

1 Alterungsmechanismen von Polymerisierungen für Hochspannungskabel

Die Untersuchungen zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens von polymerisierten Energiekabeln aus vernetztem Polyethylen (VPE) wurden an einem Modellkabel vorgenommen, dass bezüglich der Konstruktion, den verwendeten Leitschichten und dem Herstellungsprozess einem realen Hochspannungskabel nach aktuellem Fertigungsstandard sehr ähnlich ist. Der Aufbau des Kabels mit dem Typkurzzeichen N2XS_Y 95 RM/16 6/10 kV ist den Anforderungen nach VDE 0276/620 angelehnt und weist gegenüber der Norm eine reduzierte Wandstärke auf. Daher sollen zunächst in dem folgenden Kapitel grundlegende Informationen über den eingesetzten Isolierstoff vorgestellt und alterungsrelevante Einflussfaktoren auf den Isolationszustand beschrieben werden. Dabei wird zuerst auf die Herstellung sowie den Einsatz von VPE in Kabelanlagen eingegangen. Daran schließt sich eine Betrachtung der wesentlichen elektrischen und physikalischen Eigenschaften des Isoliermaterials an. Abschließend erfolgt eine Übersicht ausgewählter Alterungsfaktoren sowie eine Beschreibung ihres Einflusses hinsichtlich von Veränderungen des Isolationszustandes.

1.1 Grundlegender Aufbau von vernetztem Polyethylen (VPE)

VPE dient seit einigen Jahren weltweit als bedeutendes Isoliermaterial für Energiekabel im Mittel-, Hoch- und Höchstspannungsbereich. Dabei liegen die wesentlichen Vorteile von VPE gegenüber herkömmlichen mit Isolieröl getränkten oder mit Massen imprägnierten Papierisolierungen im ökonomischen sowie im ökologischen Bereich. VPE-isolierte Kabel erfordern einen geringeren Montageaufwand und sind im Betrieb praktisch wartungsfrei. Darüber hinaus ist aufgrund des trockenen Dielektrikums die Gefahr von Leckagen mit Öl- oder Masseaustritt nicht gegeben. Weiterhin erlauben die guten elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von VPE sowie hohe Materialreinheiten und weit entwickelte Fertigungstechnologien, wie z. B. Dreifachextrusion, Aderherstellung unter Reinraumbedingungen und Trockenvernetzung, einen Einsatz als Isoliermaterial für Energiekabel im gesamten Spannungsbereich bis 500 kV. Im Vergleich dazu ist z. B. die Verwendung von „ethylene propylene rubber (EPR)“ als weiterer, verbreiteter eingesetzter Isolierstoff aufgrund seiner vergleichsweise hohen dielektrischen Verluste auf eine Applikation bis zu einer Spannungsebene von etwa 150 kV begrenzt [Peschke1998, Weißenberg1999].

1.1.1 Herstellung, Formulierung und Einsatz von VPE in Kabelanlagen

Als Ausgangsmaterial von in Kabelanlagen eingesetztem VPE dient in der Regel thermoplastisches „low-density polyethylene (LDPE)“. Das Basiscompound entsteht dabei aus dem im Hochdruckverfahren radikalisch polymerisierten Polyethylen (PE). Dabei werden keine Spaltprodukte, wie z. B. Wasser oder niedermolekulare Kohlenwasserstoffe, freigesetzt, wodurch eine wesentliche Voraussetzung für die guten dielektrischen Eigenschaften von PE geschaffen wird [Peschke1998]. Der Verlauf der Polymerisation von monomerem Ethylen kann in unterschiedliche Vorgänge unterteilt werden. Nach dem Start der Reaktion laufen zunächst Kettenwachstum, -abbruch und -übertragung ab, wobei durch Kettenabbrüche endständige Doppelbindungen gebildet werden können. Darüber hinaus kann das Wachstum einer Polymerkette auch durch Übertragungsreaktionen beendet werden. Dieser häufig auftretende Fall führt in einer intermolekularen Reaktion zu Langkettenverzweigungen. Kurzkettenverzweigungen können demgegenüber durch intramolekulare Übertragungen an dem wachsenden Makromolekül entstehen. Durch ab-

schließende Depolymerisation, die in einer Abbaureaktion vornehmlich Radikalstellen an einem Makromolekül erzeugt, werden verschiedene verzweigte Doppelbindungstypen gebildet. In der Regel laufen diese Reaktionen nebeneinander ab und tragen aufgrund von unterschiedlichen Randbedingungen, wie z. B. Druck oder Temperatur, zu verschiedenen Anteilen zur gesamten Polymerisationsreaktion bei [Vieweg1969]. Neben den erwähnten Parametern können auch die Art und Konzentration von Initiatoren, wie z. B. Sauerstoff beim Hochdruckverfahren, und die Reaktionszeit den Reaktionsablauf beeinflussen und wichtige Eigenschaften, wie das Molekulargewicht und die Dichte des Polymeren, mitbestimmen [Schaumburg1997]. In der Produktabscheidung wird nach der Polymerisationsreaktion das erzeugte Polymer stufenweise bei verschiedenen Drücken entspannt und gelangt anschließend als zähflüssige Schmelze bei erhöhter Temperatur in einen Extruder. Hier kann die Beigabe von Stabilisatoren oder anderen Zusatzstoffen erfolgen. Das Polymerisat wird dann in dünne zylinderförmige Stränge gepresst, in einem Wasserbad abgekühlt und meist in kleine Granulate weiter zerkleinert [Vieweg1969].

Makromoleküle bzw. Polymere weisen entweder eine lineare Kettenstruktur auf oder sind aus verschiedenen Verzweigungsformen aufgebaut. Dabei kann die Anordnung von Polymermolekülen vom ungeordneten bzw. amorphen über einen teilweise geordneten bzw. teilkristallinen bis hin zu einem vollständig geordneten bzw. kristallinen Aufbau reichen. Wesentlich für die Polymerstruktur ist deren Zusammensetzung sowie die Art der Herstellung. Dabei kommt insbesondere der Abkühlgeschwindigkeit der Polymerschmelze eine erhöhte Bedeutung zu. Hohe Temperaturen ermöglichen den einzelnen Ketten in der Schmelze eine Beweglichkeit, die über Segmentsprünge und Reptation translatorisch und rotatorisch ausgebildet ist. Infolgedessen können sich z. B. Seitengruppen durchdringen. Diese Bewegung nimmt beim Abkühlvorgang in der Schmelze ab. Polymere mit aperiodischem Kettenaufbau können verbreitet nicht kristallisieren und behalten bei einer Abkühlung auf Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g einen weitestgehend amorphen Zustand. Eine periodisch aufgebaute Kettenstruktur von Makromolekülen ermöglicht hingegen einen Übergang der Schmelze hin zu einem kristallinen oder teilkristallinen Aufbau [Schaumburg1997]. PE weist im Idealfall eine regelmäßige molekulare Struktur auf und wird daher auch als lineares PE bezeichnet. Infolge der radikalisch eingeleiteten Polymersynthese werden jedoch unterschiedlich lange Seitenketten insbesondere in Form von Kurzkettenverzweigungen gebildet, die als Defektstellen nachfolgend die vollständige Kristallisation des Materials behindern. Aus kinetischen Gründen erfolgt die Kristallisation aus der Schmelze unter Faltenbildung der einzelnen Ketten. Die somit gebildeten kristallinen Domänen innerhalb der teilkristallinen Polymerstruktur weisen einen lamellenförmigen Aufbau auf. Zwischen den einzelnen Lamellen trennen im amorphen Zustand verbliebene Schichten die Kristalli-

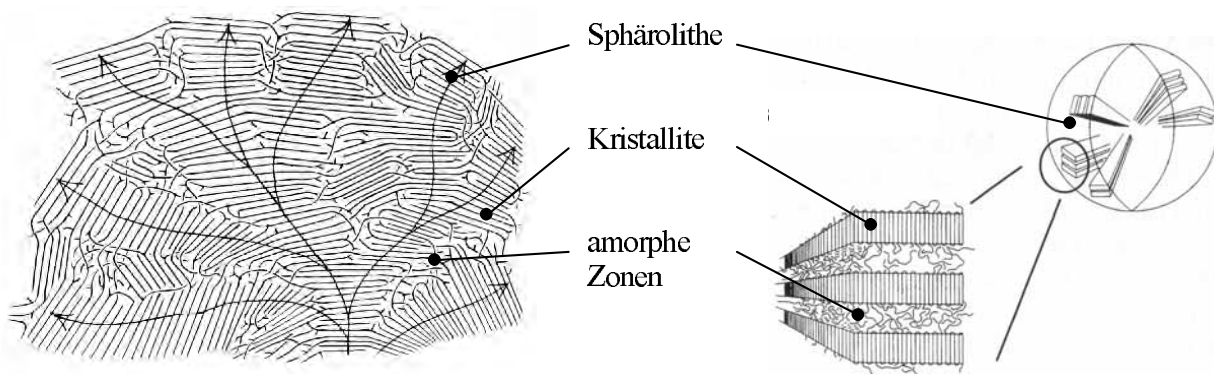


Bild 1.1: Morphologische Struktur von teilkristallinen Polymeren [Renfrew1960, Kremer2003]

te voneinander. Durch eine von einem Primärkern aus fortgesetzte radiale Verzweigung von Lamellen zu Lamellenbüscheln entstehen übermolekulare Strukturen, die als Sphärolithe bezeichnet werden und in Bild 1.1 schematisch dargestellt sind [Batzer1985, Das-Gupta1994]. Teilkristalline Polymere befinden sich üblicherweise nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Aus der Sicht einzelner Phasen resultiert daraus eine Verbindung von amorphen und kristallinen Domänen [Elias2001]. Ein einzelnes Kettenmolekül verläuft oftmals segmentweise durch die Lamellen und kann in der amorphen Zwischenschicht in benachbarte Bereiche wechseln oder unter Schlaufenbildung in die gleiche Lamelle zurückkehren. Durch diese Verbundenheit der lamellaren Struktur über zahlreiche Polymerketten wird eine hohe mechanische Festigkeit in sphärolithisch kristallisierten Polymeren erreicht. Die Wachstumszonen einzelner Sphärolithe stoßen innerhalb der Polymerstruktur beim Abkühlvorgang aus der Schmelze zusammen und bilden dabei charakteristisch abgegrenzte Ränder, so dass sich unterschiedlich große amorphe Domänen ausbilden können. In diesen Bereichen findet bei längerer Behandlung der Polymerprobe mit Temperaturen im Bereich der Kristallitschmelztemperatur T_m eine Nachkristallisation statt, die zu einer Erhöhung des Kristallinitätsgrades führt [Schaumburg1997]. In Bild 1.2 ist allgemein der Verlauf des Kristallinitätsgrades α in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit $t_{\text{Krist.}}$ bei einer isothermen Kristallisation von Polymeren veranschaulicht.

In der Phase der Hauptkristallisation erstarrt fast die gesamte Polymerschmelze in kurzer Zeit zu teilkristallinem Material. Dabei liegt eine hohe Abhängigkeit von der Temperatur vor. Nach Ablauf dieses Prozesses vergrößert sich der Ordnungszustand innerhalb der entstandenen morphologischen Struktur nur noch langsam aber kontinuierlich, da mit abnehmender Temperatur die Viskosität der Polymerschmelze ansteigt und somit nur noch ein abgeschwächtes Kristallwachstum vorliegt. Diese Phase wird als Nachkristallisation bezeichnet [Batzer1985]. In der Regel bleibt in einer isothermen Polymerkristallisation selbst bei einer sehr regelmäßigen Kettenstruktur ein gewisser Anteil des Materials amorph, der bei einem lamellarkristallinen Aufbau vorwiegend in Faltungsbögen einzelner Kettenmoleküle oder in den zwischenlamellaren Segmenten existiert. Durch unsymmetrische Kettenstrukturen, die z. B. von Verzweigungen oder Endgruppen verursacht werden, vergrößert sich der amorphe Bereich und damit die Flexibilität des Werkstoffes [Vieweg1969]. Eine molekulare Auflockerung kann auch durch geringere Sphärolithengrößen verursacht werden, die z. B. durch höhere Temperaturänderungsgeschwindigkeiten beim Abkühlvorgang entstehen [Renfrew1960]. Innerhalb einer Kette besitzen Makromoleküle starke Bindungen durch Elektronenbrücken, wohingegen die Bindungen zwischen einzelnen Ketten durch *Van-der-Waals*-Kräfte, Dipolbindungen oder Wasserstoffbrücken nur schwach ausgeprägt sind. Diese Unterschiede werden als Haupt- und Nebenvalenzen typisiert [Münch1993].

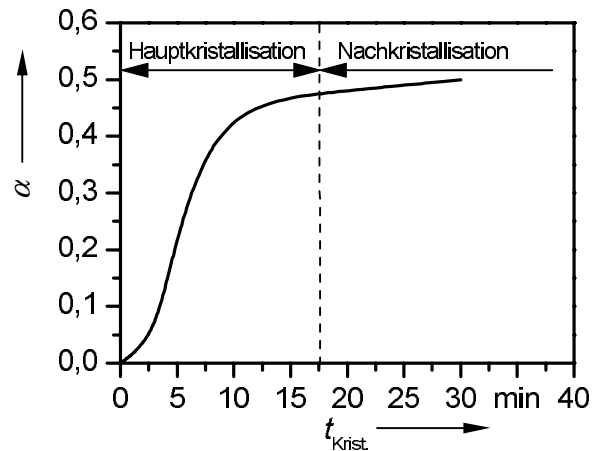


Bild 1.2: Verlauf des Kristallinitätsgrades α in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit $t_{\text{Krist.}}$ bei einer isothermen Polymerkristallisation [Batzer1985]

Tabelle 1.1: Übersicht von Strukturparametern der molekularen und übermolekularen Ebene von teilkristallinen Polymeren [Newe1980]

molekulare Ebene			
chemische Struktur		physikalische Struktur	
Aufbau, Art der Monomere (Konstitution)		räumliche Gestalt (Konformation ¹)	
mittlere Molmasse, Molmassenverteilung			
Taktizität (Konfiguration)			
Verzweigungsgrad			
übermolekulare Ebene			
1. übermolekulare Ebene		2. übermolekulare Ebene	
kristalline Phase	amorphe Phase	nicht orientiert	orientiert
Kristallstruktur, Kristallinitätsgrad	Konformation der Verbindungsmoleküle	Typ und Größe der Sphärolithe	Orientierungsgrad
Gitterparameter, Lamellenstruktur	Verschlaufungen (phys. Vernetzung)	Ausbildung der Sphärolithengrenzen	

Die Struktur und der Anteil der kristallinen Domänen sind in einem engen Zusammenhang mit der relativen Molekülmasse sowie der Molekülmassenverteilung des Polymeren zu betrachten. So kann z. B. zunächst der Kristallinitätsgrad und damit entsprechend auch die Dichte des Materials mit zunehmenden relativen Molekülmassen ansteigen, da die Kristallisation infolge der geringeren Anzahl freier Endgruppen weitestgehend ungestört abläuft. Im weiteren Verlauf des Kristallisationsprozesses nimmt hingegen der Kristallinitätsgrad bei weiter wachsenden relativen Molekülmassen aufgrund der höheren Viskosität sowie der damit zusammenhängenden veränderten Kristallisationskinetik wieder ab. Somit übt die relative Molekül-

masse einen deutlichen Einfluss auf die Kristallisationsgeschwindigkeit und damit auch auf das Sphärolithenwachstum aus [Batzer1985]. In diesem Zusammenhang sind auch die Untersuchungen in [Kolesov1976] zu betrachten, in denen über die Abhängigkeit der elektrischen Durchschlagfestigkeit teilkristalliner Polymere von der Sphärolithengröße innerhalb der Molekularstruktur berichtet wird. So ist z. B. bei PE eine Verbreiterung der Molekülmassenverteilung mit einem geringeren Sphärolithenwachstum verbunden, das nachfolgend mit einer Erhöhung der Durchschlagfestigkeit einhergeht. Zum Abschluss der Ausführungen über die molekulare Struktur von PE bzw. LDPE sowie dessen prozessgebundene Gestaltungsmöglichkeiten erfolgt in Tabelle 1.1 eine Übersicht von Strukturparametern, die die molekulare und übermolekulare Ebene von teilkristallinen Polymeren charakterisieren.

Die in der Kabeltechnik eingesetzten verzweigten Polyethylene niedriger Dichte besitzen in der Regel eine Erweichungstemperatur von etwa 110 °C...115 °C sowie eine dauerhaft zulässige maximale Betriebstemperatur von 70 °C. Die verhältnismäßig niedrige Schmelztemperatur der kristallinen Bereiche von LDPE stellt im Fehlerfall ein erhöhtes Gefährdungspotential dar. So kann z. B. durch thermische Einwirkung infolge des Kurzschlussstromes die mechanische innere Stabilität des Kunststoffes deutlich abnehmen, da die mit steigender Temperatur einsetzende Veränderung der morphologischen Struktur letztlich bei Überschreitung der Kristallitschmelz-

¹ Hierunter versteht man die exakte räumliche Anordnung von Atomen und Atomgruppen eines Moleküls definierter Konstitution und Konfiguration unter Berücksichtigung von Anordnungen, die durch Rotation um Einfachbindungen ineinander umgewandelt werden können. Zur Überführung verschiedener Konformationen eines Moleküls ineinander ist also kein Bindungsbruch, sondern nur Rotation um Einfachbindungen erforderlich. Die Energiebarrieren zwischen Konformeren sind meistens so klein, dass eine Isolierung verschiedener Konformere nicht möglich ist.

temperatur einen Materialübergang in den amorphen und gleichzeitig fließfähigen Zustand herbeiführt. Vor diesem Hintergrund wurden in Verbindung mit der relativ niedrigen Dauerbetriebstemperatur Kabelisierungen aus VPE entwickelt. Durch die Vernetzung von PE kann ein vollständiges Erweichen des Materials bei hohen Temperaturen durch Querverbindungen zwischen den Hauptketten des Polymerisates unterbunden werden. Somit können einzelne Molekülketten nicht mehr ungehindert aneinander gleiten. Bei Überschreitung der Kristallitschmelztemperatur gelangt der Werkstoff nun nicht mehr in einen fließfähigen, sondern in einen thermoelastischen Zustand, wie anhand der Darstellung in Bild 1.3 verdeutlicht wird. VPE kann daher thermisch höher beansprucht werden als thermoplastisches PE. Infolgedessen steigt die zulässige Dauerbetriebstemperatur von Isolierungen aus VPE auf 90 °C an [Peschke1998, Smedberg2004a].

Die räumliche Vernetzung der Polyethylenmoleküle erfolgt bei Verwendung von LDPE als Basisisiermaterial für Mittel- und Hochspannungskabel chemisch unter Wärmeeinwirkung. Der Vernetzungsprozess wird dabei in der Regel durch die Beimischung von Dicumylperoxid sowie

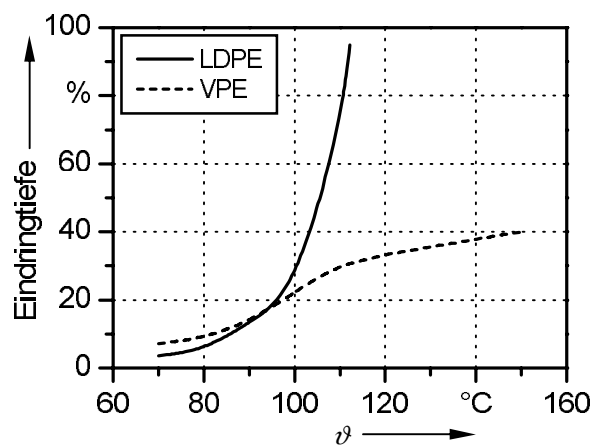


Bild 1.3: Prinzipielle Wärmedruckbeständigkeit von LDPE und VPE in Abhängigkeit von der Temperatur ϑ [Peschke1998]

ausreichend hohe Temperaturen von etwa 200 °C eingeleitet. Durch den damit verbundenen Zerfall des Peroxids werden Radikale gebildet, die im weiteren Verlauf der Vernetzungsreaktion Wasserstoff von Kohlenstoffverbindungen des Polymermoleküls bevorzugt an den durch die radikalische Polymersynthese von PE entstandenen Kurzkettenverzweigungen abspalten, da die Radikalbildung an diesen Stellen niedrigere Energien benötigt als in der ungestörten Kettenstruktur. An diesen durch Abspaltung frei gewordenen Valenzen können sich Querverbindungen zwischen den Molekülketten ausbilden, die letztlich eine räumliche Netzwerkstruktur erzeugen. Der Einsatz von Dicumylperoxid zur chemischen Vernetzung von PE hat sich weit verbreitet etabliert, da infolge einer relativ hohen Zersetzungstemperatur von etwa 130 °C eine verhältnismäßig ungefährliche Handhabung gegeben ist und nur eine minimale Vorvernetzung² stattfindet [Peschke1998, Smedberg2004a].

peratur von etwa 130 °C eine verhältnismäßig ungefährliche Handhabung gegeben ist und nur eine minimale Vorvernetzung² stattfindet [Peschke1998, Smedberg2004a].

In Abhängigkeit des verwendeten Peroxids entstehen bei der Vernetzungsreaktion niedermolekulare Spaltprodukte. Im Fall des Dicumylperoxids als Vernetzungskatalysator werden z. B. Acetophenon, Cumylalkohol, α -Methylstyrol und Methan erzeugt [Wagner1977]. Insbesondere Methan kann in niederviskosen Polymerschmelzen Blasenbildungen initiieren, so dass dessen Abdampfung üblicherweise durch ausreichenden Überdruck während der Vernetzung realisiert wird [Peschke1998]. Die Spaltprodukte Acetophenon und Cumylalkohol wirken aufgrund ihrer im Vergleich zu PE deutlich höheren Permittivitätszahlen infolge polarer Strukturen und der darüber hinaus wesentlich größeren Leitfähigkeit spannungsstabilisierend [Asmuth1982]. Sie weisen jedoch Schmelzpunkte im Bereich hiesiger Raumtemperaturen auf [Aida1990], so dass infolge des zwischen Polymervolumen und Umgebung existierenden Partialdruckgefälles ein

² Dieser Effekt wird auch als „scorch“ bezeichnet.

Diffusionsprozess der Spaltprodukte aus der Isolierung stattfindet. Infolgedessen nimmt die Konzentration dieser Bestandteile im Isolierstoffvolumen mit zunehmender Dauer ab. Dieser Vorgang kann durch Erhöhung der Probertemperatur beschleunigt werden [Scharff1990, Schiller1996]. In der Norm VDE 0276-605/A1 wird vor diesem Hintergrund für die Bestimmung der Anfangsfestigkeit im Rahmen der elektrischen Langzeitprüfung von polymerisierten Kabeln eine Konditionierung der Proben mit einer Leitertemperatur von 90 °C für die Dauer von sieben Tagen vorgeschrieben. Neben der Zugabe von Peroxiden zur chemischen Vernetzung des Basiscompounds enthält das angelieferte Fertiggranulat in der Regel Stabilisatoren zur Verlangsamung von thermisch-oxidativen Alterungsvorgängen [Peschke1998, Boström2002]. Diese auch als Antioxidantien bezeichneten Stoffe können z. B. aus maskierten phenolischen oder amini-schen Inhibitoren bestehen, die erst im Anschluß an den Vernetzungsvorgang demaskiert werden und somit eine Material schonende Vernetzung ermöglichen [Gentzkow1983].

Der Vernetzungsprozess erfolgt fertigungstechnisch unmittelbar im Anschluss an den Extrusionsvorgang. Dabei werden auf den vorgewärmten Leiterwerkstoff mit Hilfe eines Dreifach-spritzkopfes sowohl die Materialien für die innere und äußere Leitschicht als auch das Basiscompound für die Isolierung in einem Arbeitsgang aufgebracht. In der anschließenden Heizzone findet danach die Trockenvernetzung der Aderisolierung statt. Dabei wird heutzutage die Wärmeübertragung vom Vernetzungsrohr auf die Kabelader insbesondere bei VPE-Isolierungen für höchste Beanspruchungen durch eine unter erhöhtem Druck stehende Stickstoffatmosphäre realisiert [Boström1997]. Die Materialien für Leitschichten von VPE-isolierten Kabeln basieren aufgrund einer erforderlichen Füllstoffverträglichkeit üblicherweise aus Ethylencopolymerisaten mit Acrylanteil, wie z. B. Ethylen-Butyl-Acrylat (EBA) oder Ethylen-Ethyl-Acrylat (EEA), und realisieren vornehmlich eine Reduzierung lokaler Feldüberhöhungen sowie einen spaltfreien Kontakt zwischen Leiter und Dielektrikum.

Sie besitzen daher im Vergleich zu dem eingesetzten Basiscompound identische Wärmeausdehnungskoeffizienten, womit vergleichbare thermomechanische Eigenschaften von Isolierung und Leitschicht erzielt werden. Die zur Feldhomogenisierung benötigte ausreichende Leitfähigkeit wird durch Zugabe geeigneter Anteile sowie Arten von Ruß erreicht. Dazu werden Rußmengen von etwa 35 Gew.-% bis 40 Gew.-% zugemischt, wobei ein Dosierungsoptimum zwischen geforderter Leitfähigkeit einerseits und Homogenität, Elastizität und Extrudierbarkeit andererseits gefunden werden muss [Peschke1998]. Im Hinblick auf steigende Betriebsfeldstärken von VPE-isolierten Kabeln bei hohen Übertragungsspannungen (s. Bild 1.4) finden Leitschichtmaterialien, deren Oberflächenrauigkeit „supersmooth“ ist, Verwendung und tragen damit zu einer Erhöhung der Grenzflächenhomogenität zwischen Isolierung und Leitschicht bei, woraus letztlich auch eine Verbesserung der elektrischen Festigkeit resultiert [Burns1990, Boström2002].

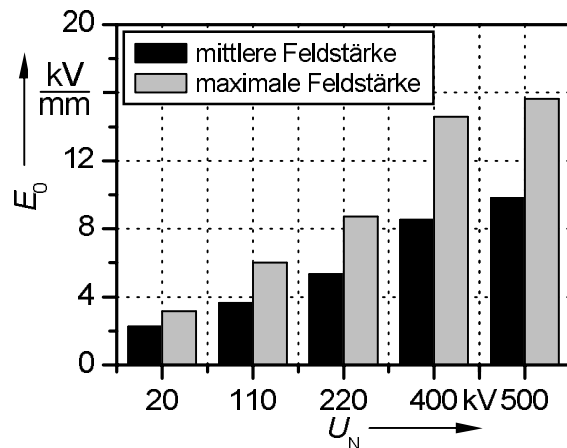


Bild 1.4: Betriebsfeldstärke E_0 von VPE-isolierten Kabeln in Abhängigkeit von der Nennspannung U_N [Peschke1998]

Vor dem Hintergrund der für die Herstellung von VPE-isolierten Kabeln notwendigen Fertigungsschritte sowie der für die elektrischen Eigenschaften unabdingbaren radialsymmetrischen Geometrie der Aderisolierung sind aus polymerwissenschaftlicher Sicht die Weiterentwicklung von Formulierungen für Isoliercompounds aus VPE hinsichtlich einer effizienteren Vernetzung und eines optimierten Fließverhaltens der Polymerschmelze von Bedeutung. So existieren heutzutage vernetzbare Basiscompounds mit sehr niedrigem Schmelzindex³ zur Reduzierung der Aderexzentrizität von entsprechend dickwandigen Kabeln [Borealis2004]. Durch Verbesserungen der Vernetzungseffektivität der Compoundformulierung kann die Fertigungsgeschwindigkeit von Kabeladern aus VPE gesteigert werden, da diese wesentlich von der für den Vernetzungsprozess benötigten Energiezuführung bestimmt wird. Großvolumige Isolierstoffausführungen von Hoch- und Höchstspannungskabeln weisen eine Wandstärke von ca. 30 mm auf, so dass unter Vermeidung von verfrüht einsetzenden thermischen Alterungseffekten eine ausreichend lange Verweildauer im Vernetzungsrohr optimiert werden muss [Peschke1998, Boström2002]. In Untersuchungen [Boström1997, Smedberg2004a] zum Einfluss von Vinylgruppen auf die Vernetzungsreaktion und den Extrusionsvorgang von Kabelcompounds wurden synthetisierte LDPE-Mischungen in Bezug auf den Vernetzungsgrad und „scorch“-Effekte analysiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch die Polymerisation der zusätzlich eingebrachten Vinylgruppen die Vernetzungsdichte zunimmt, wobei deren Reaktivität zeitlich nur auf den Anfangsbereich der Vernetzungsreaktion begrenzt ist. Eine unerwünschte Vorvernetzung des Isoliermaterials trat durch die Modifikation des Basiscompounds nicht ein. Somit konnten höhere Fertigungsgeschwindigkeiten von großvolumigen VPE-Kabeladern erreicht werden.

Grundsätzlich kann die Netzwerkformation von Makromolekülen in unterschiedliche Vernetzungsstrukturen unterteilt werden. Dabei werden einerseits Vernetzungsknoten, die infolge einer peroxidischen Reaktion oder durch die Reaktion von Vinylgruppen entstehen, als chemische Vernetzung bezeichnet. Der Vernetzungsgrad bzw. die Vernetzungsdichte kann daher über die Menge des zugeführten Peroxids sowie die Vernetzungsdauer beeinflusst werden. Andererseits resultiert der überwiegende Anteil der Vernetzungsstellen in einem Netzwerk von VPE aus physikalischen Vernetzungen⁴, die in der Polymerschmelze naturgemäß vorhanden sind [Smedberg2004a]. Diese werden auch als Verhakungsnetzwerke charakterisiert und bestehen hauptsächlich aus Makromolekülen, die oberhalb einer kritischen Molmasse miteinander verschlungen sind. Vernetzungen aus physikalischen Netzwerken sind in der Regel reversibel, so dass durch Wärmezufuhr ein Aufbrechen der Vernetzungsstellen ermöglicht wird. Dadurch wird das Material im Gegensatz zu kovalent vernetzten Duromeren und Elastomeren thermoplastisch verformbar. Infolge von vermehrten physikalischen Verhakungen kann darüber hinaus das thermoelastische Verhalten von Polymeren verbessert werden [Lazár1990]. Wesentlich dafür sind allerdings vorhandene chemische Vernetzungsknoten, da durch sie ein Auseinandergleiten von Verhakungen unter Belastung effektiv verhindert werden kann [Smedberg2004b].

Weiterhin haben Untersuchungen zur Morphologie von VPE ergeben, dass durch eine peroxidische Vernetzung von LDPE kristalline Bereiche über lineare oder vernetzte „tie“-Moleküle ver-

³ Der Schmelzindex gibt diejenige Masse in g an schmelzflüssigem Kunststoff (Thermoplasten) an, die während einer Dauer von 10 min bei einer bestimmten Temperatur und unter einer bestimmten auf die Schmelze wirkenden Kraft durch eine genormte Düse gedrückt wird.

⁴ Bezeichnung für die Vernetzung eines makromolekularen Stoffes, die nicht unter Ausbildung chemischer Bindungen zustande kommt, sondern aus einer mehr oder minder beständigen, physikalischen Zusammenlagerung von funktionellen Gruppen oder Kettenabschnitten der Polymere resultiert.