



Doctoral Thesis

## **Improvement of Silicone Rubber for High Voltage Applications by Addition of Fillers**

**Author(s):**

Ansorge, Samuel

**Publication Date:**

2015

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010577999> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH NO. 22763

**Improvement of Silicone Rubber for High Voltage Applications by  
Addition of Fillers**

A thesis submitted to attain the degree of

**DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH**

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

**SAMUEL ANSORGE**

Dipl. El.-Ing. ETH Zurich

Born on 08.02.1970

citizen of Buochs(NW), Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. S.E. Pratsinis, examiner

Prof. Dr. C. Franck, co-examiner

Dr. K.O. Papailiou, co-examiner

2015

---

## ZUSAMMENFASSUNG

Silikon Gummi wird schon seit vielen Jahrzehnten als Umhüllungsmaterial für Verbundisolatoren und als Material für Steuerteile von Kabelgarnituren verwendet. Dies aufgrund von einzigartigen Eigenschaften wie gute Stabilität bei hohen Temperaturen, hydrophobe Eigenschaften und Transfer der Hydrophobie auf fremde Schmutzschichten, gute Beständigkeit gegenüber UV Strahlung und hohe Elastizität. In der Dissertation werden verschiedene Silikon Gummi Mischungen analysiert, welche mit unterschiedlichen Füllstoffen und Füllgehalten gefüllt sind. Die Füllstoffe unterscheiden sich in Material und Grösse. Zusätzlich werden verschiedenartige Phasengrenzflächen zwischen Füllstoff und Polymer erzeugt, indem modifizierte und unmodifizierte Partikel eingesetzt werden. Der Hauptfokus dieser Forschungsarbeit liegt bei der Verbesserung von Silikongummi für die Anwendung als Freiluftisoliermaterial. Die Erosion des Silikongummi, welche hauptsächlich von der thermischen Wirkung der Lichtbögen herrührt, limitiert die Lebensdauer bei Freiluftanwendungen wie auch bei Verbundisolatoren. Daher kommt einer weiteren Optimierung dieser Eigenschaft eine hohe Bedeutung zu. Zudem werden die mechanischen Eigenschaften von hochgefüllten Elastomeren untersucht, da diese für die Anwendung und Verarbeitbarkeit von grosser Wichtigkeit sind.

Es wird eine experimentelle Forschungsarbeit durchgeführt, wo ein Silikonfestkautschuk (HCR = High Consistency Rubber) mit verschiedenen Füllstoffen gefüllt wird. Der Füllgehalt ist unterschiedlich und beträgt max. 57 wt%. Die Grösse der Partikel variiert von 0.3  $\mu\text{m}$  bis 18  $\mu\text{m}$  Durchmesser, und die Partikel weisen verschiedene Oberflächen auf (unmodifiziert, modifiziert durch Materiallieferant und „in-situ“ modifiziert während dem Mischvorgang). Die verwendeten Partikel sind Aluminium-Trihydrate (ATH), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ), wobei der Forschungsschwerpunkt bei ATH liegt. ATH hat die Eigenschaft bei hohen Temperaturen Wasser abzuspalten. Zum Vergleich wird auch ein Raumtemperatur vernetzender Silikongummi (RTV) eingesetzt. Der erste Untersuchungsschwerpunkt liegt auf der richtigen statistischen Evaluation der Versuchsergebnisse vom Schiefe-Ebene-Test (IPT = Inclined Plane Test). Der Einfluss von verschiedenen Prüfspannungen auf das Erosionsverhalten wird analysiert und diskutiert. Eine Spannung von 6 kV im IPT ist besser

geeignet zur Identifikation von grenzwertigen Silikonmischungen als eine Spannung von 4.5 kV, während die Spannung von 4.5 kV zu stärkerer Materialerosion führt. Mittels eines einfachen Wasserlagerungstests unter definierten Bedingungen wird die Wasseraufnahme von verschiedenen Silikongummimischungen untersucht. Damit kann die Wirksamkeit der „in-situ“ Oberflächenmodifizierung nachgewiesen werden. Neben dem IPT wurde ein Lichtbogentest verwendet, um das Erosionsverhalten zu analysieren. Der Effekt von verschiedenen Füllgehalten, Partikelgrößen und Oberflächenmodifizierungen wird systematisch untersucht, zusätzlich unterstützt durch Thermogravimetrische Analyse (TGA). Durch die Beigabe von grossen Füllmengen an ATH ( $\geq 57$  wt%), kann der IPT auch bei einer Spannung von 6 kV zuverlässig bestanden werden. Es wurde zudem festgestellt, dass Silikongummimischungen, welche mit grösseren ATH Partikel gefüllt sind, geringere Erosion zeigen als Mischungen, welche mit kleineren Füllstoffen gefüllt sind. Dies rührt von einer verzögerten Abspaltung des Wassers bei grösseren Partikel her (9  $\mu\text{m}$  und 18  $\mu\text{m}$  Durchmesser). Die signifikanteste Verbesserung des Erosionsverhaltens wird durch hohe Füllgehalte erreicht. Dies lässt sich mit einem „Barrieren“-Effekt erklären. Damit ein hoher Füllstoffgehalt sich nicht negativ auf die Hydrophobie auswirkt, ist der Einsatz von oberflächenmodifizierten Partikeln entscheidend.

Experimente werden auch mit nanoskaligen Füllstoffen und einem ungefüllten RTV Silikongummi durchgeführt. Auf diese Weise wird es möglich, den spezifischen Einfluss von Nano-Füllstoffen auf das Erosionsverhalten zu untersuchen. Proben werden mit verschieden grosser Kieselsäure und in verschiedenen Füllgehalten hergestellt. TGA mit Massenspektroskopie wird eingesetzt, um die Resultate zu verifizieren. Diese Untersuchung bestätigte den grundsätzlich positiven Effekt von Füllstoffen, jedoch wird beim kleinsten Füllstoff (A300) ein Optimum des Füllgehaltes festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass ein Partikel auch eine negative Wirkung auf das Erosionsverhalten haben kann, was mit chemischen Effekten durch die OH-Gruppen erklärt werden kann. Dieser Effekt wird bei grossen Füllgehalten und kleiner Partikelgrösse, resp. grosser Oberfläche ( $\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ), offensichtlich.

Es ist bekannt, dass hohe Füllgehalte von Partikeln einen hohen Anstieg des E-Moduls des Verbundmaterials zur Folge haben, was kritisch für die Anwendung und Verarbeitung sein

kann. Das Erreichen einer möglichst homogenen Partikelverteilung während der Herstellung der Silikonmischung ist entscheidend, da damit die Eigenschaften des Silikonmaterials stark beeinflusst werden. Der Effekt der Mischzeit auf die Partikelverteilung und den E-Modul wird analysiert und diskutiert. Lange Mischzeiten resultieren generell in eine Reduktion des E-Moduls. Dies kann mit der Bildung von „Bound Rubber“ erklärt werden. Speziell im Falle von oberflächenmodifizierten Füllstoffen kann ein grosser Einfluss der Mischzeit auf die mechanischen Eigenschaften des vernetzten Gummis beobachtet werden. Die mechanischen Eigenschaften von HCR Silikongummimischungen, welche mit einem hohen Gehalt an ATH Füllstoffen gefüllt sind, werden mit dem einachsigen Spannungs-Dehnungsversuch analysiert. Die Partikel variieren dabei in Grösse und Oberflächenmodifizierung. Ein signifikanter Einfluss der Partikelgrösse und Oberflächenmodifizierung auf das E-Modul wird beobachtet. Dieser Effekt kann durch den Einsatz eines Modelles simuliert werden, welches auf steifen Partikeln mit einer weichen Hülle basiert. Kleine Partikel zeigen einen grösseren Anstieg des E-Modules als grössere Partikel. Dies lässt sich durch (a) einen grösseren Anteil der Phasengrenzflächen im Gesamtvolumen und (b) einen kleineren Abstand zwischen den Partikeln, was den E-Modul der Phasengrenzfläche erhöht, erklärt werden.

Zusätzlich werden Untersuchungen zur Bestimmung der dielektrischen Festigkeit von Silikongummis durchgeführt. Die Proben bestehen aus einem RTV Silikongummi, in welches nanoskalige Kieselsäure eingemischt ist. Dabei zeigt sich, dass die dielektrische Festigkeit mit zunehmendem Füllgehalt und steigender spezifischer Oberfläche ansteigt. Dies kann mit der Erhöhung der mechanischen Festigkeit und zusätzlichen elektrischen Effekten erklärt werden, wie das Entstehen von weiteren Elektronenfallen durch Nanofüllstoffe. Zusätzlich wurde ein Review über die dielektrische Festigkeit und die resultierende Permittivität von verschiedenen Nano-Verbundwerkstoffen durchgeführt.

Diese Dissertation liefert wichtige Erkenntnisse zur Verbesserung von Silikongummi in Bezug auf den Einsatz als Hochspannungsisoliermaterial. Zudem werden wichtige Hinweise für die richtige Verarbeitung von hochgefüllten Elastomeren gegeben. Wie die Morphologie des Elastomers in der Phasengrenzfläche im Detail durch die Nähe zu festen Füllstoffen beeinflusst

wird und wie sich dies auf die geforderten Eigenschaften auswirkt, bietet Raum für zukünftige Forschungsarbeiten.

## SUMMARY

Silicone rubber has been used for many decades as housing material for composite insulators and for the stress cones of cable accessories due to its unique features like substantial stability at high temperatures, hydrophobic properties and transfer of hydrophobicity to pollution layers, good UV radiation resistance and high elasticity. In this thesis, different composites of silicone rubber which are filled with different fillers (varying in size and material) and filler loadings are analysed. Additionally, different interphase conditions between filler and polymer were produced by using particles having unmodified and modified surfaces. The main focus is put on the improvement of silicone rubber composites for the application as outdoor insulating material. The erosion of the silicone rubber material, mainly stemming from the thermal activity of electrical arcs, limits the lifetime of outdoor applications, such as composite insulators. Therefore, a further optimisation of that property is of substantial relevance. As the mechanical properties of the usually highly filled composites are important for the application and the processing, detailed investigations on these properties are made as well.

An experimental research work is conducted using a high consistency silicone rubber (HCR) filled with various fillers. The amount of filler is varied (up to 57 wt%) together with the particle sizes (0.3  $\mu\text{m}$  to 18  $\mu\text{m}$  in diameter) and their surface modifications (unmodified, modified by the material supplier and in-situ modified during compounding). The particles used are Aluminium-Trihydrate (ATH), Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and Silica ( $\text{SiO}_2$ ), while the main research focus is on ATH fillers as it has the ability to release water at elevated temperature. For comparison purposes, a liquid room temperature vulcanizing silicone rubber (RTV) is used. Special focus is put on the proper statistical evaluation of the results from the Inclined Plane Test (IPT). The effect of different voltages on the erosion behaviour are analysed and discussed. A voltage of 6 kV in IPT is better suitable for the identification of silicone rubber composites, which are at the borderline to pass or fail the IPT, than a voltage of 4.5 kV, while the voltage of 4.5 kV leads to stronger erosions. By a simple water storage test under defined conditions, the water uptake for different composites is analysed to prove the effectiveness of an in-situ modification compared with the modification done by the supplier of the filler. Next to the IPT a high voltage, low current dry arc test (further named arc test) are used to determine the erosion resistance of the

different samples. The effect of different filler loadings, sizes and surface modifications is investigated systematically using additional Thermogravimetric Analysis (TGA). By the addition of high loadings of ATH ( $\geq 57$  wt%), the IPT can be passed reliably at 6 kV. It is further found that in case of ATH filled compounds bigger particles perform slightly better than smaller ones, which is explained by the retarded release of water in case of the bigger particles (9  $\mu\text{m}$  and 18 $\mu\text{m}$ ). The most dominant improvement of the erosion can be achieved by increasing the filler loading, which can be explained by a barrier effect. In order for high filler loadings not to be detrimental to the hydrophobicity, the use of surface modified particles is critically important.

Experiments are performed as well with nanofillers and an RTV silicone rubber, which does not contain any other filler. In this way the influence on the erosion performance of specific nanofillers can be investigated. Samples are prepared with different sizes of unmodified silica particles in different filler loadings. TGA with mass spectroscopy are used to support the investigations. These experiments confirm the positive effect of particle loading to the polymer, however, they reveal that in case of small particles (A300) an optimum filler loading to minimise the erosion exists. Therefore, a particle can also have negative effects on erosion performance, which can be explained by chemical effects of the OH-groups on the surface of the particles, which is becoming evident at high specific surface areas ( $\sim 300$   $\text{m}^2/\text{g}$ ).

It is known that high loadings of filler strongly increase the Young's modulus of elastomers, which can be critical for the practical application and processing. A proper distribution of the filler is crucial as it influences the final properties of the composite. The effect of mixing time is analysed and discussed with respect to filler distribution and modulus. Long mixing times generally show a decrease in the modulus. This is due to the increasing formation of bound rubber. Particularly in case of surface-modified fillers the mixing time has a substantial influence on the mechanical properties of the final rubber. The mechanical properties of HCR silicone rubber filled with high loadings of different ATH particles having different sizes and surface modifications are analysed using the uniaxial tensile test supported by Scanning Electron Microscopy (SEM). A significant dependence of the particle size and particle surface modification on the Young's modulus is found. This effect can be simulated by using a model based on a stiff particle surrounded by a soft shell, which has a higher modulus than the polymer.



Smaller particles show a stronger increase of the modulus than larger ones, which is due to (a) higher percentage of interphase area and (b) shorter distance between particles increasing the modulus of the interphase.

Experiments are conducted as well with respect to the dielectric strength of silicone rubber composites. Different silica nanofillers are filled into an RTV silicone rubber. The dielectric strength is found to increase with higher filler loading and larger specific surface area of the filler. This can be explained by the mechanical reinforcement and additional electrical effects like the introduction of additional charge carrier traps caused by the nanofillers. Additionally, a review is given on the dielectric properties of nanocomposites. In this review, the focus is put on the dielectric strength of nanodielectrics and the resulting permittivity of the composite.

This thesis provides important findings for the improvement of silicone rubber and its use as high voltage insulating material. Additionally, it gives important indications of the appropriate processing of the material. A deeper understanding of how different fillers influence the morphology of the interphase in detail and how this could lead to a further improvement of the requested properties, gives room for future research work.