Variabilität in der Struktur (Form) der Polymere kommen zwei weitere, wichtige Parameter hinzu, die das Eigenschaftsbild der

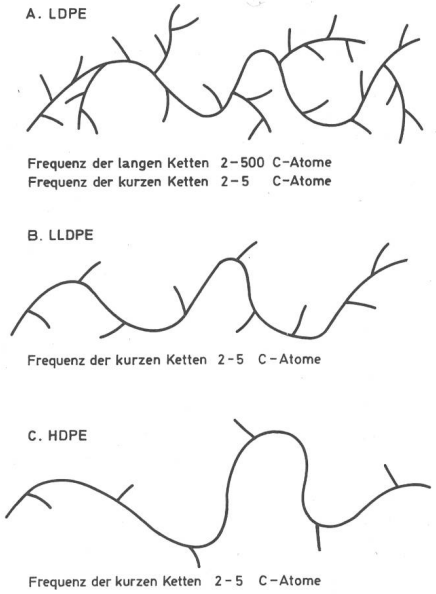


Fig. 2 Molekülformen verschiedener PE-Typen

verschiedenen PE-Typen stark verändern. Es sind dies Molekülgrösse (Molekulargewicht) und die Molekulargewichtsverteilung. In Figur 3 sind für zwei PE-Typen mit ähnlichem mittlerem Molekulargewicht die Verteilungskurven aufgezeichnet.

Generell kann gesagt werden, dass hohe Molekulargewichte die mechanischen Eigenschaften verbessern, aber die Verarbeitbarkeit erschweren. Bei gleichem Molekulargewicht ist eine engere Molekulargewichtsverteilung für die Verarbeitung vor allem dann günstig, wenn es darum geht, die Restspannungen beim Erstarren der Schmelze minimal zu halten. Dagegen sind Produkte mit breiter Molekulargewichtsverteilung bei niederen Temperaturen verarbeitbar. Die drei wichtigen Parameter

- Molekülform
- Molekülgrösse (Molekulargewicht)
- Molekülgrössenverteilung

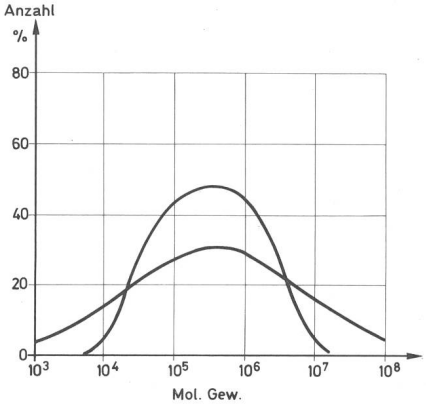


Fig. 3 Unterschiedliche Molekulargewichtsverteilung zweier PE-Typen

erklären die ausserordentlich grosse Zahl von PE-Typen, die sowohl hinsichtlich Verarbeitbarkeit als auch Eigenschaften im festen Zustand dem jeweiligen Anwendungsgebiet möglichst optimal angepasst sind.

3. Anordnung der Makromoleküle im Verband (amorphe und kristalline Bereiche), Einfluss auf Eigenschaften

Wenn man die Molekülformen der Figur 2 betrachtet, so wird klar, dass die Anordnung im Verband, d. h. im festen Zustand, verschieden ist. Je symmetrischer ein Molekül aufgebaut ist, desto grösser ist die Tendenz zu einer Ordnung, desto geringer sind die Bindungsabstände und um so stärker sind die Bindungskräfte zwischen den Molekülen. Ein Mass für die zwischenmolekularen Kräfte ist die Schmelz- oder Erweichungstemperatur. Am Beispiel einer niedermolekularen Verbindung, auch eines Kohlenwasserstoffs, dem Paraffin, soll der Einfluss der Form auf die Bindungskräfte gezeigt werden (Figur 4).

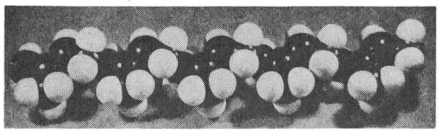
Mol. Gew.	Konstitutions-Formel	Gestalt (schematisch)	F.P. °C
338	$CH_3-(CH_2)_{22}-CH_3$		+50
338	$C_8H_{17}-CH-C_8H_{17}$ (C_7H_{15})		-13
338	$C_6H_3-CH-CH_2-CH_2-CH-C_6H_{13}$ (C_4H_9, C_4H_9)		-66
338	$C_6H_{13}-CH-CH_2-CH-C_6H_{17}$ (CH_3, C_6H_{13})		-80

Fig. 4 Einfluss der Molekülgestalt auf den Schmelzpunkt (F.P.) bei reinen Kohlenwasserstoffen

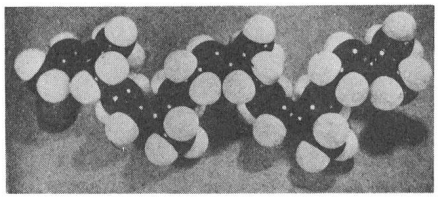
Bei linearen Makromolekülen werden die Unterschiede, bedingt durch die Länge des Moleküls, verwaschen, sind aber deutlich erkennbar (Fig. 5 und 6).

Konstitutions-Formel	Raumbeanspruchung eines Kettenteilstückes	Kettenabstand m Å	F.P. °C
Polyaethylen		4,3	120
Polyisobutylen		4,6	50
Trans-Polyisopren (β-Guttapercha)		4,8	60
Cis-Polyisopren (Rohkautschuk)		4,9	30

Fig. 5 Einfluss der Gestalt auf Kettenabstand und Schmelzpunkt (F.P.) bei hochpolymeren Kohlenwasserstoffen



Trans-Polyisopren (β-Guttapercha)



Cis-Polyisopren (Rohkautschuk)

Fig. 6 Stuartsche Molekülmodelle von Guttapercha und Kautschuk

Lineare Makromoleküle mit einer Symmetrieachse (dies trifft für PE von Verzweigung zu Verzweigung zu) zeigen eine ausgesprochene Ordnungstendenz, die zu kristallinen Bereichen, sog. Kristalliten, führen kann. Diese wiederum können sich zu dreidimensionalen Aggregaten ordnen, die man als sogenannte Sphärolithe bezeichnet (s. Fig. 7).

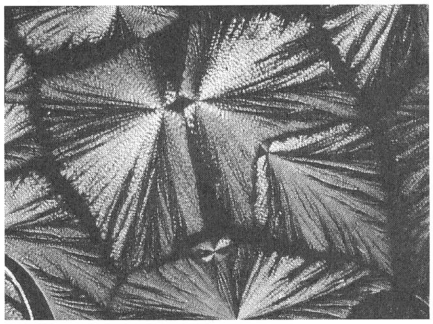
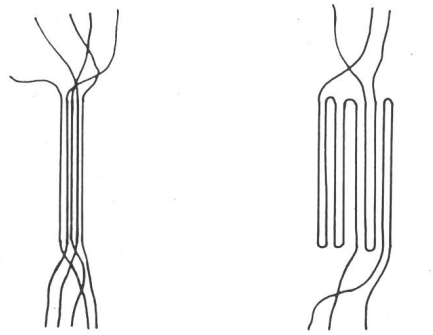


Fig. 7 Sphärolith von LDPE

Die Ordnung zum Kristallit erfolgt in der Regel durch Faltung oder Parallel-Lagerung in der Weise, dass das einzelne Linearkolloid sowohl kristallinen wie ungeordneten oder amorphen Bereichen angehört (s. Fig. 8).



Parallellagerung parallel gefaltet

Fig. 8 Bildung kristalliner Bereiche bei Linearpolymeren (schematisch)

Wir haben es bei PE, wie übrigens bei einer grossen Zahl kristalliner Hochpolymere, mit sogenannten semikristallinen Werkstoffen zu tun. Der Grad der Kristallisation ist beim

LDPE	~ 50%	Tm 100–115 °C
LLDPE	~ 70%	Tm 100–115 °C
HDPE	~ 80%	Tm 130–135 °C

Tm = Schmelzintervall

Das Verhältnis kristallin/amorph beeinflusst primär die mechanischen Eigenschaften und die Erweichungstemperaturen und damit die Zeitstandfestigkeit. Im Kristall sind die Bindungsabstände minimal, die Bindungskräfte am grössten. Sie sind primär verantwortlich für die hohen mechanischen Werte. Am Beispiel der Zugfestigkeit in Funktion der Temperatur geht dies deutlich hervor (s. Fig. 9).

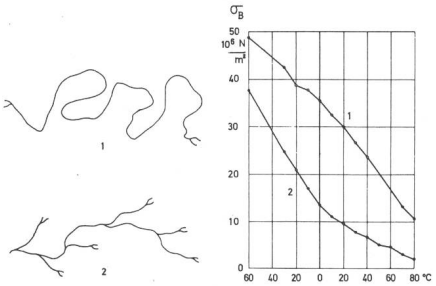


Fig. 9 Einfluss von Struktur und Kristallinität auf die mechanischen Eigenschaften, dargestellt am Beispiel der Zugfestigkeit in Funktion der Temperatur

① = HDPE
② = LDPE

Es ist klar, dass die Kristallbildung derart komplexer Systeme stark abhängig ist von der technischen Vorgeschichte, d. h. Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze beim Extrudieren oder Spritzgiessen. Die Dichteveränderung nach raschem Abkühlen und Lagern ergibt folgende Werte:

Auslagerzeit	Dichte kg/m³
1 h	917,3
1 Tag	918,3
6 Tage	918,9
17 Tage	919,8
133 Tage	920,2
sehr langsam abgekühlt	922

Es wird später gezeigt, dass Grösse und Konzentration der Sphärolithe nicht nur die mechanischen Eigenschaften, sondern auch das dielektrische Verhalten massgeblich beeinflusst.

Wie übrigens die Symmetrie der Linearkolloide die Kristallbildung und damit die Eigenschaften eines polymeren Werkstoffes stark beeinflusst, soll ergänzend am Beispiel des Polypropylens demonstriert werden.

Das Propylen-Monomere oder Grundmolekül ist asymmetrisch gebaut, es entstehen mithin bei einer statistischen Polymerisation asymmetrische Linearkolloide, das sog. ataktische PP. Mit Hilfe bestimmter Katalysatoren kann man die asymmetrischen PP-Moleküle so aneinanderreihen, dass ein symmetrisches Linearkolloid entsteht, das sog. Isotaktische Polypropylen. Vereinfachter Vergleich mit dem Zusammenkuppeln von Eisenbahnwagen mit dem Gang in der Mitte «Äthylenmolekül» und dem Gang auf der Seite «Propylenmolekül»: Das ataktische PP (asymmetrisches Linearkolloid, d. h. der Seitengang des Eisenbahnwagens ist statistisch verteilt rechts oder links) ist praktisch amorph (Kristallitanteil ~ 5%), das isotaktische PP (symmetrisches Linearkolloid, d. h. der Seitengang ist immer auf der gleichen Seite, entweder rechts oder links) ist weitgehend kristallin (Kristallitanteil = 70%). Demzufolge sind auch Dichte und mechanisches Verhalten total verschieden:

	Dichte	Zugfestigkeit
PP ataktisch	860 kg/m³	0,7 N/mm²
PP isotaktisch	900 kg/m³	41 N/mm²

4. Thermodynamische Zustandsformen der Linearkolloide

Da eine Kunststoffisolation in der Regel durch Extrusion auf den Leiter aufgebracht wird, durchläuft sie in Funktion der Temperatur sehr verschiedene Zustandsformen, dies übrigens auch im Betrieb in Funktion der Belastung bzw. Lastwechsel. Man kann grob vier Zustände feststellen, wie sie aus Figur 10 ersichtlich sind.

Punktierte Linien bedeuten Beweglichkeit (Platzwechsel) der Linearkolloide.

- Keine Platzwechselreaktion: eingefrorener Zustand oder Glaszustand
- Platzwechsel kleiner Kettenteilstükke: lederhart, zäher Zustand
- Platzwechsel ganzer Segmente zwischen den Verknäuelungen (Knotenpunkte): kautschukartiger Zustand

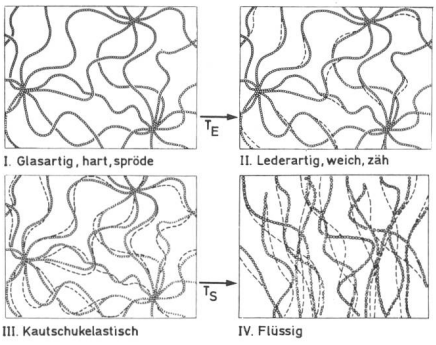


Fig. 10 Thermodynamische Zustandsformen bei Linearpolymeren in Funktion der Temperatur

oberer Bildteil: Übergang von Zustand I in Zustand II beim Überschreiten der Erweichungstemperatur T_E

unterer Bildteil: Übergang von Zustand III in Zustand IV beim Überschreiten der Schmelztemperatur T_S

- Platzwechsel der Linearkolloide als Ganzes: flüssiger Zustand.

Man kann heute mit Hilfe von Schwingungsmessungen sog. thermomechanische Kurven direkt aufzeichnen. Für ein teilkristallines Polymer ergibt sich ein Bild gemäss Figur 11.

Jedes Linearkolloid durchläuft in Funktion der Temperatur einen Zustand der sog. Entropieelastizität. Nun gibt es zahlreiche Linearkolloide, die bereits bei Zimmertemperatur eine grosse Segmentbeweglichkeit aufweisen, d. h. ihren Glaspunkt bzw. Erweichungspunkt bei tiefen Temperaturen haben. Sie spielen in dieser Form als Werkstoff nur in Sonderfällen eine Rolle. Ihre Festigkeit ist gering und sehr stark temperaturabhängig (rasches Erreichen von TM). Wenn man an Stelle der losen Verknäuelung eine atomare Verknüpfung zwischen den Ketten einbaut (Vernetzung oder Vulkanisation), ändert sich das mechanische Verhalten vollständig. Der gummielastische Zustand bleibt über ein

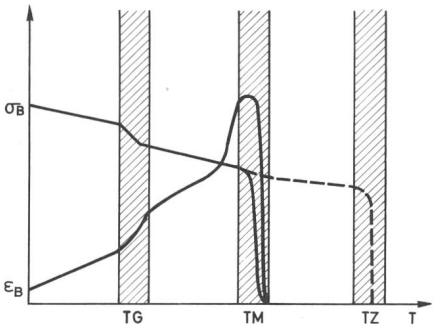


Fig. 11 Mechanische Eigenschaften von teilkristallinen Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur

TG = Glastemperatur
TM = Schmelzpunkt
TZ = Zersetzungstemperatur

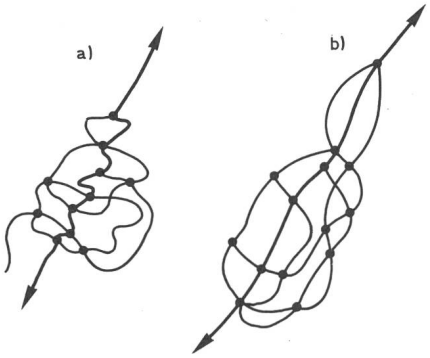


Fig. 12 Struktur von vernetztem Kautschuk

a = ungedehnt
b = gedehnt

weites Temperaturgebiet erhalten, bis zur thermischen Zersetzung (Krakkung) der Linearkolloide (gestrichelte Kurve in Fig. 11). Von einer Entropieelastizität spricht man deshalb, weil durch äussere Kräfte die wahrscheinliche Form des Linearkolloids in eine unwahrscheinliche übergeführt wird (Entropie-Verkleinerung). Sobald die Kraft weggenommen wird, nimmt das Linearkolloid wieder seine ursprüngliche Lage ein, wie dies in Fig. 12 schematisch dargestellt ist.

5. EPR und EPDM Kautschuk Compounding und Eigenschaftsbild

Durch Verknüpfung verschiedener Monomeren durch sog. Copolymerisation kann die Einfriertemperatur in fast beliebigen Grenzen variiert werden. Ausgehend von 2 verschiedenen Monomeren gibt es vier Möglichkeiten des molekularen Aufbaus (s. Fig. 13).

Da auch mehr als zwei Monomere polymerisiert werden können, sind die Variationsmöglichkeiten der Copolymere und damit die Variation der Eigenschaften sehr gross.

Bei der statistischen Polymerisation von Äthylen (symmetrisches Grundmolekül) und Propylen (asymmetrisches Grundmolekül) entstehen die

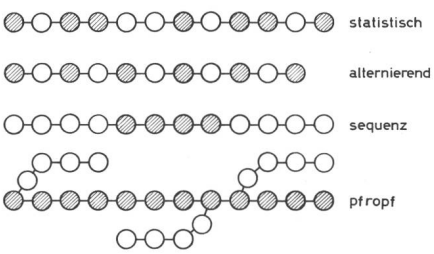


Fig. 13 Möglichkeiten des molekularen Aufbaus von Copolymeren

EP-Rubber, ein preisgünstiger Kautschuk, da hier die gleichen Ausgangsmaterialien (Rohstoffe) verwendet werden, wie für die Herstellung der wichtigen Thermoplasten PE und PP. Bei einem Gehalt von ~ 55% Äthylen entstehen praktisch amorphe Strukturen ohne polare Gruppen, die sich ohne Zusatzstoffe hinsichtlich Verlustwinkel und DK analog verhalten wie PE. Eine Vernetzung kann nur mit Peroxyden bei hoher Temperatur und hohem Druck durchgeführt werden. Um die Vernetzungsmöglichkeiten, wie sie in der Kautschukindustrie üblich sind, auswerten zu können, wird eine 3. Komponente, eine sog. Dien-Komponente, mit einpolymerisiert. Es entsteht das EPT (Äthylen-Propylen-Terpolymer) mit etwa 4 bis 12 seitenständigen Doppelbindungen pro 1000 C-Atomen. In beiden Elastomeren ist die Hauptkette gesättigt und gegen thermische Einflüsse und Oxydation entsprechend stabil. Zurzeit gibt es etwa zehn solcher technisch verwendeten Ter-Komponenten, die sich vor allem in der Vernetzungsgeschwindigkeit und Vernetzungsdichte unterscheiden.

Kurz noch ein paar Worte zur Nomenklatur dieser beiden Produktegruppen. Es gibt zwei Bezeichnungsarten, die oft durcheinandergebracht werden.

Reine Äthylen-Propylen Copolymerisate heissen entweder

EPR (Äthylen-Propylen-Rubber) oder
EPM (Äthylen-Propylen-Polymethylen)

Äthyl-Propylen-Dien Copolymerisate heissen entweder

EPT (Äthylen-Propylen-Terpolymere) oder
EPDM (Äthylen-Propylen-Dien-Polymethylen)

In Figur 14 sind die Strukturen schematisch dargestellt.

Die beiden Elastomere sind, wie dies übrigens bei allen Linearkolloiden mit hoher Elastizität der Fall ist, auch im vernetzten Zustand als Werkstoff für Kabelisolationen nicht brauchbar. Obschon durch die Vernetzung das kautschukelastische Verhalten über einen sehr weiten Temperaturbereich stabilisiert werden kann, zeigen sie ohne bestimmte Zusatzstoffe mechanisch zu geringe Festigkeiten, vor allem aber einen zu kleinen Druckmodul (Härte) und stellen auch verarbeitungstechnisch Probleme. Die Ver-

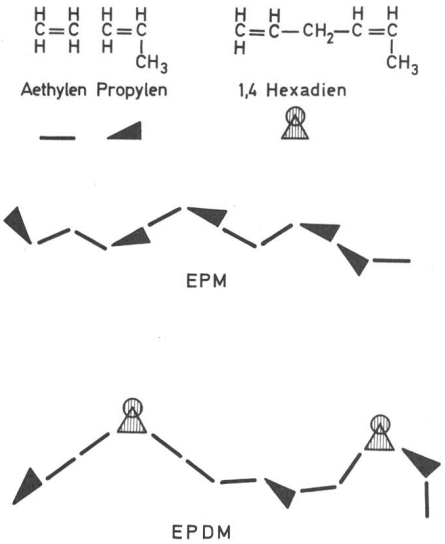


Fig. 14 Aufbau und Struktur von EPM und EPDM

wendung von EPM und EPDM als Isolationswerkstoff bedingt somit Kenntnisse im Compounding (Rezepturentwicklung und Mischungstechnik). Die mechanischen, dielektrischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften können durch geeignete Wahl der Mischungskomponenten wie Füllstoffe, Stabilisatoren, Vernetzungsmittel usw. in weiteren Grenzen variiert werden. Während also bei einem PE für Hochspannungsisolationen ein verhältnismässig definiertes Material mit entsprechenden Eigenschaften vorliegt, ist bei EPM und EPDM ein weites Spektrum von Eigenschaften möglich, wobei die Optimalisierung einer bestimmten Eigenschaft meist mit Verschlechterung anderer Eigenschaften erkauft werden muss. Eine Basisrezeptur für Hochspannungsisolationen ist nachfolgend dargestellt.

EPM/EPDM	100
Füllstoffe	130
Vernetzungsmittel	7
Stabilisatoren	3
Alterungsschutzmittel	2
Silan A-172	1
Zugfestigkeit	5–8 N/mm²
Dehnung	250–350%
Härte	65–75 ShA
D.K.	2,5–3,5
Verlustwinkel bei 60 Hz/20 °C	0,5–1,5%

Der Vorteil bei Verwendung von Elastomerwerkstoffen ist ohne Zweifel der, dass man durch geschicktes Compounding spezielle Eigenschaften, wie etwa die Wärmeleitfähigkeit, Wärmedehnung oder die Durchschlagsfestigkeit, hochzüchten kann, eine Entwicklung, die sicher noch lange nicht abgeschlossen ist. Diese Vorteile müssen allerdings im Vergleich zu PE mit etwas höheren dielektrischen Verlusten erkauft werden, die im Mittelspannungskabelbereich 5–30 W/100 m betragen. Was speziell die Wärmeleitfähigkeit von PE/VPE und EPM betrifft, so findet man recht widersprüchliche Angaben, insbesondere in Funktion der Temperatur. In Figur 15 sind einige Daten zusammengestellt.

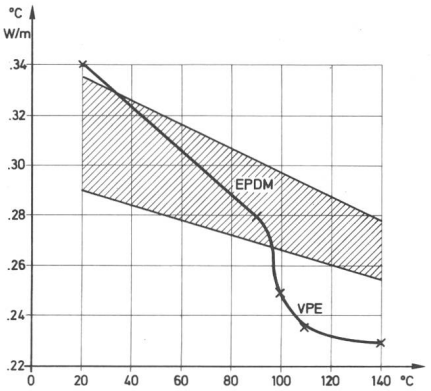


Fig. 15 Wärmeleitfähigkeit von VPE und EPDM in Abhängigkeit von der Temperatur

Gesichert ist, dass die Temperaturabhängigkeit nicht nur der Wärmeleitfähigkeit, sondern auch der mechanischen Eigenschaften bei den EPM/EPDM-Systemen kleiner ist als bei vernetztem PE, wie dies am Beispiel der Zugfestigkeit ersichtlich ist (Fig. 16).

Diese Vorteile von EPM/EPDM-Systemen gegenüber VPE im Überlastbereich dürfen auch aus Praxisversuchen als gesichert gelten. Für die Kabelverlegung spielt ohne Zweifel auch die Biegsamkeit eine wichtige Rolle. Hier zeigen EPM und EPDM-Systeme gegenüber PE und VPE wesentlich günstigere Eigenschaften (ungefähr 10× weniger steif).

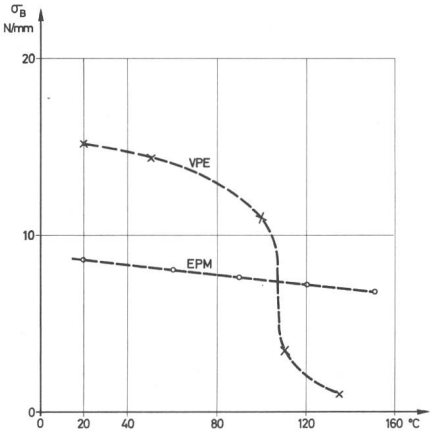


Fig. 16 Bruchfestigkeit von VPE und EPM in Abhängigkeit von der Temperatur

6. Vernetzungsmöglichkeiten von PE

Es wurde bereits festgestellt, dass kautschukelastische Systeme (Elastomere) wie EPM und EPDM ohne atomare Vernetzung als Kabelisolationsmaterial nicht verwendet werden können. Anders verhalten sich jene Linearkolloide, deren Erweichungstemperatur bzw. Kristallisationstemperatur (sofern es sich um semi-kristalline Polymere handelt) bei wesentlich höheren Temperaturen liegt, wie dies beim LDPE, LLDPE und HDPE der Fall ist. Diese Stoffe verhalten sich bis zu einer bestimmten Temperatur (Erweichungspunkt) wie feste Stoffe und gehen dann, wie bereits dargestellt wurde, über einen thermoelastischen in den plastischen Zustand über. Sie verhalten sich wie echte Thermoplaste oder Plastomere, d. h. ihre mechanischen Eigenschaften sind im Bereich der Erweichungstemperatur sehr stark temperaturabhängig. Durch atomare Vernetzung, d. h. durch gegenseitige Verknüpfung der Linearkolloide (in der Regel Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung), wird die Thermoplastizität ganz wesentlich verkleinert, bei nur geringen Änderungen der mechanischen Werte, gemessen bei Raumtemperatur. Das Deformationsverhalten unter konstanter Last in Funktion der Temperatur ist aus Figur 17 ersichtlich.

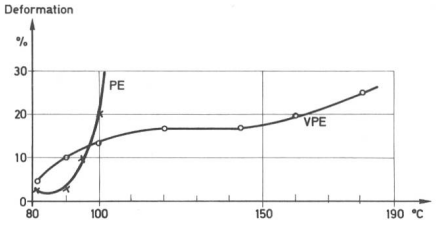


Fig. 17 Deformationsverhalten von PE und VPE unter konstanter Last in Abhängigkeit von der Temperatur

Überall dort, wo unter irgendeiner mechanischen Beanspruchung (Zug, Druck, Schub) Temperaturen von über 90 °C während längerer Zeit auftreten, findet das unvernetzte PE seine Anwendungsgrenzen.

Ausgangsreaktion für alle Vernetzungsmethoden ist die Bildung von Radikalen durch Wasserstoffabspal-

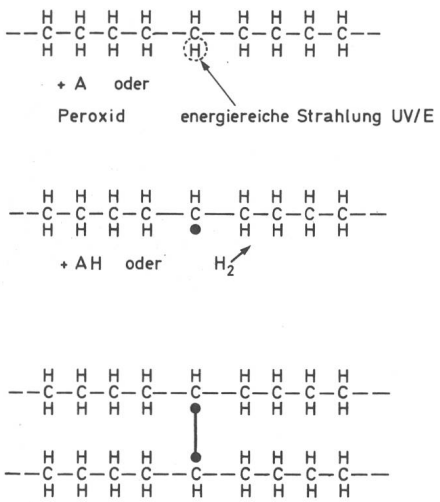


Fig. 18 Schematische Darstellung des Vernetzungsvorgangs

tung an einem Kohlenstoffatom, schematisch in Figur 18 dargestellt.

Radikalbildner, wie z. B. die Peroxyde, benötigen zur Wasserstoffabspaltung eine bestimmte Reaktionstemperatur (minimal ~160–250 °C), damit die Reaktion in Gang kommt. Bei der Peroxydspaltung entstehen niedermolekulare Verbindungen, die bei diesen Temperaturen leicht verdampfen. Die Festigkeit des PE bei diesen Temperaturen reicht, wie eben gezeigt wurde, nicht aus, um dem entstehenden Druck standzuhalten. Die entstehenden flüchtigen Substanzen bilden Risse und Bläschen in dem Material. Nur durch Zuführung von äusserem Druck kann die Bildung von Hohlräumen dieser Art vermieden werden. Daher benötigt die Peroxydvulkanisation, zum mindesten für hochwertige Kabelisolation, sowohl Temperatur wie Druck. Über die verschiedenen Verfahren wird an anderer Stelle referiert. Die Peroxydvernetzung, auch chemische Vernetzung genannt, ergibt statistisch die gleichmässigste Vernetzung, vorausgesetzt dass der Radikalbildner gleichmässig verteilt ist. Bei den Vernetzungstemperaturen befindet sich das PE im amorphen, thermoelastischen Zustand mit hoher Beweglichkeit der gebildeten Radikale und damit hoher Wahrscheinlichkeit, dass sich Radikale verschiedener Linearkolloide treffen und eine Vernetzungsreaktion eingehen. Polare Rückstände (Spaltprodukte von den Peroxyden) müssen als Nachteil, im Sinne eines inhomogenen Dielektrikums, gewertet werden.

Komplexer sind die Verhältnisse bei der Strahlenvernetzung. Auf die verfahrenstechnischen Probleme, vor allem bei dickeren Isolationsschichten, soll hier nicht eingegangen werden. Neben der Wasserstoffabspaltung (Radikalbildung) werden auch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen gespalten, wobei auch niedermolekulare Kohlenwasserstoffe entstehen können. Wesentlich aber ist die Tatsache, dass die Vernetzung im amorphen und kristallinen Bereich nicht gleich verläuft. Im kristallinen Bereich ist die Beweglichkeit der gebildeten Radikale sehr klein und daher die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Radikale zusammenketten, gering. Die Vernetzungsdichte ist in den amorphen Bereichen wesentlich höher als in den kristallinen. Die Auswirkungen dieser unregelmässigen Vernetzung auf das Verhalten des Dielektrikums sind, soweit wir dies der Literatur entnehmen konnten, noch nicht untersucht.

Grundsätzlich anders verläuft die sog. Silanvernetzung. Hier wird in einer ersten Stufe ebenfalls mit Hilfe eines Radikalbildners auf die Polyäthylenkette ein Vinyl-Silan aufgepfropft. In einer zweiten Reaktion werden dann mit Hilfe eines Katalysators und Wasser die Silan-Seitenketten miteinander verknüpft. Der Prozess lässt sich schematisch etwa wie in Figur 19 gezeigt darstellen.

Die Vernetzungsreaktion mit Wasser erfolgt bei Normaltemperatur. Da hierbei das PE mechanisch genügend hohe Werte aufweist, ist die Bildung niedermolekularer Produkte nicht mit der Bildung von Blasen oder Rissen gekoppelt. Da es sich ferner bei der Wasservernetzung um einen Diffusionsprozess handelt, die Diffusionsgeschwindigkeit selbst stark temperaturabhängig ist, kann durch Temperaturerhöhung die Vernetzungsgeschwindigkeit wesentlich erhöht werden, ein Prozedere, das vor allem aus ökonomischen Gründen bei dickwandigen Isolationsschichten angewendet werden muss. Die Herstellung silanvernetzbarer Systeme hat in den letzten Jahren zahlreiche Wandlungen erfahren mit dem Ziel, das aufwendige 2-Stufen-Verfahren zu einem 1-Stufen-Verfahren zu entwickeln, bei dem Misch- und Extrudationsprozess simultan im gleichen, allerdings speziell ausgelegten Extruder durchgeführt werden (Monosil-Verfahren). Die Siloxanvernetzung könnte grundsätzlich auch auf EPM-Systeme übertragen werden, wobei allerdings dort wegen der geringen Festigkeit im unvernetzten Zustand eine Vernetzung ohne Druck fraglich erscheint. Wieweit das Siloxanverfahren im Mittelspannungsbereich erfolgreich eingesetzt werden kann, ist zurzeit noch in Untersuchung.

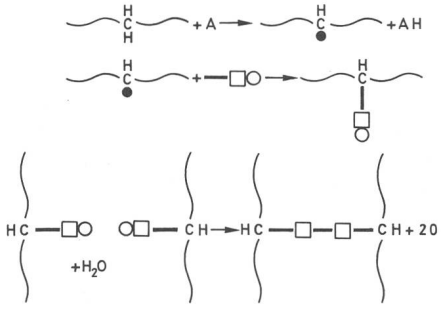


Fig. 19 Schema der Silanvernetzung

7. Die Mikrostrukturen des Polymerdielektrikums und ihr Einfluss auf das Langzeitverhalten

Es soll hier nicht über die verschiedenen Ursachen des Treeings (Water Treeing oder Electrochemical Treeing) und ihr Einfluss auf die Lebensdauer im Detail diskutiert werden. Im letzten Kabelseminar wurde von Zaengl und Capol auf die wichtigsten Mechanismen hingewiesen; ebenso wurde an der Cigre 1982 über den Einfluss der Feuchtigkeit ausführlich berichtet. Es steht heute allgemein fest, dass die Langzeit-Spannungsfestigkeit polyolefinisolierter Mittel- und Hochspannungskabel im wesentlichen durch Fehlstellen bestimmt wird. Ein grosser Teil dieser Fehlstellen tritt zufällig auf, wie etwa:

- Verunreinigungen (Fremdstoffe)
- Ablösungen Isolation-/Leiterschicht)
- Risse und Blasen (Mikroporosität) in Funktion des Herstellungsprozesses bzw. mechanische Beanspruchung (thermische Wechselfestigkeit).

Demzufolge sind die Durchschlagsspannungen nach verschiedenen Prüfverfahren ebenso zufällig verteilt, und es sind daher statistische Methoden für die Auswertung solcher Ergebnisse zu verwenden. Daneben gibt es aber auch Einflüsse, die systembedingt sind und mit der Morphologie des festen Dielektrikums zusammenhängen.

Sowohl beim PE/VPE wie auch beim EPM/EPDM liegt ein 2-Phasen-System vor, eine amorphe Matrix, darin eingebettet Kristallite, im Falle des PE aus artgleichem, im Falle EPM/EPDM aus artfremdem Material. Für

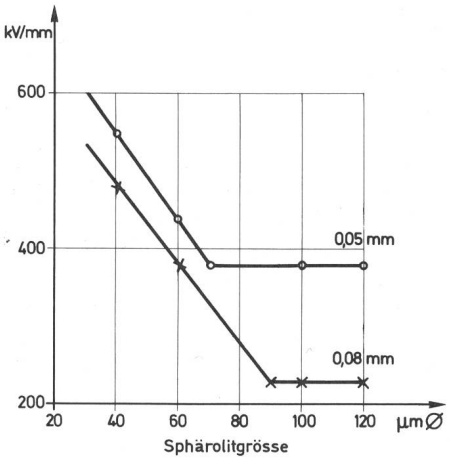


Fig. 20 Durchschlagfestigkeit in Abhängigkeit von der Sphärolitgrösse bei unterschiedlicher Probendicke

die Hohlraumbildung kritisch ist in beiden Fällen die Grenzfläche kristalline/amorphe Phase. Kristallite und amorphe Phase unterscheiden sich sowohl hinsichtlich Dichte, mechanischer und thermischer Eigenschaften beträchtlich, und dies bedeutet erhöhte Spannungszustände an den Grenzflächen, die bei äusserer Beanspruchung (mechanisch oder thermisch) zur Bildung von Mikrorissen führen können.

Untersuchungen beim PP ergaben zudem folgende Resultate (Kristallisationsgrad 85%):

- Die Durchschlagfestigkeit der Kristallite ist zwei- bis dreimal grösser als die Durchschlagfestigkeit der Kristallgrenzflächen oder Korngrenze.
- Je grösser die Kristallite, desto geringer die Durchschlagfestigkeit der Korngrenze (Fig. 20).

Der geradlinige Verlauf (parallel Abszisse) hängt mit der mittleren Sphärolithgrösse zusammen, die hier mit der Probendicke übereinstimmt. Die wesentlich geringere Durchschlagfestigkeit der Korngrenze wird damit erklärt, dass erstens bei der Kristallisation sich Verunreinigungen ansammeln und zweitens bei der wesentlich geringeren Dichte (geringer Ordnungsgrad an der Phasengrenzfläche) die freien Weglängen und damit die Elektronenbeweglichkeit grösser ist und Teilentladungen bevorzugt an dieser Phasengrenzfläche stattfinden. Durch Permeabilitätsmessungen mit Hexan konnte ferner gezeigt werden, dass bei kleiner Kristallgrösse die Dichte der Korngrenze stark zunimmt, was eine geringere Elektronenbeweglichkeit und damit eine höhere Durchschlagfestigkeit bedeutet. Durch Zusatzstoffe in geringsten Mengen kann man bei PE das Kristallwachstum, d. h. die Kristallitgrösse beeinflussen. Man spricht in diesem Falle von sog. Nukleierungs-Agentien, die primär die Keimzahl erhöhen und damit die Kristallitgrösse erniedrigen. Mit 1% Ceresinwachs erhöht sich die Durchschlagsfestigkeit (homogene Verteilung vorausgesetzt) um einen Faktor 1,3 bis 1,6. Über Nukleierung soll später noch gesprochen werden. Die Kristallitgrösse, oder allgemeiner die Morphologie des Polymeren, kann auch beeinflusst werden durch das Molekulargewicht. Mit Zunahme des Molekulargewichts nimmt die Verzweigung zu und damit die Kristallinität und Dichte ab. Dagegen nimmt die Zahl der Kristallite zu, d. h. ihre mittlere Grösse wird kleiner, was zu einer Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit führt. Die Feinstruktur der Sphärolithe wird damit erklärt, dass die grössere Zahl Verzweigungen ebenfalls als Kristallkeime wirken. Einige Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle I dargestellt.

Einfluss des Molekulargewichtes Tabelle I

Mol.-Gew. × 10^3	Kristallinität %	Dichte kg/m³	Verzweigungsgrad CH_3/1000 C	∅ Sphärolith µm	kV/mm
26	83,4	976	3,92	20–30	380
124	77	954	5,9	10–14	455
372	76	940	8,2	8–10	480
612	75	937	8,5	5– 7	495

Diese Ergebnisse an PE und VPE lassen sich nur bedingt auf EPM und EPDM-Systeme übertragen. Immerhin weiss man, dass Füllstoff-Oberflächen, auch wenn es sich um verhältnismässig inaktive handelt, vor allem polare Verunreinigungen absorbieren und die Grenzfläche qualitativ ähnliche Eigenschaften aufweisen kann wie beim PE.

Für beide Systeme wesentlich ist aber die Tatsache, dass an der Grenze der kristallinen und amorphen Phase durch thermische oder mechanische Beanspruchung submikroskopische Risse entstehen können, Hohlräume (voids) also, in denen im elektrischen Feld Teilentladungen stattfinden. Figur 21 zeigt eine solche Rissbildung im PP.

Derartige Mikrodefekte erhöhen die Diffusionsgeschwindigkeit niedermolekularer Stoffe (Wasser, Luft usw.) beträchtlich und sind wohl der Beginn

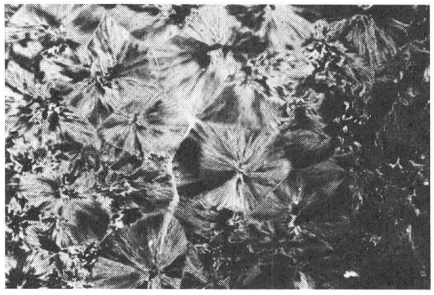


Fig. 21 Rissbildung im Polypropylen

chemischer Alterungsprozesse unter elektrischer und thermischer Belastung. Der zeitliche Ablauf am Objekt, d. h. am Kabel im Betrieb, kann zurzeit mit zeitraffenden Alterungsversuchen an Kabelteilstücken oder Modellanordnungen nicht hinreichend genau erfasst werden, um aussagekräftige Lebensdauerkurven der Spannungsfestigkeit mit Extrapolationssicherheit auf 40 Jahre zu erstellen.

Es scheint nun allerdings, dass durch eine Verfeinerung der TE-Messung (Messung der Energie der Teilentladung) eine aussagekräftige Grösse zur Vorhersage der Lebensdauer gefunden worden ist. Damit würde den Herstellern und Compoundern der Polymerwerkstoffe einerseits und den Kabelherstellern anderseits ein Mittel zur Verfügung gestellt, um in Funktion gezielter Parameter Verbesserungen zu erreichen.

8. Zukunftsaussichten – Möglichkeiten

Primär geht es wohl darum, im festen Isolationssystem die Entstehung submikroskopischer und mikroskopischer Hohlräume zu verhindern. Ein weiterer möglicher Schritt ist die Verwendung elektronegativer Komponenten als Elektronenakzeptoren, die die Entstehung einer Elektronenlawine wesentlich verzögern, und die Verwendung von Agenzien, die bei Gleitentladungen in Hohlräume die Oberflächenleitfähigkeit der Grenzflächen erhöhen. Beide Effekte führen zu einer deutlichen Erhöhung der Durchschlagsspannung. In einigen Fällen scheinen derartige Additive, meistens polare Substanzen, in beiden Richtungen zu funktionieren. Elektronenakzeptoren sind stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe vom Typus der Anthracene, Fluorkohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen, die übrigens für analoge Effekte auch in Isolierölen eingesetzt werden. Additive,

die unter Glimmentladung den Oberflächenwiderstand an den Grenzflächen erniedrigen, sind vor allem Metall-Chelate (z. B. Cu-acetyl-acetonat).

Die wesentlich wichtigere Stossrichtung für die Weiterentwicklung sind aber sicher Versuche, die die Bildung von Hohlräumen verhindern oder mindestens stark verzögern. Für PE in all seinen Varianten, d. h. für semikristalline Systeme, darf an erster Stelle die Beeinflussung der Morphologie (Gefüge) genannt werden. Die Forderungen lassen sich in etwa wie folgt formulieren:

- Möglichst kleine Kristallite (∅ 5 μm)
- Möglichst hohe Dichte des amorphen Bereiches
- Möglichst hohe Kristallisationstemperatur, damit Umkristallisationseffekte unter Betriebstemperatur nicht auftreten (Kristallwachstum).

Es erscheint unwahrscheinlich, dass mit den heute verwendeten LDPE-Typen alle diese Ziele erreicht werden können. Es ist aber denkbar, dass durch Kombination von HDPE und LLDPE-Typen mit ataktischem Propylen oder EPM Fortschritte möglich sind. In jedem Fall verspricht zurzeit die Herstellung von sog. Blends aus zwei oder mehreren Komponenten nach dem Schmelz-Mischverfahren grössere Modifikationsmöglichkeiten als die Synthese neuer Polymere.

Die Verwendung von Nukleierungsmitteln zur Erzeugung eines feinkristallinen Gefüges ist aus verschiedenen Gründen problematisch. Schon bei Verwendung schwachpolarer Substanzen (Wachse) stellt eine gleichmässige Verteilung eine schwierige Aufgabe dar und ist oft nur mit teuren Aufbereitungsprozessen möglich. Bei Verwendung polarer Keimbildner, wie z. B. Natriumbenzoat, sind die Verteilungsprobleme in der unpolaren Matrix des PE noch weit schwerer. Am Beispiel des Polypropylens ist es neuerdings gelungen, mit Hilfe von Elektronenstrahlen Nukleierungseffekte zu erzielen. Durch Bestrahlen von PP mit etwa 8 Mrd erhält man eine geringe Vorvernetzung, z. T. auch Verzweigung (Abbau von PP). Dieses vernetzte PP wird in geringen Mengen normalem PP beigemischt, ein Verfahren, das mischungstechnisch, da es sich um artgleiches Material handelt, keine Probleme stellt. Die schwach vorvernetzten Bezirke wirken beim Übergang Schmelze/Fest als Kristallkeime und ergeben ein deutlich feinkörniges Gefüge, wie aus Figur 22 ersichtlich ist.

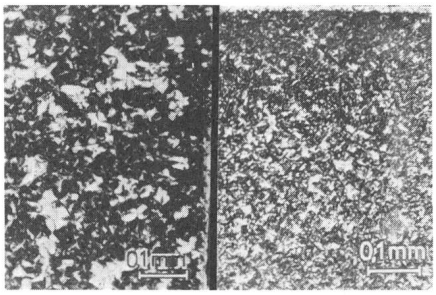


Fig. 22 Beeinflussung der Kristallgrösse durch Zugabe von vornetztem Material, links ohne, rechts mit 3%

Die Zugabe von bestrahltem Material beeinflusst über die Kristallitzahl auch Dichte und E-Modul des PP (Verschwinden von Fehlstellen an der Korngrenze), ferner die Kristallisationstemperatur, im positiven Sinn.

Da sich auch andere teilkristalline Thermoplaste, insbesondere das PE, durch Bestrahlung vernetzen, bzw. nukleieren lassen, ist zu erwarten, dass ähnliche Effekte (feinkörniges Gefüge) erzielt werden können. So eröffnet sich auch auf dem PE-Sektor ein neues weites Experimentierfeld.

Bei den EMP und EPDM-Systemen stehen folgende Probleme im Vordergrund:

- Möglichst geringe dielektrische Verluste und kleine Temperaturabhängigkeit derselben
- Verbesserte Wärmebeständigkeit
- Höhere Bruchfestigkeit und Bruchdehnung
- Flache Spannungsverteilung zwischen Füllstoffpartikel und Matrix.

Diese letzte Forderung ist zur Verhinderung von Hohlräumen die wichtigste. Mögliche Lösungsvorschläge sind z. T. mit mehr oder weniger Erfolg schon realisiert, z. T. erst als Idee existent.

Die angewendeten Forschungsrichtungen sind aber nur dann sinnvoll, wenn verfeinerte Untersuchungsmethoden gefunden werden, mit deren Hilfe die doch recht komplexen Vorgänge des Langzeitverhaltens erfasst und physikalisch gedeutet werden können. Dies wird aber nur möglich sein, wenn alle beteiligten Partner, Elektrotechnik, Chemie und Festkörperphysik, noch enger zusammenarbeiten.