



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 263 948 A1

4(51) B 29 C 41/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 29 C / 306 175 3	(22)	20.08.87	(44)	18.01.89
(71)	VEB Transformatorenwerk „Karl Liebknecht“, Wilhelminenhofstraße 83–85, Berlin, 1160, DD				
(72)	Burghardt, Dieter, Dipl.-Ing.; Grasselt, Herbert, Dr.-Ing.; Mensching, Günter, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von mit einer Oberflächenschutzschicht versehenen rotationssymmetrischen dielektrischen Gießharzformkörpern				

(55) dielektrischer Körper, Kunstharzformkörper, Oberflächenschutz, Epoxidharzformkörper, Reaktions- und Zersetzungsprodukte, SF₆-Isoliergaszersetzung, metallgekapselte Hochspannungsschaltgeräte, Herstellungsverfahren, Schleudergußverfahren

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Gießharzformkörpern für den Einsatz in gasisolierten elektrischen Hochspannungsschaltgeräten. Nach diesem Verfahren wird zur integrierten Oberflächenbeschichtung die Formwandung vor der Formbeschickung mit einer Schutzauskleidung aus in Polymethylmethacrylat übergehendes monomeres Methacrylat versehen, auf die eine haftvermittelnde Zwischenschicht aus mit Polymethylmethacrylatpartikeln gefülltes hochreaktives Epoxidharz aufgegeben wird, deren Aushärtung im Zustand des Angelierens bei rotierender Form unterbrochen wird und nach Beschickung der Gießform mit erwärmtem reaktiven Epoxidharz nach Reaktivierung durch kurzzeitiges Aufheizen der Zwischenschicht die Aushärtung dieser gemeinsam mit der Härtung des Formkörpers unter Wirkung der Fliehkraft, die auf die Formmasse bei rotierender Form wirkt, fortgesetzt und der Formwandung Wärme zugeführt wird.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von mit einer Oberflächenschutzschicht versehenen rotationssymmetrischen dielektrischen Gießharzformkörpern aus beschleunigten, reaktiven, füllstoffhaltigen Harzsystemen, wobei die flüssige Gießharzmasse vorgewärmt auf eine rotierende Gießforminnenfläche aufgebracht wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß auf die rotierende Gießforminnenfläche zur Schutzschichtbildung ein mit einem Vernetzungskatalysator versehenes monomeres Methacrylat aufgebracht wird, darauf wird vor Abschluß der Polymerisation eine Zwischenschicht aus mit vorwiegend Polymethylmethacrylatpartikeln gefüllte hochreaktive Epoxidharzmasse aufgetragen, die unter Wirkung der Fliehkraft mit der Schutzschicht eine Verbindung eingeht und nach Ablauf der Angelierzeit auf die Zwischenschicht vorgewärmte flüssige reaktive Epoxidharzmasse in die rotierende Gießform bei gleichzeitiger gesteuerter Aufheizung der Gießform unter dem Druck der Fliehkraft eingebracht wird und die Drehbewegung der Gießform während der Polyadditionsreaktion bei ständiger Zugabe einer definierten Gießharzmasse erhalten bleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reaktivität der Epoxidharzmasse der haftvermittelnden Zwischenschicht größer als die der Gießharzmasse des Gießharzformkörpers ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Ablauf des Polyadditionsprozesses in der haftvermittelnden Zwischenschicht zum Zeitpunkt der Entformbarkeit derselben unterbrochen wird und nach Einbringung der vorgewärmten flüssigen reaktiven Gießharzmasse durch Aufheizung der Gießform fortgesetzt wird, wobei durch kurzzeitige definierte Wärmezufuhr an die Formwandung der rotierenden Gießform eine Reaktivierung der Epoxidharzmasse der Zwischenschicht erreicht und damit ein Verbund durch schichtüberschreitende Vernetzung zwischen Gießharzmasse und der der haftvermittelnden Zwischenschicht herbeigeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperatur der mit einer vorgewärmten reaktiven Gießharzmasse beschickten Gießform über die der Gießharzmasse liegt, wobei zwischen Gießharzmasse und Gießform ein geringer, ein lineares Fortschreiten der Aushärtung von der Formwandung zum Zentrum des Gießharzformkörpers sichernder Temperaturgradient vorgesehen ist und gleichzeitig die Formstabilität der Zwischenschicht erhalten bleibt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß während und/oder nach dem Einbringen der gefüllten reaktiven Epoxidharzmasse der Zwischenschicht die Gießform und/oder die Zwischenschicht auf eine Temperatur erwärmt wird, bei welcher die Epoxidharzmasse beschleunigt reagiert.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Rotationsbewegung der Gießform mindestens bis zum Ende der Angelierzeit aufrechterhalten bleibt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird im Bereich der Elektroindustrie wirksam und bezieht sich auf das Gebiet der Herstellung von Kunstharz-Formkörpern, die als Isolatoren in gasisolierten elektrischen Hochspannungsschaltgeräten verwendet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das in gasisolierten Leistungsschaltern als Isoliergas und Löschmedium eingesetzte Schwefelhexafluorid (SF_6) ist im Bereich der üblichen Betriebstemperaturen, die in den gekapselten Hochleistungsschaltgeräten herrschen, zwar beständig und reagiert chemisch nicht mit den Konstruktionswerkstoffen der Schaltgeräte, jedoch findet unter dem Einfluß elektrischer Entladungen, insbesondere durch einen Schaltlichtbogen, eine thermische Dissoziation des SF_6 -Moleküls statt. Dabei zerfällt das SF_6 -Molekül in verschiedene Spaltprodukte von mehr oder weniger Reaktivität z. B. SOF_2 , SO_2F_2 , HF, welche mit den durch einen Schaltlichtbogen entstandenen Metaldämpfen reagieren. Es entstehen dabei Metallfluoride und Metallsulfide. Da die Zerfallsprodukte nach Wegfall der Beanspruchung nur unvollständig rekombinieren, finden noch Nebenreaktionen mit anderen im Gefäßsystem befindlichen Stoffen statt. Die entstehenden Reaktionsprodukte und Spaltprodukte zeigen eine große Affinität zu Wasser. Schon bei einem äußerst geringen Wasserdampfanteil im Isoliergas entstehen chemisch aggressive Reaktionsprodukte. Besonders die Metallfluoride sind äußerst hygroskopisch und entziehen dem Isoliergas den geringsten Anteil des vorhandenen Wasserdampfes. Bei Ablagerungen solcher Reaktionsprodukte auf Isolierstoffoberflächen werden Schäden verursacht, die zu einer Minderung des elektrischen Oberflächenwiderstandes führen und somit das Isoliervermögen von Feststoffisolationen beträchtlich herabsetzen können. Der Grad der Isolationsminderung hängt außer von dem Wasserdampfgehalt des Isoliergases von der Art des Isolierstoffes selbst ab. Insbesondere ist eine glatte Oberflächenstruktur von Kunstharzisolatoren durch Ablagerungen von genannter Reaktionsprodukte nach Zutritt von Wasserdampf besonders

gefährdet. Zur Verminderung solcher Erscheinungen sind z. B. Lösungen nach den DD-PS 100108 und 183257 bekannt, mit denen die molekularen Reaktionsprodukte ausgesondert werden. Obgleich das Isoliergas Filter durchdringt, wird es nur bis zu einem technischen Grad von molekularen Reaktionsprodukten gereinigt. Durch extreme Trocknung der Schalterräume und des Isoliergases, indem Filterwerkstoffe zum Einsatz kommen, kann man die Auswirkungen der Gaszersetzung stark vermindern und einen störungsfreien Betrieb des Schaltgerätes in vielen Fällen erreichen, jedoch treten besonders große Schäden an mechanisch festen und deshalb als Konstruktionswerkstoff geeigneten Isolierstoffen, wie z. B. oberflächengeglätteten Epoxidharz-Formkörpern, vorwiegend nach einem Öffnen des Hochspannungsschalters z. B. bei einer Reparatur oder einer planmäßigen Revision auf. Mit dem Wasserdampfanteil der eindringenden Umgebungsluft reagieren sofort die auf den Isolierstoffoberflächen abgelagerten Reaktionsprodukte und die noch vorhandenen Spaltprodukte des SF_6 und bilden saure Elektrolyte. Vor einer möglichen Entsorgung der Hochspannungsschaltanlage sind bereits Oberflächenschäden eingetreten, die Isolatoren aus Epoxidharz-Formstoff für einen erneuten Anlageneinsatz unbrauchbar machen können. Nach der DE-AS 1243761 ist eine Lösung bekannt geworden, wonach die keramischen Isolierstoffteile einer gasisolierten Schaltanlage, die mit dem als Löschmittel für den Unterbrechungslichtbogen dienenden Isoliergas Schwefelhexafluorid in Berührung stehen, mit einer thermoplastischen Oberflächenbeschichtung versehen sind. Dieser Lösung lastet der Nachteil an, daß eine Haftung des Beschichtungsmaterials bei einem Auftrag auf Epoxidharzoberflächen ungenügend ist und das eingesetzte Beschichtungsmaterial auch nicht den erwünschten Schutz bietet.

Es ist ermittelt worden, daß ein sehr guter Schutz durch eine Oberflächenbeschichtung mittels Polymethylmethacrylat erreicht werden kann. Der Mangel besteht lediglich darin, daß dieser Überzug keine genügend große Haftung auf einer glatten Oberfläche des Isolierkörpers aus Epoxidharz-Formstoff aufweist und somit verworfen werden mußte.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus Kunstharz, insbesondere Epoxidharz, mit einer die Oberfläche wirksam schützenden Schicht aus Polymethylmethacrylat ist bisher nicht bekannt geworden.

Zur Herstellung von rotationssymmetrischen dielektrischen Epoxidharzformkörpern sind Rotations- bzw. Schleudergußverfahren bekannt, womit reaktive, füllstoffhaltige Gießharzmassen verarbeitet werden. Die nach diesem Verfahren hergestellten Gießharzformkörper zeigen große Mängel hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften, wodurch selbst der Einsatz der Freiluft-Stützisolatoren begrenzt ist. Der Mangel besteht in der Nichterfüllung der Anforderung an die Lichtbogenfestigkeit, an die Kriechstromfestigkeit und die mechanische Festigkeit. Der Einsatz in geschlossenen Gefäßsystemen, in denen der Epoxidharzformkörper mit den Zersetzungs- und Reaktionsprodukten aus der Isoliergaszersetzung des Schwefelhexafluorids (SF_6) in Berührung kommt, ist in jedem Fall ausgeschlossen. Um nach diesem Verfahren hergestellte Epoxidharzformkörper als Freiluft-Stützisolatoren einzusetzen, wurde zur Beseitigung dieses Mangels vorgeschlagen, Gießharzformkörper mit einem Überzug aus hochfluorierten Kunststoffverbindungen zu versehen. Hierdurch wurde angestrebt, Bauteile gegen eine Verschlechterung des elektrischen Oberflächenwiderstandes durch Umwelteinflüsse zu schützen. Dieser Oberflächenüberzug hat den Mangel, daß er gegenüber den Zersetzungs- und Reaktionsprodukten aus der thermischen SF_6 -Gaszersetzung nicht widerstandsfähig ist. Die Erfahrungen aus diesem Vorschlag zeigen auch noch, daß die Herstellung eines solchen Überzuges nicht nur relativ schwierig ist, sondern, daß hochfluorierte Kunststoffverbindungen auf Oberflächen von Epoxidharzkörpern schwer haften. Bei einem Aufsintern eines solchen Überzuges müßten hohe Temperaturen angewendet werden, welche im kritischen Temperaturbereich des Gießharzformstoffes liegen. Damit gewinnt diese Möglichkeit der Oberflächenbeschichtung keine praktische Bedeutung in der Anwendung.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, einen dielektrischen Epoxidharzformkörper, der mit einer die Oberfläche desselben vor dem Einfluß schädlicher Zersetzungs- und Reaktionsprodukte von Schwefelhexafluorid (SF_6) schützenden Kunststoffbeschichtung aus Polymethylmethacrylat versehen ist, mit einem geringen technologischen Aufwand im Rotations- bzw. Schleudergußverfahren herzustellen, wobei sowohl die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des dielektrischen Epoxidharzformkörpers erhalten bleiben als auch eine Haftung der Kunststoffbeschichtung aus Polymethylmethacrylat auf der Oberfläche mit ausreichender Scherfestigkeit gesichert wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Rotations- bzw. Schleudergußverfahren zur Herstellung von rohrförmigen dielektrischen Epoxidharzformkörpern mit einer gegenüber Zersetzungs- und Reaktionsprodukten von Schwefelhexafluorid (SF_6) widerstandsfähigen Oberflächenschutzschicht aus Polymethylmethacrylat zu entwickeln, wobei die Oberflächenschutzschicht bei rohrförmigen Epoxidharzkörpern auf die innere und/oder äußere Oberfläche aufgebracht werden soll.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Herstellung von mit einer Oberflächenschutzschicht versehene rotationssymmetrische dielektrische Gießharzformkörper aus beschleunigten, reaktiven, füllstoffhaltigen Harzsystemen, wobei die flüssige Gießharzmasse vorgewärmt auf eine rotierende Gießforminnenfläche aufgebracht wird, entwickelt wurde, bei dem erfindungsgemäß auf die rotierende Gießforminnenfläche zur Schutzschichtbildung monomeres Methacrylat, das mit einem Vernetzungskatalysator versehen ist, aufgebracht wird, worauf vor Abschluß der Polymerisation eine Zwischenschicht aus mit vorwiegend Polymethylmethacrylatpartikeln gefüllte hochreaktive Epoxidharzmasse aufgetragen wird und die unter Wirkung der Fliehkraft mit der Schutzschicht eine Klebverbindung eingeht und nach Abschluß der Angelierzeit dieser Zwischenschicht auf dieser vorgewärmte, flüssige, reaktive, gefüllte Epoxidharzmasse in die rotierende Gießform bei gleichzeitiger gesteuerter Aufheizung der Gießform unter dem Druck der Fliehkraft eingebracht wird und die Drehbewegung der Gießform während der Polyadditionsreaktion bei ständiger Zugabe einer definierten Gießharzmasse erhalten bleibt. Die Reaktivität der als haftvermittelnden Zwischenschicht eingesetzten Epoxidharzmasse ist größer gewählt als die der Gießharzmasse des Gießharzformkörpers. Nach dem Beschicken der rotierenden Gießform mit Gießharzmasse erfolgt zur Reaktivierung der bereits angelierten Zwischenschicht eine kurzzeitige Erwärmung derselben über die Gießformwandung. Hierdurch wird eine

schichtüberschreitende Vernetzung eingeleitet und der angestrebte Verbund zwischen der haftvermittelnden Zwischenschicht und dem Gießharzformkörper herbeigeführt. Zur Gestaltung der Polyadditionsreaktion wird der Gießform nach Beschickung derselben Wärmeenergie zugeführt und auf ein Temperaturniveau gebracht, wodurch die Temperatur der Gießform über die der Gießharzmasse liegt und ein Aushärtungsprozeß von der Formwandung aus mit einer beschleunigten Reaktion einsetzt, wobei die Formstabilität der Zwischenschicht erhalten bleibt. Die Rotationsbewegung der Gießform bleibt mindestens bis zum Ende der Angelierzeit, bis zur Entformbarkeit erhalten und kann danach zum Nachhärten in jeder beliebigen Lage gebracht werden.

Ausführungsbeispiel

Nachfolgend soll die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Innerhalb einer nicht dargestellten, mit Isoliertgas Schwefelhexafluorid isolierten Hochspannungsanlage mit mindestens einem Hochleistungsschaltgerät sind aus Epoxidharz bestehende dielektrische Formkörper vorgesehen, die dort der Einwirkung aggressiver Zersetzungs- und Reaktionsprodukte des Schwefelhexafluorids (SF_6) ausgesetzt sind. Zum Schutz der Kunststoffoberfläche von Epoxidharzformkörpern sind diese mit einer widerstandsfähigen Kunststoffoberflächenbeschichtung versehen. Zur Herstellung von lunkerfreien, maßgerechten und spannungsfreien großvolumigen Epoxidharzformkörpern im Rotations- oder Schleudergußverfahren werden zur Erzielung vertretbarer Formbelegungszeiten beschleunigte Harzsysteme als reaktive Gießharzformstoffe eingesetzt, wobei diese Formkörper erfindungsgemäß eine integrierte Oberflächenschicht aus Polymethylmethacrylat aufweisen. Unter Anwendung bekannter Herstellungsverfahren für Epoxidharzformkörper im Rotations- bzw. Schleudergußverfahren wird die Innenwandung der rotierenden Gießform, die auf Raumtemperatur gehalten ist, mit einem Trennmittel vorbehandelt. Auf diese so vorbehandelte Oberfläche der Innenwand wird eine Kunstharzauskleidung bestehend aus von in Polymethacrylat übergehendes mit einem Vernetzungskatalysator versehenes monomeres Methacrylat mit einer definierten Schichtdicke aufgetragen. Diese Schutzauskleidung erhält gleichfalls im Schleudergußverfahren eine Zwischenschicht mit einer haftvermittelnden Eigenschaft aus einem gefüllten hochreaktiven Epoxidharzsystem. Als Füllstoff dient vorwiegend Polymethacrylat in Form von Feinstpartikeln.

Der temperaturgesteuerte Härtingsprozeß der Zwischenschicht wird nach Ablauf der Angelierzeit, d. h. zum Zeitpunkt des Eintritts der Formbeständigkeit der Zwischenschicht unterbrochen. Danach wird in die rotierende Gießform vorgewärmte, flüssige, reaktive Gießharzmasse eingebracht und bis zur Gelierung bei einer gesteuerten Aufheizung der Gießform reaktive Gießharzmasse bei rotierender Gießform zusätzlich zum Ausgleich zugeführt. Durch eine kurzzeitige Erhöhung der Formtemperatur über das für den Ablauf der Polyadditionsreaktion erforderliche Temperaturniveau erfolgt eine Reaktivierung der Epoxidharzmasse der Zwischenschicht. Bei gleichzeitiger zusätzlicher Wirkung aus der stark exothermen Reaktion der erwärmten reaktiven Epoxidharzformmasse auf die Oberfläche der Zwischenschicht findet eine schichtüberschreitende Vernetzung zwischen dem Harzsystem der Zwischenschicht und der Gießharzformmasse statt, wodurch ein Verbund zwischen der haftvermittelnden Zwischenschicht und dem eigentlichen Material des Epoxidharzformkörpers herbeigeführt wird. Während des Geliervorganges des Epoxidharzformkörpers unter Wirkung der Fliehkräfte beginnt eine Härtung der reaktiven Gießharzformstoffe durch Einwirkung einer erhöhten Formtemperatur. Abhängig vom eingesetzten beschleunigten Gießharzsystem liegt diese um 50 bis 80 K über der Temperatur des erwärmten Gießharzformstoffes. Die Reaktivität des beschleunigten Epoxidharzsystems der Zwischenschicht ist größer gewählt als die des Harzsystems des Gießharzformkörpers, da die Gefahr einer inneren Verkohlung bei stark exotherm reagierenden Epoxidharzsystemen in einer dünnen Zwischenschicht nicht gegeben ist und gleichzeitig in kurzer Zeit eine Formstabilität derselben erreicht werden soll.

Mittels des erfinderischen Verfahrens ist es möglich, einen mit einer Oberflächenschutzschicht versehenen Gießharzformkörper, der als Isolierkörper in mit Schwefelhexafluorid (SF_6) gefüllte gasisolierte Hochspannungsschaltgeräte eingesetzt wird, praktisch in einem einzigen Herstellungs- und Härteprozeß herzustellen. Es wird nur eine einzige Gießform für Schleuderguß benötigt und deren Belegungszeit kann sehr kurz gehalten werden.