



MECANISME DE DEGRADATION DE FILMS DE POLYPROPYLENE IMPREGNE SOUS CHAMP ELECTRIQUE EN PRESENCE D'OXYGENE

Sylvère Said

► To cite this version:

Sylvère Said. MECANISME DE DEGRADATION DE FILMS DE POLYPROPYLENE IMPREGNE SOUS CHAMP ELECTRIQUE EN PRESENCE D'OXYGENE. Energie électrique. Université Joseph Fourier, Grenoble I, 1994. Français. NNT : . tel-01591348

HAL Id: tel-01591348

<https://hal.science/tel-01591348>

Submitted on 21 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée par

SYLVERE SAID

(Ingénieur de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon)

Pour obtenir le titre de Docteur

de **L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE**

(arrêté ministériel du 5 juillet 1984)

(Spécialité : **PHYSIQUE**)

**MECANISME DE DEGRADATION DE FILMS
DE POLYPROPYLENE IMPREGNE SOUS CHAMP
ELECTRIQUE EN PRESENCE D'OXYGENE**

Soutenue le 15 Mars 1994 devant un jury composé de:

Monsieur	M. VINCENDON	Président
Madame	B. GOSSE	
Messieurs	J.L GARDETTE	Rapporteur
	E. SEBILLOTTE	
	G. SEYTRE	Rapporteur

Thèse préparée au sein du laboratoire d'Electrostatique et Matériaux Diélectrique-C.N.R.S

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques du CNRS de Grenoble, ainsi qu'au laboratoire de Haute Tension du "Calédonian University" de Glasgow.

Je tiens à remercier Madame Barbel Gosse, Directrice de Recherche au laboratoire pour avoir assuré la direction scientifique de mon travail ainsi que pour la bienveillance dont elle a fait preuve à mon égard durant ces années.

Je remercie Monsieur Vincendon Professeur à l'Université Joseph Fourier d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie Monsieur Jean-Luc Gardette Professeur et Responsable d'une équipe de recherche au Laboratoire de Photochimie Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et Monsieur Gérard Seytre Directeur de Recherche (CNRS) au Laboratoire d'Etude des Matériaux Plastiques de Lyon pour avoir consacré un temps précieux pour évaluer ce travail.

Cette étude a reçu le soutien financier de la société Varilec. Je prie Messieurs Serge Théoleyre et Eric Sebillotte de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail et les nombreuses contributions qu'ils y ont apportées.

J'ai également apprécié la rigueur et l'efficacité de Monsieur Jean-Pierre Gosse, Directeur du laboratoire; je l'en remercie sincèrement.

Messieurs Ian J. Kemp "Reader" du Département "School of Engineering" et Raymond. O. Ansell "Reader" du Département de Chimie du "Calédonian University" de Glasgow m'ont accueilli au sein de leur laboratoire durant mon service national et m'ont permis d'effectuer dans les meilleures conditions l'étude concernant la photo-dégradation du polypropylène. Je les prie de recevoir ici le témoignage de ma plus vive reconnaissance.

J'ai sollicité à un moment ou à un autre l'ensemble du personnel du laboratoire pour des conseils, une aide ou le prêt de matériel. C'est toujours avec beaucoup de disponibilité et de gentillesse qu'ils ont répondu à ma demande. Je ne peux, hélas, les remercier tous ici nominativement, mais qu'ils soient assurés de mes remerciements les plus chaleureux. J'aimerais cependant remercier Monsieur Lucien Saragossi, technicien au Laboratoire qui a assuré la réalisation des dispositifs mécaniques ainsi que Monsieur Gérard Laulier qui a réalisé, avec la patience et la gentillesse qui sont toutes siennes, de nombreuses figures.

Enfin, je ne saurais oublier Madame Evelyne Curatella de la société Editline et Madame Paule Fabiano secrétaire au laboratoire qui ont assuré la frappe de ce document avec une constante disponibilité. Je tiens à exprimer à toutes les deux ma profonde reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

	Pages
Avant-Propos	1
Introduction Générale	9
Chapitre I - Dégradation du polypropylène - Étude bibliographique	15
I - 1 Mécanisme de la dégradation en l'absence d'oxygène	16
I - 2 Mécanisme de la dégradation en présence d'oxygène	24
Chapitre II - Vieillessement des condensateurs en atmosphère d'oxygène	37
II - 1 Partie expérimentale	38
II - 2 Description du phénomène de vieillessement	39
II - 3 Facteurs diminuant la durée de vie du condensateur	45
II - 4 Facteurs augmentant la durée de vie	54
Chapitre III - Caractérisation du vieillessement des constituants d'un condensateur	69
III - 1 Caractérisation du film	70
III - 2 Caractérisation du liquide	89
Chapitre IV - Dégradation du film de polypropylène par d'autres méthodes	101
IV - 1 Traitement aux décharges électriques	102
IV - 2 Photodégradation UV.....	115
Discussion - Conclusion	133

AVANT PROPOS

Quelques problèmes liés à l'étude du vieillissement des isolations haute tension.

La philosophie de l'étude du vieillissement a été développée de manière exhaustive dans les livres de J. Verdu [1] et de R. Fournié [2]. Nous leur avons beaucoup emprunté dans ce qui va suivre.

Un dispositif technique est conçu en vue d'assurer une fonction pendant une durée fixée par le cahier des charges . Le constructeur a pour mission de s'assurer de la fiabilité de son système pour la durée requise.

Dans le domaine de l'électrotechnique, la durée de vie utile des dispositifs est généralement de l'ordre de 25 ans. La principale fonction de l'isolation de puissance est d'isoler électriquement des conducteurs soumis à une différence de potentiel importante. Les matériaux doivent avoir la propriété de supporter une haute tension en dissipant aussi peu d'énergie électrique que possible.

Sous l'influence des contraintes que subit l'isolation en service, on constate une dérive des propriétés des matériaux qui la composent, conduisant à la rupture de l'isolation. Le processus d'évolution lent et irréversible des matériaux affectant le bon fonctionnement du dispositif est appelé vieillissement [3]. Il constitue le principal facteur limitatif de la fiabilité des systèmes. On le différencie des claquages intempestifs survenant à la suite de manoeuvres sur le réseau ou de coup de foudre provoquant des surtensions, par une augmentation du taux de défaillances au cours du temps [3].

Outre le surcoût dû à une défaillance prématurée d'un matériel, la méconnaissance des durabilités constitue également un obstacle à la diffusion de matériaux nouveaux et de technologies nouvelles.

Aussi l'ingénieur d'isolation haute tension souhaite répondre aux questions suivantes :

- Peut-on déterminer la durée de vie d'une isolation soumise à un niveau de contrainte connu ?
- Si l'on désire une durée de vie donnée, quelles contraintes maximales peut-on appliquer ?

De nombreux auteurs ont tenté de répondre à ces questions [4-15]. Devant la complexité des systèmes de vieillissement, inhérente au nombre de paramètres mis en jeu ainsi qu'à la diversité des phénomènes physiques se produisant, il est difficile de proposer, de manière analytique, une loi physique décrivant l'évolution des dispositifs.

En conséquence, les travaux pour élaborer des modèles mathématiques permettant de prévoir le comportement des dispositifs à long terme ont été développés selon deux démarches :

-l'une s'appuyant sur les mesures expérimentales propose des relations mathématiques entre la durée de vie et les contraintes qui ajustent au mieux les résultats. Les modèles communément admis décrivent l'endurance des dispositifs selon des lois de puissance inverse ou selon des lois exponentielles.

-l'autre s'inspire des lois cinétiques des phénomènes prédominants qui gouvernent la dégradation de l'isolation.

Ainsi Dakin [4] a modélisé la durée de vie d'une isolation soumise à une contrainte thermique par un modèle arrhénien. Il prend pour hypothèse que le vieillissement de l'isolation dépend d'une réaction chimique unique. Les molécules de l'isolant se dégradent sous l'influence de la température. La durée de vie de l'isolation s'écrit comme une fonction inverse de la cinétique de la réaction chimique.

Ce modèle est en parfait accord avec la règle empirique proposée par Montsinger [5] selon laquelle un abaissement de la température de 6° C augmente la durée de vie d'un facteur 2, pour une isolation papier/huile.

On peut également citer la contribution de Crine [10-15] qui développe un modèle fondé sur la théorie des réactions chimiques contrôlées par une barrière d'énergie. Le modèle prend pour hypothèses que les contraintes électriques, thermiques, ou de quelque nature qu'elles soient, réduisent la hauteur de la barrière d'énergie contrôlant ce phénomène.

Ces modèles mathématiques qu'ils aient un fondement physico-chimique ou qu'ils soient purement empiriques, nécessitent la détermination d'un certain nombre de constantes (jusqu'à 4 pour les modèles les plus sophistiqués).

Il apparaît donc nécessaire de disposer de tests permettant d'obtenir la durée de vie d'une isolation pour des contraintes de différentes natures et de différents niveaux.

Il va de soi que ces relations ne présenteraient aucun intérêt si l'on devait attendre pour les établir, les durées souhaitées pour la vie d'un matériel. Il est donc nécessaire d'accélérer le vieillissement en agissant sur les contraintes afin de ramener son étude à des temps accessibles à l'échelle du laboratoire (jour, mois).

L'accélération du vieillissement se fait en agissant sur les contraintes subies en service, ou les conditions de l'environnement (contrôle de l'atmosphère), ou encore la composition des matériaux (niveau de pureté, morphologie, structure ...).

L'ensemble de ces facteurs sont dénommés facteurs d'influence.

Lorsqu'ils sont les causes du vieillissement, on les appelle facteurs de vieillissement.

Lorsqu'ils permettent de diagnostiquer l'état d'une isolation sans accroître son état de dégradation, ils sont appelés facteurs de diagnostic ou encore indice de vieillissement.

Quel que soit le moyen utilisé, l'accélération du vieillissement doit être effectuée avec précautions car elle implique le risque d'obtenir des résultats non représentatifs des phénomènes se produisant dans les conditions normales.

L'accélération du vieillissement est autorisée si seules les cinétiques des mécanismes physico-chimiques gouvernant le vieillissement sont influencées sans que leur nature soit changée.

Ceci présuppose donc de connaître les mécanismes à l'échelle moléculaire et de pouvoir préciser les voies de transformation, la nature des produits intermédiaires et finaux. Cependant en pratique, devant la difficulté de connaître avec exactitude ces mécanismes, on se contente souvent de respecter les agressions physico-chimiques subies par les matériaux en service et de fixer le niveau de contraintes en estimant à partir de la littérature les mécanismes susceptibles de se produire ou d'être modifiés.

Pour les isolations haute tension constituées par les polymères secs ou imprégnés d'un liquide diélectrique, on distingue essentiellement deux catégories de mécanisme de vieillissement : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

-Le vieillissement physique peut se produire avec ou sans transfert de masse. La pénétration d'un solvant dans le matériau peut provoquer le gonflement et l'apparition de craquelures. Sous l'action de contraintes mécaniques ces craquelures se propagent et conduisent à la fissuration du matériau.

Des fissures peuvent également être générées à la suite de chocs thermiques ou sous contraintes en présence d'un agent tensio-actif.

-Le vieillissement chimique provoque une modification des molécules ou macromolécules constituant le matériau. Il se produit par :

- réactions radicalaires sous l'action de contraintes générant des radicaux dont les plus courantes sont les contraintes électriques, thermiques, mécaniques, photoniques (UV ou rayonnement γ)
- réactions d'hydrolyse sous l'influence de l'humidité et de la température
- par attaque acide.

Parmi les causes de non-représentativité des essais de vieillissement figurent en bonne place :

-les modifications du mécanisme de vieillissement par suite du contrôle des réactions par la diffusion des réactifs dont font partie non seulement l'oxygène mais aussi les additifs et les produits de réaction. Aussi il apparaît probable que la pression partielle d'oxygène, la concentration et la nature des additifs, la concentration et la nature des radicaux ainsi que la structure du matériau dont dépendent les coefficients de diffusion de molécules dans un polymère ont une importance sur la représentativité des essais.

-Une augmentation excessive des contraintes qui changent la nature physico-chimique des phénomènes. L'application d'une haute tension supérieure à une valeur seuil, engendre des phénomènes disruptifs suffisamment énergétiques pour fondre partiellement les isolants solides [16] et vaporiser les isolants liquides [17]. On peut également citer à titre d'exemple [18], l'étude d'agent protecteur dont l'action est bénéfique à basse température alors qu'elle devient défavorable à haute température. C'est en particulier le cas d'antioxydants phénoliques dont les peroxydes produits par les réactions d'arrêt des chaînes d'autoxydation sont thermolabiles et constituent de ce fait des sensibilisateurs de la thermodégradation.

-Plus rarement le choix des matériaux apparemment similaires mais dont les caractéristiques physico-chimiques sont très différentes. Par exemple, pour une polyoléfine de même formulation chimique la vitesse d'oxydation dépend, de la masse moléculaire [19], du taux de cristallinité [20], du pourcentage relatif de phase atactique et isotactique [21], du taux d'orientation du film [22], ainsi que de la présence initiale de produits d'oxydation [23] et de composés métalliques [24] connus pour catalyser la dégradation oxydative des polymères.

Un compromis s'impose donc entre la nécessité d'accélérer le vieillissement et l'obtention de résultats permettant une extrapolation réaliste aux conditions de service.

L'étude du vieillissement pose également le problème du choix des critères de son évaluation et de la définition de la durée de vie.

En règle générale, les critères d'évaluation du vieillissement sont les grandeurs physiques dont la valeur va conditionner un fonctionnement acceptable du dispositif. Outre les contraintes diélectriques que les matériaux doivent supporter (tenue à la haute tension, faibles pertes diélectriques, faible conduction sous champ fort, faible amplitude des décharges partielles, etc ...), les matériaux doivent présenter des propriétés mécaniques acceptables lorsqu'ils ont une fonction de maintien de l'ensemble du matériel. Le choix des critères d'évaluation d'un matériau est donc souvent ses propriétés électriques, mais aussi ses propriétés mécaniques (contrainte maximale à la rupture, module d'Young, etc ...).

Sous contrainte électrique, la durée de vie est définie comme le temps s'écoulant entre la mise en service et la défaillance du matériel. Le champ électrique est à la fois le facteur de vieillissement et le moyen de révéler celui-ci. Ceci présente l'avantage d'avoir des essais de vieillissement proche de la réalité.

Néanmoins, cette méthode ne fournit pas d'informations sur l'évolution des propriétés électriques en fonction du temps. Ce problème est résolu en interrompant le vieillissement après un certain temps et en mesurant la tension de rupture instantanée [24].

Par contre, dans le cas où la contrainte de vieillissement ne permet pas d'en révéler les effets, on est amené à définir arbitrairement une valeur seuil P_0 , pour les grandeurs physiques choisies comme critère d'évaluation du vieillissement. La durée de vie devient alors le temps s'écoulant entre la mise sous contrainte et le moment où la valeur P_0 de la propriété est atteinte.

Enfin, soulignons la diversité des approches et des objectifs des études de vieillissement [1]. Le fabricant aura pour objectif de développer des tests comparatifs pour évaluer les performances relatives de ses matériaux, tandis que l'utilisateur ou le concepteur des dispositifs privilègera pour des raisons évidentes la recherche de modèles capables de prédire les durées de vie du matériel. Les chercheurs universitaires quant à eux mettent l'accent sur l'étude des mécanismes au niveau moléculaire et sacrifient volontiers le réalisme des conditions d'essai aux besoins de simplification exigée pour l'analyse. Il en résulte un ensemble des connaissances très hétérogènes, parfois contradictoires qui rend difficile le passage d'une étude de vieillissement à une autre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Verdu.
Vieillissement des plastiques, Eyrolles (1984).
- [2] R. Fournié.
Les isolants en électrotechnique.
Essais, Mécanismes de dégradations, Applications industrielles, Edition Eyrolles (1990).
- [3] A. Kelen.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. EI-12, n° 1, p. 55 (1979).
- [4] T.W. Dakin.
IEE Trans. (USA), vol. 47, p. 113-122 (1948).
- [5] V.M. Montsinger.
AIEE Trans., 49, p. 776, (1930).
- [6] J.R. Laghari.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. 25, n° 5 (1990).
- [7] V.K. Agarwal.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. 24, pp. 741-764 (1989).
- [8] L. Simoni.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. 16, pp. 277-289 (1981).
- [9] L. Simoni.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. 19, pp. 45-52 (1984).
- [10] T.S. Ramu.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. 20, pp. 70-78 (1985).
- [11] G.C. Montanari, M. Cacciari.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. 24, pp. 127-137 (1989).
- [12] M. Cacciari, G.C. Montanari.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. 27, n° 5, pp. 987-999 (1992).

- [13] P.K. David.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. n° 3, pp. 221-226 (1968).
- [14] J. P. Crine.
Proc. 3rd Conf. on Cond. and Prebreakdown in Solid Dielectrics,
Trondheim (Norway), (1989).
- [15] G.C. Montanari.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. 27, n° 5, pp. 174-186.
- [16] E.J. Mc Mahon.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. EI-3, pp. 3-10 (1968).
- [17] R. Tobazéon.
Techniques de l'Ingénieur, 12-D226 (1986).
- [18] S.A. Malaika, G. Scott.
Chap. 6 , p. 247 : Degradation and Stabilisation of Polyolefins. Ed. N.S. Allen.
Applied Science Publishers Ltd 1983.
- [19] Meltzer
J. Appl. Polym. Sc., 3, p. 84 (1960).
- [20] W.L. Hawkins.
J. Polym. Sc., 41, p. 1 (1945).
- [21] Y. Kato.
J. Appl. Polymer Sc., 13, p. 1447 (1969).
- [22] P. Vinle.
Chap. 5, p. 221 : Degradation and Stabilisation of Polyolefins. Ed. N.S. Allen.
Applied Science Publishers Ltd 1983.
- [23] K.B. Chakraborty, G. Scott.
Polymer, vol. 18, pp. 18-19 (1977).
- [24] S.S. Stivata.
J. Appl. Polymer Sc., 13, 1289 (1969).

INTRODUCTION GENERALE

La technologie des condensateurs de puissance basés sur l'association de diélectriques liquides et solides a considérablement évolué depuis les années 1950. Le remplacement de la cellulose, utilisée comme diélectrique solide par des films de polypropylène biorientés, d'une part, et des liquides chlorés (PCB) par des liquides non chlorés, d'autre part, a permis :

- sur le plan des performances électriques, d'accroître la puissance unitaire en diminuant les pertes et en augmentant le gradient de service [1],
- sur le plan écologique, de mieux respecter l'environnement [2].

Il n'en reste pas moins que les condensateurs subissent des défaillances en service dues à un vieillissement dont les causes sont inconnues et le mécanisme indéterminé.

Dans le but d'améliorer la fiabilité en exploitation et de mieux comprendre les mécanismes conduisant au claquage des condensateurs, EDF a introduit deux types d'essais d'endurance [3] :

- un essai de tenue à des surtensions atteignant 2,25 fois la tension nominale, la température du diélectrique variant de -25°C à la température ambiante. Cet essai est représentatif des claquages à court terme.
- un essai de vieillissement accéléré sous 1,4 fois la tension nominale, à une température telle que la température au sein du diélectrique soit de 80°C . Cet essai est représentatif du comportement à long terme des condensateurs [4].

Les phénomènes se produisant lors des surtensions sont relativement bien compris. Les travaux de Meyrueix et col. [5] montrent que les renforcements de champ en bord d'armatures provoquent la génération d'une phase gazeuse. Des décharges partielles peuvent se produire lorsque la poche de gaz est en contact avec l'électrode et conduire, plus ou moins rapidement, au claquage. D'autres travaux [6] décrivent la formation de phase gazeuse aux forts champs électriques créés dans un liquide à l'extrémité d'une pointe très acérée.

Les mécanismes de l'essai de vieillissement accéléré sont, quant à eux, toujours mal compris. Les phénomènes qui se produisent peuvent se résumer comme suit :

- les condensateurs vieillis accusent une baisse de rigidité diélectrique (mesurée sous rampe de tension continue) par rapport aux condensateurs neufs [1] ;
- l'analyse de la tension de claquage du film [7] met en évidence un certain nombre de points ayant une faible valeur de tension de claquage ;
- l'addition d'époxyde en concentration suffisante dans l'imprégnant augmente la durée de vie [8] ;
- la tension de claquage résiduelle après un essai de vieillissement (à 90°C sous tension nominale et 500 heures) est d'autant moins abaissée que la concentration en époxyde est grande. Pour une concentration en époxyde supérieure à $3 \cdot 10^{-2}$ M, la tension de claquage n'est pas abaissée après 500 heures de vieillissement [8].

Ces faits expérimentaux suggèrent plusieurs questions :

- Quelles sont les causes de vieillissement des condensateurs et de l'abaissement de la tension de claquage ?
- Existe-t-il une relation entre abaissement de tension de claquage et durée de vie du condensateur ?
- Comment agissent les époxydes ?

Le principal obstacle à l'élucidation de ces questions est le caractère local de la dégradation qui rend impossible son étude sur des enroulements industriels.

Les expériences entreprises par E. Sébillotte [9] sur de petits modèles de condensateurs ont permis de localiser cette dégradation et d'en rendre possible son étude. Cet auteur met en évidence des phénomènes tout-à-fait analogues à ceux observés dans le cas de condensateurs industriels. En présence d'eau ou d'oxygène, la durée de vie du condensateur est considérablement réduite et le film de polypropylène présente un certain nombre de points faibles. Par contre, en présence d'époxyde, la durée de vie est considérablement augmentée et peu de points à faible tension de claquage apparaissent. Ces résultats ont été le point de départ de notre étude. Nous avons principalement travaillé en atmosphère d'oxygène car ce sont les conditions qui ont donné la dégradation la plus grande.

Notre principale préoccupation au cours de notre travail a été :

- de savoir si les expériences sous oxygène étaient représentatives des mécanismes de vieillissement des condensateurs industriels,
- de comprendre les phénomènes mis en jeu dans les condensateurs afin de trouver les moyens de mieux en atténuer les effets.

Cette démarche a nécessité de comprendre la relation entre la rigidité diélectrique et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux, d'une part, et, d'autre part, de relier les transformations du matériau aux contraintes que subit le condensateur. Nous avons essayé d'apporter des éléments de réponse à ces deux questions.

Dans le premier chapitre, nous présentons quelques traits saillants de la dégradation radicalaire du polypropylène en présence ou non d'oxygène.

Les résultats du chapitre II sont relatifs à notre étude de l'influence de divers paramètres sur le vieillissement des condensateurs.

Le chapitre III est consacré à la caractérisation des constituants vieillis sous champ électrique pendant une durée de 30 heures en présence d'oxygène.

Dans le chapitre IV, nous présentons les résultats de la dégradation du film de polypropylène par d'autres méthodes (décharges électriques, photodégradation).

Tous ces résultats sont examinés dans le chapitre V où nous proposons un mécanisme de vieillissement des films de polypropylène et essayons de répondre aux questions soulevées au cours de cette introduction.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Bernard, M. Nicolas.
Batteries de condensateurs, Journées d'Etudes SEE, Septembre 1987.
- [2] N. Berger, P. Jay.
Isolants électriques, Journées d'Etudes SEE, Mars 1985.
- [3] R. Fournié.
Les isolants en électrotechnique, Ed.Eyrolles 1990.
- [4] J. Samat, J.J. Courtet, G. Bernard, P. Jay, P. Bernard.
CIGRE WG 15.06 (1986).
- [5] R. Meyrueix.
J. Electrostatics, vol. 12, pp. 581-591 (1982).
- [6] R. Kattan.
Thèse de Doctorat, Grenoble 1990.
- [7] T. Unemura, K. Akiyance.
IEEE Trans. Elec. Ins., EI-22, n° 3, p. 309 (1987).
- [8] N. Berger, P. Jay.
IEEE Trans. Elec. Ins., EI-21, n° 1, p. 59 (1986).
- [9] E. Sébillotte.
Thèse de Doctorat, Grenoble (1988).

Chapitre I

DEGRADATION DU POLYPROPYLENE ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Nous proposons, dans ce chapitre, un rappel des principales connaissances de la dégradation radicalaire du polypropylène auxquelles nous ferons appel au cours de ce travail. Ce chapitre ne constitue donc pas une étude bibliographique exhaustive. Nous proposons successivement les mécanismes relatifs à la réticulation et à l'oxydation du polymère.

I.1. MECANISME DE LA DÉGRADATION EN L'ABSENCE D'OXYGÈNE

I.1.1. Amorçage

La première étape de transformation du polymère est la création de sites radicalaires sur la macromolécule.

Ils peuvent être amorçés :

- par thermolyse d'une liaison de faible énergie de dissociation comme des groupements peroxydes (l'énergie de dissociation est typiquement de l'ordre de 40 kcal/mole soit environ deux fois moins grande que celle d'une liaison C-H) ;
- par photolyse d'un groupement chromophore selon un processus direct ou indirect ;
- par dissociation des liaisons sous l'action de particules de haute énergie, électrons, photons γ dont l'énergie est environ 1000 fois supérieure à celle d'une liaison moléculaire ;
- par transfert radicalaire à partir du milieu environnant. Les radicaux peuvent être générés dans un gaz ou un liquide par réaction électrochimique ou encore sous l'action de décharges. Selon le mécanisme physico-chimique mis en jeu, la nature des radicaux et, par voie de conséquence, leur réactivité sera différente. Leur répartition dans le polymère sera plus ou moins homogène, soit en surface, soit en volume.

I.1.2. Propagation et rupture

Les radicaux créés vont, par abstraction d'un atome d'hydrogène sur une chaîne voisine, transmettre leur état radicalaire selon la réaction (a) du Schéma n° 1 [1]. Dans le cas du polypropylène, l'attaque radicalaire se fait préférentiellement au niveau du carbone tertiaire en raison de la faible énergie de liaison de l'hydrogène de ce site. Ce radical tertiaire peut donner lieu à une coupure en β selon la réaction (b).

Parallèlement aux réactions (a) et (b), les radicaux peuvent disparaître par des réactions bimoléculaires :

- par dismutation radicalaire (réaction (c)),
- par recombinaison de radicaux adjacents (réaction (d)).

La réaction (c) conduit à la coupure des chaînes et la formation de double liaison C = C. La réaction (d), réaction de réticulation conduit à la formation de liens chimiques entre les

macromolécules. Ce pontage inter-chaîne a une large influence sur les caractéristiques mécaniques du polymère.

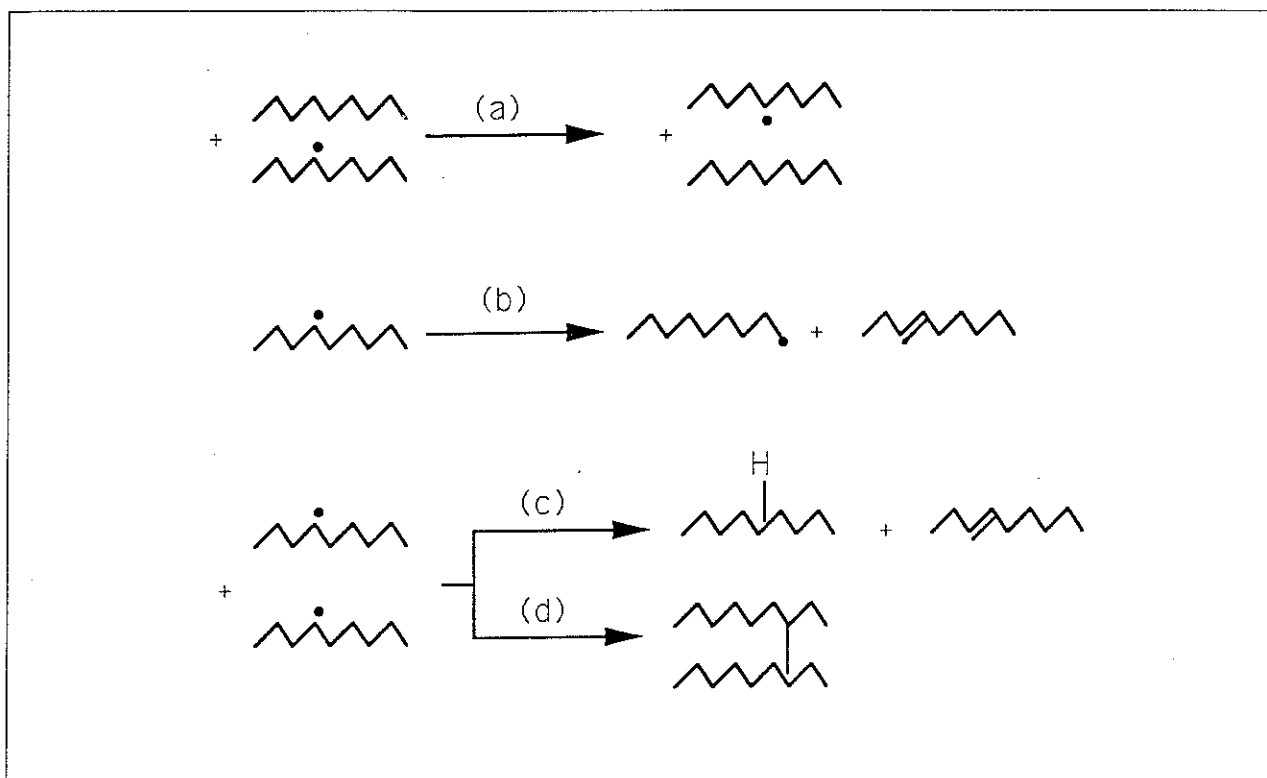


Schéma n° 1 : Dégradation radicalaire du polypropylène en l'absence d'oxygène.

Le Schéma n° 1 montre clairement que la génération de radicaux libres dans le polypropylène conduit simultanément à un mécanisme de coupure de chaîne et de réticulation. Selon les vitesses relatives des réactions (a), (b), (c), (d), le mécanisme de coupure ou de réticulation sera prédominant.

I.1.3. Réticulation

Les polymères sont classés en deux grandes familles : les polymères qui, en présence de radicaux, conduisent préférentiellement à la formation de liens de réticulation, et ceux qui, au contraire, dans des conditions identiques sont dominés par la coupure des macromolécules.

Miller et col. [2] ont montré que les polymères de structure $\text{CH}_2\text{-CR}_1\text{R}_2$ réticulent préférentiellement si les substituants R_1 et/ou R_2 sont des atomes d'hydrogène. Dans le cas contraire un mécanisme de coupure des chaînes est constaté. Ce critère structural sur les motifs élémentaires constituant les macromolécules est en faveur d'un modèle où la probabilité de rencontre et de recombinaisons de deux radicaux est fortement diminuée par des effets d'encombrement stériques. Néanmoins, aucune théorie générale microscopique ne permet de rendre compte du caractère à réticuler ou à former des coupures de chaîne. Pratiquement, comme les deux mécanismes se

produisent simultanément, on quantifie respectivement le nombre de coupures et de réticulations par des valeurs $G(S)$ et $G(X)$ qui correspondent aux nombres de coupures et de liaisons intermoléculaires produites par photolyse ou irradiation γ et rapportées à une quantité d'énergie de 100 eV.

Saïto [3, 4] parmi d'autres auteurs [5, 6, 7] a développé un modèle statistique qui relie la masse macromoléculaire en poids du polymère aux valeurs $G(S)$ et $G(X)$ par l'équation (1) :

$$\frac{1}{M_{W,D}} = \frac{1}{M_{W,0}} + \left[\frac{G(S)}{2} - 2 G(X) \right] \frac{D}{100 N_A} \quad (1)$$

où $M_{W,D}$ et $M_{W,0}$ sont respectivement les masses moléculaires en poids après irradiation. par une dose D et avant irradiation. D représente le débit de dose et N_A le nombre d'Avogadro.

De l'équation (1) il vient :

- lorsque $G(S)/G(X) > 4$ le mécanisme de coupure des chaînes est prédominant et en conséquence la masse macromoléculaire du polymère décroît.
- lorsque $G(S)/G(X) < 4$ le mécanisme de réticulation se produit préférentiellement.

Dans le cas du polypropylène, on trouve dans la littérature [8]

	G (S)	G (X)	G (S) / G (X)
PP atactique	0.24	0.27	0.9
PP isotactique	0.24	0.16	1.5

Tableau I : Valeurs des taux de coupure et de réticulation pour un film de polypropylène irradié par rayonnement γ .

Les taux de coupure donnés dans le Tableau I sont déterminés à partir d'une expérience sous irradiation γ . La valeur du rapport $G(S)/G(X) \sim 1,5 < 4$ laisse penser que le polypropylène est un polymère qui réticule spontanément en présence de radicaux, or il n'en n'est rien pour les raisons suivantes :

L'interaction de particules γ avec le polypropylène génère des "poches" de radicaux en concentration importante. Le mécanisme de réticulation y est donc privilégié par rapport au mécanisme de coupure des chaînes.

En plus, l'abstraction d'hydrogène par photons γ n'est pas du tout sélective. Les hydrogènes primaires et secondaires étant cinq fois plus nombreux que les hydrogènes tertiaires, il est permis de penser que le nombre de radicaux primaires ou secondaires sera également cinq fois plus grand. Or, ces radicaux ont des constantes de fragmentation plus faibles que celle des radicaux

tertiaires [9] et donnent lieu préférentiellement à des recombinaisons radicalaires plutôt qu'à des coupures de chaîne.

En dehors des expériences d'irradiation γ , le polypropylène est un polymère difficilement réticulable en raison du taux de fragmentation important des radicaux tertiaires [9]. C'est un fait expérimental qui est couramment observé lors de l'extrusion du polypropylène. Une forte baisse de la masse macromoléculaire est enregistrée [10].

I.1.4. Facteurs influençant le rapport $G(S) / G(X)$

D'une manière tout à fait générale, il est possible d'influencer le rapport $G(S) / G(X)$ en modifiant les constantes des vitesses des réactions (a), (b), (c), (d).

Ces constantes de vitesse sont surtout dépendantes de la structure des radicaux, des molécules environnantes ainsi que de la température [12].

Précisons que, dans le cas de réactions bimoléculaires (réactions de recombinaison et de dismutation), outre les facteurs énumérés ci-dessus, elles sont dépendantes de la probabilité de rencontre des radicaux. Aussi, il est facile de concevoir que, pour privilégier le mécanisme de réticulation, il est nécessaire :

- que les radicaux soient proches les uns des autres,
- que leur concentration soit grande.

Le nombre n de liens de réticulation peut être estimé par la mesure de la fraction de gel après traitement, extraite du film à l'aide de p-xylène bouillant [13]. Ce nombre est calculé par la formule (2) :

$$n = \frac{10^3}{2 M_n} \frac{1 - s^{0,5}}{s^{0,5} - s^{1,5}} \quad (2)$$

où :

s est la fraction de polypropylène soluble

M_n la masse macromoléculaire en nombre.

Le nombre n de liens de réticulation rapporté à une concentration en amorceur permet de définir l'efficacité de la réaction de réticulation.

A. Nature et concentration en amorceur

Le taux de gel est dépendant de la nature du promoteur de radicaux ainsi que de sa concentration. Chodak et col. [14], d'une part, et Borsig et col. [9], d'autre part, montrent qu'il est possible d'obtenir des taux de gel pouvant atteindre 80 % en décomposant thermiquement des peroxydes organiques. Des radicaux très réactifs donc moins sélectifs vis-à-vis de l'attaque des hydrogènes, favorisent la création de radicaux primaires et secondaires et conduisent à une augmentation de la réticulation :

- aux faibles concentrations en promoteur de radicaux: l'efficacité de réticulation croît légèrement avec la concentration en promoteur ;
- aux fortes concentrations de l'ordre de 0,6 mole/kg de polypropylène, l'efficacité de réticulation diminue, suggérant que des réactions parasites consomment des radicaux primaires.

Dans le cas du polyéthylène, la réticulation ne se produit qu'en présence d'un promoteur radicalaire capable de générer des macro-radicaux proches du lieu de leur décomposition [15]. Ce trait est caractéristique de radicaux très réactifs. Borsig et col. obtiennent des résultats analogues pour le polypropylène.

B. Température

En plus de la concentration et de la réactivité des radicaux, le taux de recombinaison est contrôlé par la propagation intramoléculaire et intermoléculaire du centre actif. Ces deux mécanismes de transport sont thermiquement activés. Chodak et col. [14] montrent que le taux de gel obtenu par photolyse de promoteurs radicalaires est faible pour des températures proches de la température ambiante, même lorsque la concentration en promoteur augmente. Pour des températures plus élevées, le taux de gel augmente, mais l'efficacité de réticulation diminue. Ceci tient au fait que la cinétique de la réaction de fragmentation augmente avec la température. Un comportement similaire est observé par N. Grassié [16] lors de l'étude de la photodégradation du polypropylène sous vide. Cet auteur observe que la masse macromoléculaire augmente avec la température jusqu'à environ 100°C puis diminue.

C. "Co-agents de réticulation"

Si l'utilisation de promoteurs adéquats à une température optimale permet d'obtenir des taux de gel importants, il n'en demeure pas moins qu'en raison des réactions de fragmentation, le matériau obtenu est fragile [16].

De nombreux auteurs montrent qu'il est possible d'obtenir un matériau ayant de meilleures propriétés mécaniques en utilisant des additifs appelés "co-agent de réticulation".

Parmi les additifs les plus employés, des monomères contenant des fonctions vinyliques, allyliques, acrylates et méthacrylates – ainsi que la p-benzoquinone – ont été utilisés avec des promoteurs organiques [18, 19] ou en présence de particules de haute énergie [9, 17].

L'ensemble des résultats montre qu'un monomère efficace comporte au moins deux fonctionnalités [9, 20]. En plus, Sawazaki et col. [17] remarquent que les taux de gel les plus importants sont obtenus avec les fonctionnalités chimiques les plus réactives.

Dans le cas de la fonction acrylate, le taux de gel obtenu avec un monomère trifonctionnel est 50 % supérieur à celui obtenu avec un monomère difonctionnel. Parmi tous les additifs utilisés par les auteurs, les meilleurs résultats sont obtenus avec le triacrylate de triméthylol propane. Le taux de gel atteint une valeur limite pour une concentration en cet additif de l'ordre de 3 à 4 % en

poids. Pour Berstein [20], cette concentration correspond à la quantité nécessaire pour avoir une gélification à 100 % des parties amorphes. Les résultats de Borsig [9] montrent que l'efficacité de réticulation diminue avec le degré d'avancement de la réaction de gélification. Nous pouvons penser que le ralentissement de la cinétique de réticulation, avec le degré d'avancement de la réaction, est due à l'augmentation de la densité des parties amorphes qui empêchent la diffusion des monomères.

La benzoquinone se comporte différemment. Le taux de gel passe par un maximum de 93 % pour une concentration C_0 en quinone de l'ordre de 1,5 %. Cette concentration, pour laquelle le taux de gel maximal est obtenu, est légèrement plus élevée lorsque la concentration en promoteur augmente.

Pour des concentrations en quinone supérieures à C_0 , le taux de gel diminue rapidement. Il paraît vraisemblable que, outre leur fonction de réticulation, les monomères polyfonctionnels stabilisent les macroradicaux et diminuent ainsi le taux de fragmentation [21]. L'efficacité de la benzoquinone comme co-agent de réticulation peut s'expliquer par son aptitude à stabiliser les radicaux par résonance. Nous rappelons à cet effet que la p-benzoquinone est utilisée en polymérisation radicalaire pour arrêter les réactions de propagation et fixer ainsi la longueur des chaînes macromoléculaires [22].

Lorsque la concentration en quinone augmente, la décroissance du taux de gel suggère que des réactions parasites se produisent avec des radicaux primaires, diminuant ainsi leur nombre.

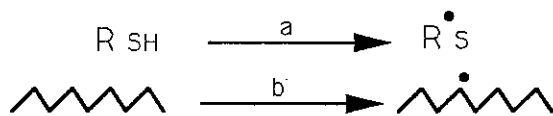
Nous retiendrons que les monomères polyfonctionnels, en présence d'une source de radicaux, améliorent l'efficacité de réticulation par stabilisation du processus de fragmentation et formation de pontages entre les macromolécules.

Influence d'un solvant

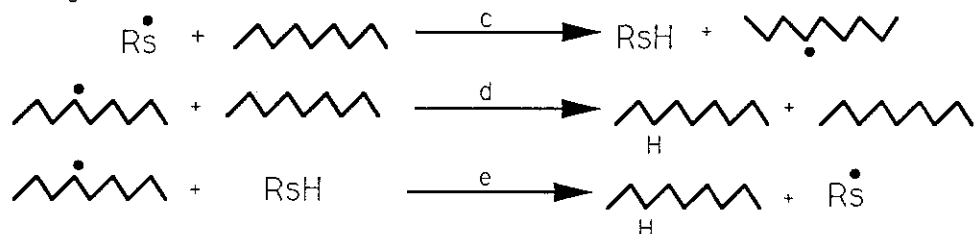
D'une manière générale, la cinétique de vieillissement d'un polymère peut être influencée par les molécules d'un solvant [1]. Outre le fait de constituer une source de radicaux primaires supplémentaires, le solvant peut également participer aux réactions de propagation et de rupture radicalaire.

Le Schéma n° 1 peut être modifié comme proposé par W. Schnabel [1] (Schéma n° 2).

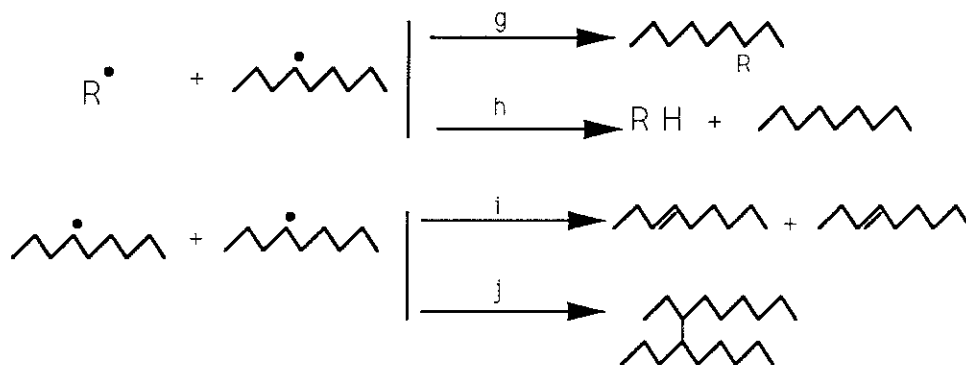
Initiation:



Propagation:



Disparition:



Scission:



Schéma n° 2 : Dégradation du polypropylène dans un solvant en l'absence d'oxygène.

Le mécanisme de coupure de chaînes peut être accéléré par le solvant si les vitesses des réactions (a) et (c) sont grandes.

En revanche, il sera freiné lorsque la réaction de transfert de radicaux du polymère vers le solvant réaction (e) sera prépondérante.

Les réactions (g) et (h) pourront inhiber la réticulation et la coupure de chaîne en fonction de la valeur des rapports des constantes de vitesse des réactions f et (g ou h), d'une part, et j et (g ou h), d'autre part.

En fonction de sa structure et de sa capacité à former des radicaux plus ou moins réactifs, le liquide se comportera comme un ralentisseur ou un accélérateur du vieillissement.

Dans le cas du polypropylène imprégné, l'imprégnant est donc un facteur d'influence du vieillissement des condensateurs. Il est donc intéressant de connaître son comportement radicalaire par rapport à celui du polypropylène.

I.2. MECANISME DE DEGRADATION EN PRESENCE D'OXYGÈNE

I.2.1. Schéma d'oxydation du polypropylène

L'étape d'amorçage de la dégradation du polypropylène en présence d'oxygène (Schéma n° 3) est identique à celle du paragraphe I.1.1.

Par contre, pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 0,15 bar, la plupart des macroradicaux vont se combiner à l'oxygène pour former des radicaux peroxy selon la réaction (1) du Schéma 3-a [23]. Les radicaux peroxy formés conduisent à la formation d'hydroperoxyde par abstraction d'un hydrogène tertiaire :

- à une chaîne voisine selon la réaction 2. Cette étape est appelée réaction de propagation intermoléculaire ;
- le long de la même chaîne macromoléculaire selon la réaction 3. Cette étape est appelée réaction de propagation intramoléculaire.

Dans leur monographie sur les mécanismes d'oxydation du polypropylène, Carlson et Wiles concluent qu'en début d'oxydation, la propagation intramoléculaire est prédominante et qu'en moyenne dix fonctions hydroperoxydes sont formées en position adjacente avant qu'un transfert intermoléculaire se produise.

Les radicaux peroxy disparaissent par les réactions (4) et (5).

La réaction (4) donne un produit non radicalaire (peroxyde). Néanmoins, la fragilité de la liaison O - O en fait un site potentiel d'amorçage de nouvelles chaînes radicalaires.

La réaction (5), quant à elle, conduit à la formation de macroradicaux alkoxys.

Les macroradicaux alkoxys formés à partir de la réaction (5) ou par décomposition :

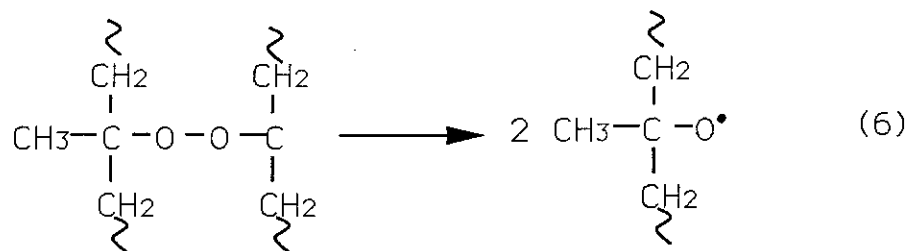
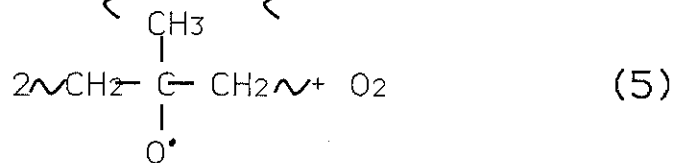
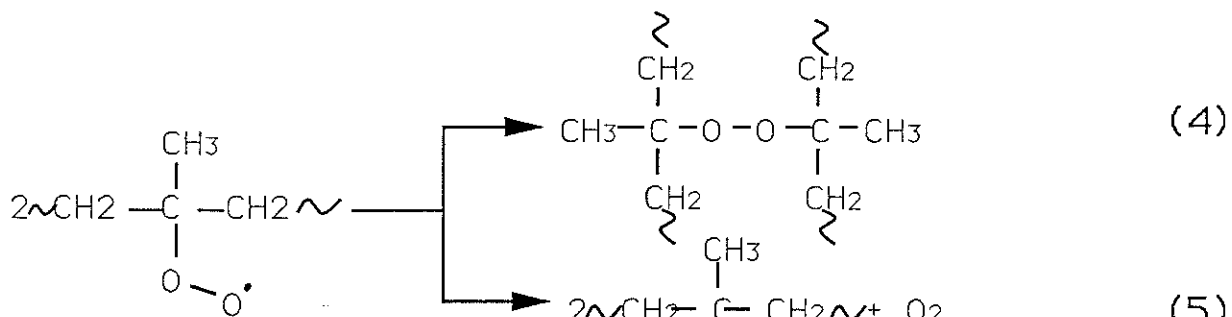
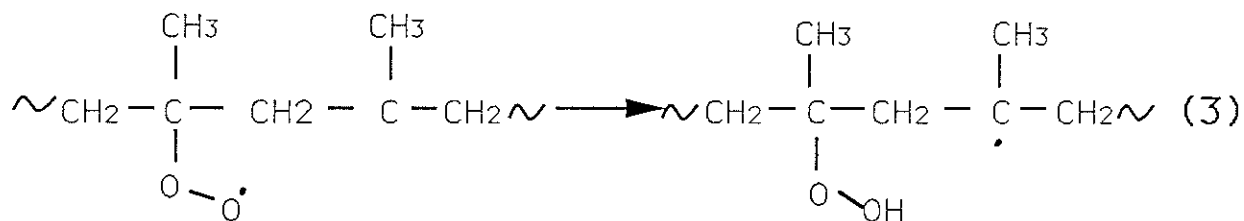
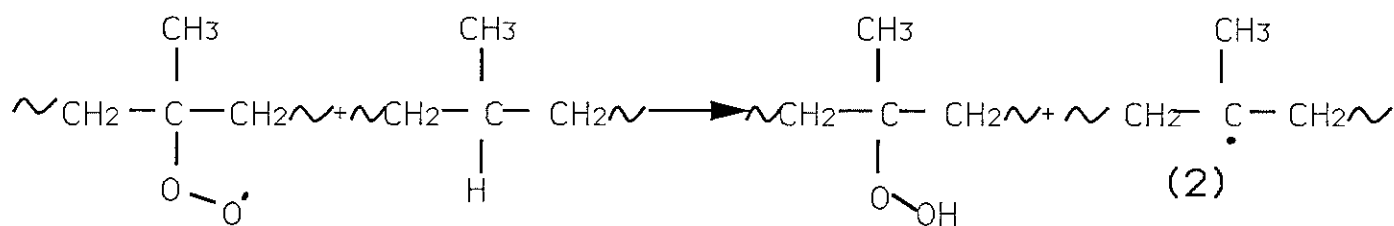
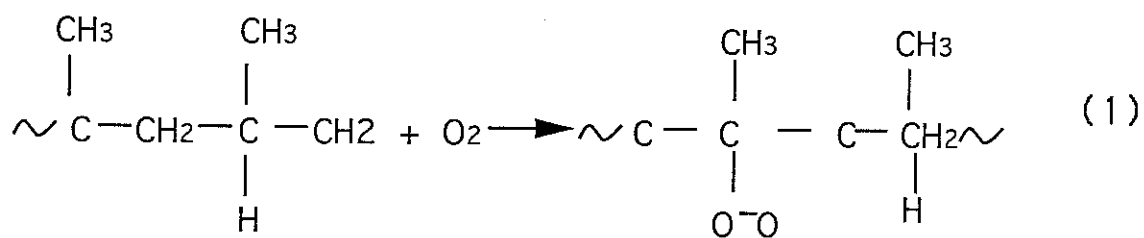
- des peroxydes réaction (6),
- des hydroperoxydes selon un mécanisme unimoléculaire réaction (7) (Schéma 3-c) ou bimoléculaire réaction (8),

évoluent selon deux réactions (9) et (10) en compétition. La réaction (9), réaction de fragmentation, conduit à :

- la diminution de la longueur des chaînes macromoléculaires,
- la formation de cétones,
- la formation de groupement $\text{RCH}_2^\bullet$ et $\text{CH}_3^\bullet$ qui peuvent amorcer à nouveau une chaîne de dégradation.

Schéma n° 3-a

Propagation:



La réaction (10), réaction de propagation, conduit à la formation d'alcool.

Decker et Mayo estiment – à partir de leur travail sur la dégradation du polypropylène sous irradiation γ à 20°C – que le rapport des constantes de vitesse k_9/k_{10} est voisin de 2.

Enfin, les radicaux peroxy peuvent également disparaître selon une réaction de rupture croisée (11) pour donner des produits non radicalaires (alcool, cétone, oxygène).

Les produits d'oxydation formés peuvent encore évoluer vers des formes chimiquement plus stables :

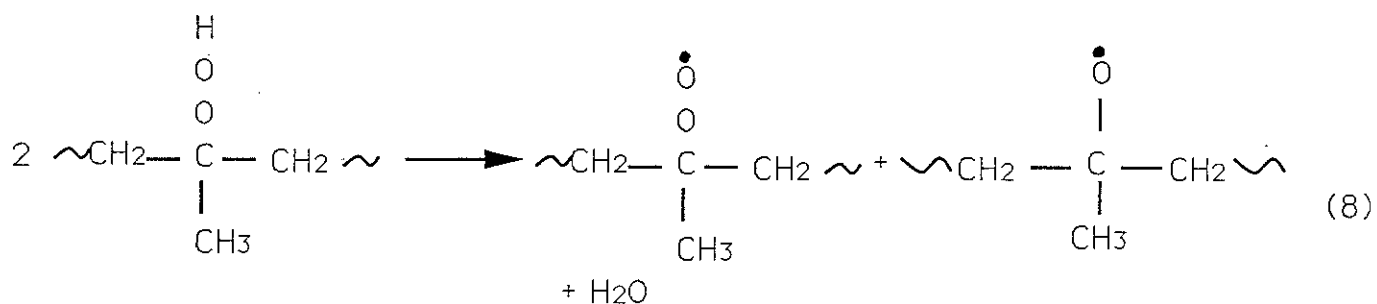
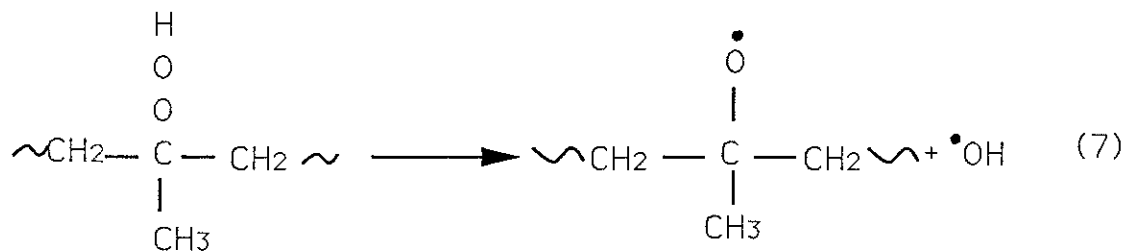
- par des réactions de réarrangement (12) ou/et (13) (Schéma 3-c) pour former des liaisons éthyléniques ou éthyléniques conjuguées ;
- par réactions avec des radicaux selon les réactions (14) et (15) pour former des γ lactones et des acides.

En présence d'oxygène, les réactions conduisent à l'apparition :

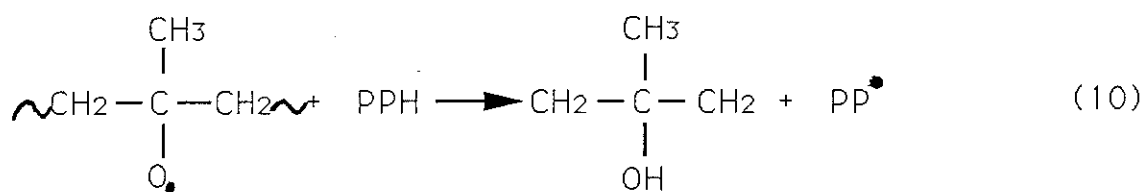
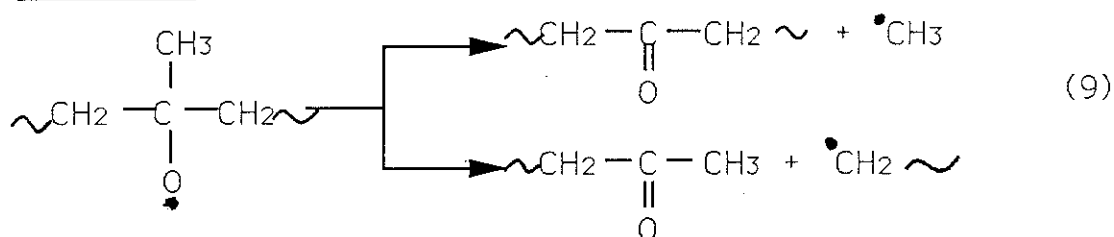
- de produits d'oxydation : des cétones, des aldehydes, des alcools, des esters, des γ lactones, des acides, ...
- des liaisons insaturées : des alcènes à double liaisons simples ou conjuguées,
- de liaisons de réticulation fragiles (O - O) en remplacement des liaisons C-C obtenues en absence d'oxygène.

Nous allons montrer, dans le paragraphe suivant, que la présence d'oxygène augmente la cinétique de dégradation et la rend, dans certains cas, très hétérogène.

Schéma n° 3-b



Scission B



Rupture croisée.

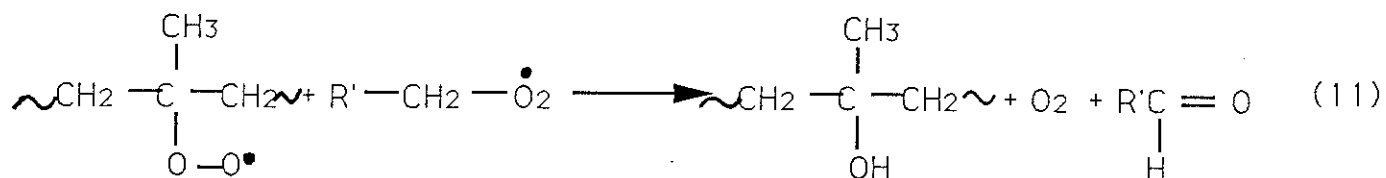
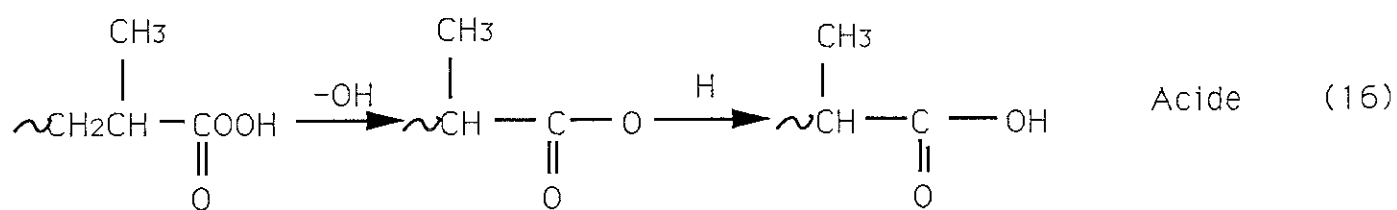
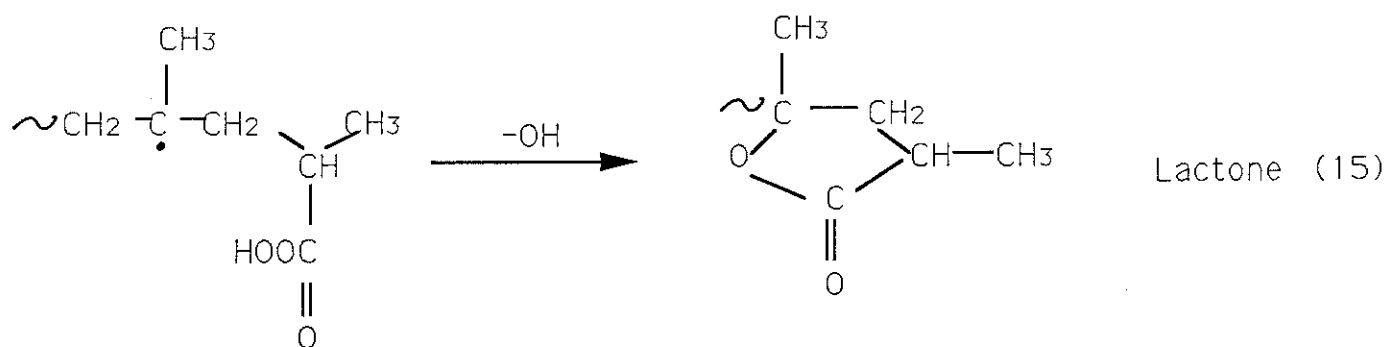
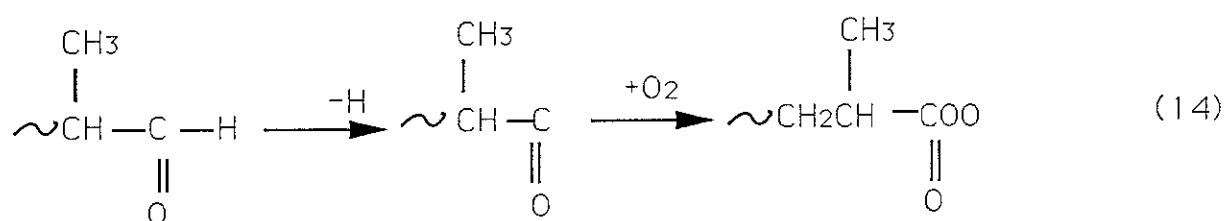
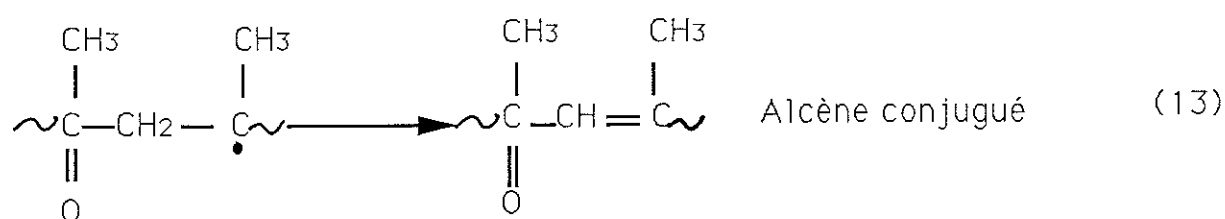


Schéma n° 3-c

Réactions de réarrangement.

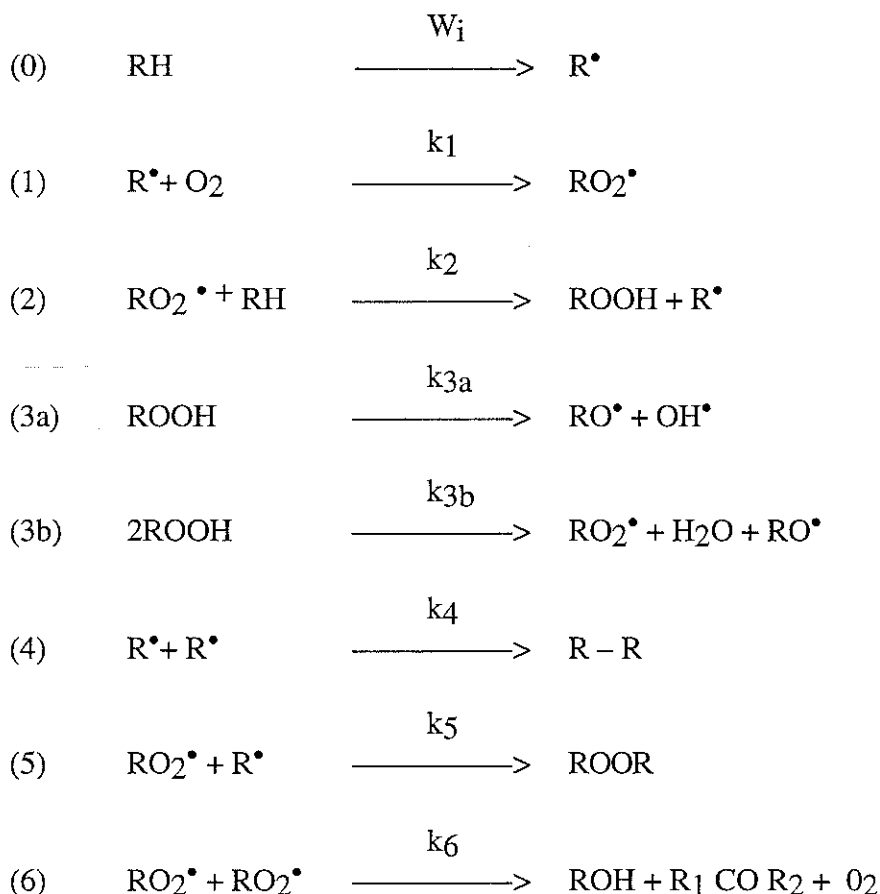


I.2.2. Comportement cinétique

Sur le plan cinétique, l'oxydation d'un polymère (mais ceci reste vrai pour un liquide) est caractérisée par :

- une cinétique initiale très lente pendant une durée t_i appelée phase d'induction ;
- un régime autoaccélééré après un temps t_i ,
- une dépendance de la cinétique d'oxydation avec la concentration en oxygène. Aux faibles pressions en oxygène, la cinétique d'oxydation croît linéairement avec la concentration en oxygène pour devenir constante pour une certaine pression ;
- l'augmentation de la phase d'induction et la diminution de la cinétique d'oxydation par l'emploi de molécules communément appelées antioxydant.

Pour une plus grande facilité d'analyse, le schéma d'oxydation présenté dans le paragraphe précédent est schématisé comme ci-dessous :



A. Phase d'induction

Les radicaux alkyls générés à la vitesse W_i (réaction (o)), réagissent rapidement avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxy (réaction (1)) qui, par abstraction d'un hydrogène au milieu environnant, conduisent à la formation d'hydroperoxydes (réaction (2)). Nous remarquons que la décomposition d'hydroperoxydes, soit par une réaction unimoléculaire 3a, ou bimoléculaire 3b, conduit à la génération de 2 radicaux qui donnent naissance à une nouvelle chaîne d'oxydation (réaction 1-3). L'ensemble des deux séquences conduit à une multiplication du nombre de radicaux. Lorsque la concentration en hydroperoxyde est telle que la concentration en radicaux provenant de la décomposition des hydroperoxydes est de l'ordre de grandeur de W_i , la réaction devient autoaccélérée. L'oxydation est en phase autocatalytique et cesse de dépendre du taux d'amorçage des chaînes W_i .

La décomposition des hydroperoxydes est reconnue comme le mécanisme responsable de l'accélération de l'oxydation.

B. Influence de la pression partielle en O_2

Les concentrations en centres actifs $R^\bullet$, $RO_2^\bullet$, $ROOH$ sont données par le système différentiel I :

$$I \quad \left| \begin{array}{l} \frac{d[R^\bullet]}{dt} = W_i - k_1 [O_2] [R^\bullet] + k_2 [RH] [RO_2^\bullet] - k_4 [R^\bullet]^2 - k_5 [RO_2^\bullet] [R^\bullet] \\ \frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} = k_1 [O_2] [R^\bullet] - k_2 [RH] [RO_2^\bullet] - k_6 [RO_2^\bullet]^2 - k_5 [RO_2^\bullet] [R^\bullet] \\ \frac{d[ROOH]}{dt} = -k_{3a} [ROOH] - k_{3b} [ROOH]^2 + k_2 [RO_2^\bullet] [RH] \end{array} \right.$$

En appliquant les conditions de l'état quasi-stationnaire de Semenov, le système différentiel I se ramène à la résolution d'équations algébriques :

$$\left| \begin{array}{l} \frac{d[R^\bullet]}{dt} = 0 \\ \frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} = 0 \\ \frac{d[ROOH]}{dt} = K_2 [RO_2^\bullet] [RH] - K_{3a} [ROOH] - K_{3b} [ROOH]^2 \end{array} \right.$$

En fonction de la concentration en oxygène, deux cas limites peuvent être analysés :

- Lorsque la concentration en oxygène est faible, l'ensemble de la cinétique est contrôlée par la réaction (1). Lorsque $[R^\bullet] \gg [RO_2^\bullet]$, le mécanisme de rupture des chaînes est contrôlé par la réaction (4). La résolution nous permet d'exprimer le taux d'oxydation du milieu :

$$W_{ox} = \frac{d}{dt} [RH] = k_1 [O_2] \sqrt{\frac{W_i}{k_4}}$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration en oxygène.

- Lorsque la concentration en oxygène est grande, la cinétique d'oxydation est contrôlée par les vitesses des réactions (2) et (6) et nous avons $[RO_2^\bullet] \gg [R^\bullet]$. La vitesse d'oxydation du milieu s'écrit :

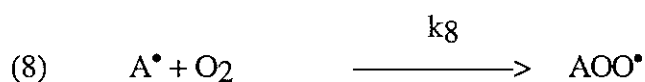
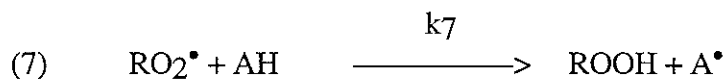
$$W_{ox} = k_2 [RH] \sqrt{\frac{W_i}{k_6}}$$

La réaction est alors d'ordre 0 par rapport à la concentration en oxygène.

C. Les antioxydants

L'inhibition des réactions d'oxydation par l'emploi de substances se fait en retardant ou en empêchant la formation d'hydroperoxyde. Ces substances sont appelées "antioxydants". Nous pouvons les classer en deux grandes familles :

- les antioxydants interrompant la chaîne radicalaire (réaction (7)) pour former des radicaux $A^\bullet$ stables. Ce type de composés sera d'autant plus efficace que la cinétique de la réaction (7) sera grande et la cinétique de la réaction (9) faible. Les antioxydants de type phénolique remplissent ces conditions.



- les antioxydants décomposant les hydroperoxydes formés par voies non radicalaires. Ces molécules réagissent avec les hydroperoxydes selon une réaction analogue à celle des thioéthers (réaction (10)) pour donner un sulfoxyde qui réagit à son tour avec une autre molécule d'hydroperoxyde pour donner une sulfone (réaction (11)). L'action des additifs décomposeurs d'hydroperoxyde est d'autant meilleure que les cinétiques des réactions sont grandes.



D. Oxydation limitée par diffusion de l'oxygène dans un polymère

Lorsque la vitesse de consommation de l'oxygène est plus grande que la vitesse de réapprovisionnement par diffusion de l'oxygène dans le volume du matériau, l'oxydation sera hétérogène. Elle sera maximale en surface et diminuera vers le centre du matériau. Dans certains cas, lorsque la cinétique de création des radicaux est importante, il peut y avoir consommation totale de l'oxygène en surface, et le cœur du matériau est préservé. Tous les modèles proposés jusqu'ici [24, 25, 26] sont fondés sur la loi de Fick et sont de la forme

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - W_{ox}$$

où c est la concentration locale et instantanée en oxygène à une profondeur x de la surface. Lorsque le flux d'oxygène qui arrive par diffusion est consommé par la réaction d'oxydation, un régime stationnaire s'établit et il existe un profil de concentration en oxygène dans le matériau.

- Dans le cas de la cinétique d'ordre 1, le profil des vitesses d'oxydation (donc des concentrations en produits d'oxydation) devrait être voisin du profil des concentrations en oxygène, soit une courbe continuellement décroissante à partir de la surface. Ce profil, montré Figure 1, est voisin d'un profil exponentiellement décroissant. L'épaisseur caractéristique de la couche oxydée est donnée par M. Le Huy [27] par la relation :

$$e \approx [D/W_{ox}]^{1/2}$$

La couche sera d'autant plus mince que la vitesse de la réaction sera élevée. Nous avons vu précédemment que la vitesse d'oxydation, pour une cinétique d'ordre 1, est

proportionnelle à : $[W_i/k_4]^{1/2}$

En conséquence, l'épaisseur de la couche d'oxydation évoluera comme $W_i^{-1/4}$

- Dans le cas d'une cinétique d'ordre 0, la vitesse d'oxydation est indépendante de la concentration locale en oxygène. Le profil d'oxydation, montré Figure 2, comporte alors un palier horizontal jusqu'à la profondeur x_0 où la concentration locale en oxygène est telle que la cinétique d'oxydation devient une cinétique d'ordre 1. A partir de la profondeur x_0 , la concentration en produits d'oxydation décroît comme dans le cas précédent.

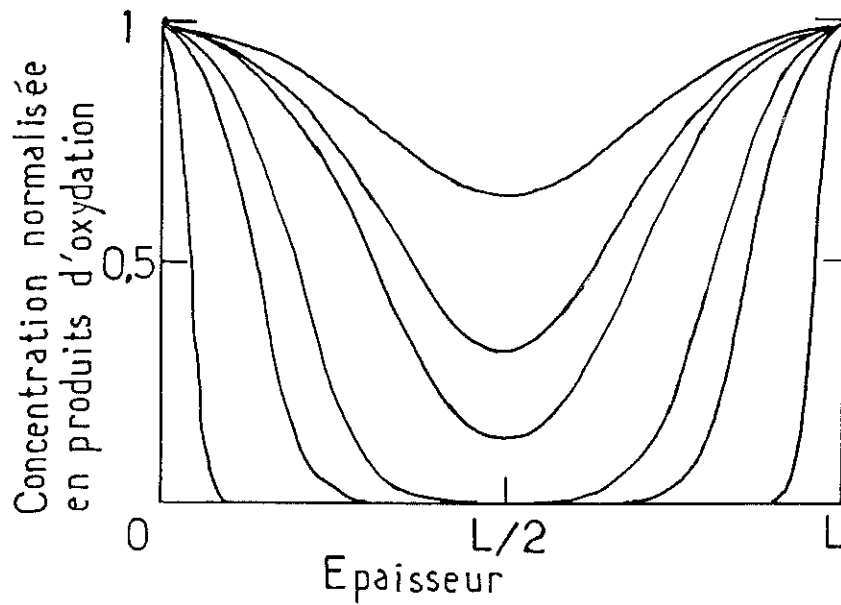


Fig 1 : Profil d'oxydation pour une réaction contrôlée par la réaction (1)

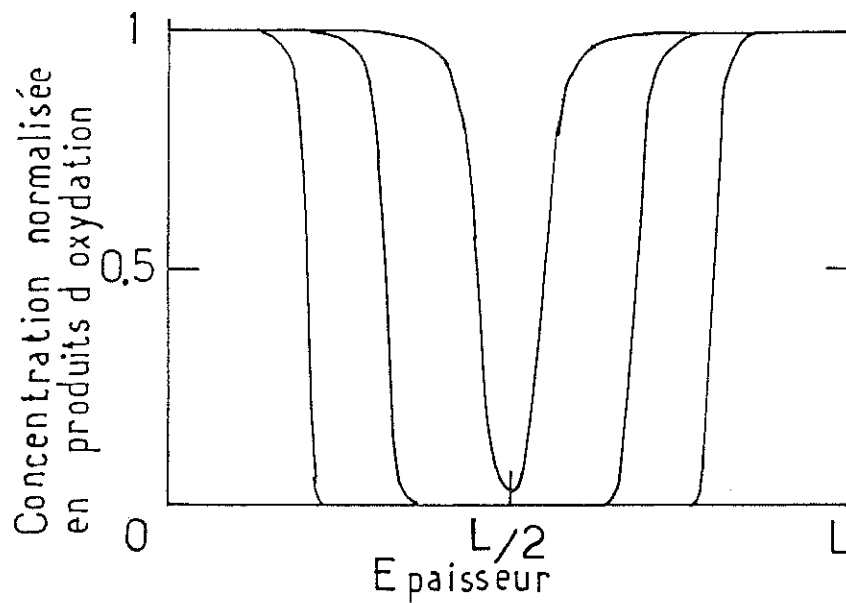


Fig 2 : Profil d'oxydation pour une réaction contrôlée par la réaction 2. Les différentes courbes correspondent à des paramètres cinétiques différents (voir Cunliffe and Davis [25])

CONCLUSION

En l'absence d'oxygène et en présence de radicaux, le polypropylène est le siège de réactions :

- de réticulation qui conduisent à la formation de liens intermoléculaires,
- de dismutation radicalaire qui conduisent à la formation de liaisons insaturées et à la diminution de la masse macromoléculaire.

Le mécanisme de réticulation peut être favorisé par l'emploi de co-agents de réticulation et le choix de conditions expérimentales adéquates.

Par contre en présence d'oxygène, la dégradation du polypropylène est dominée par un mécanisme de scission de chaînes. Elle est caractérisée par :

- la diminution de masse macromoléculaire,
- l'apparition de fonctions oxygénées,
- une cinétique autocatalysée par la décomposition des hydroperoxydes, après une phase d'induction très lente qui correspond à leur accumulation,
- une oxydation hétérogène qui se produit préférentiellement en surface et dont la profondeur dans le volume du matériau est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'oxygène et la vitesse d'initiation des radicaux. La cinétique de cette réaction peut être considérablement ralentie par l'emploi d'antioxydant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. Schnabel, J. Kiwi.
Chap. 5, p. 203, Aspects of degradation and stabilization of polymers,
Elsevier 1978, Ed. H.H. Jellinek.
- [2] A.A. Miller, E.J. Lawton, J.S. Balwit.
J. Polymer Science, 14, p. 503 (1954).
- [3] M. Dole (Ed.).
The Radiation Chemistry of Macromolecules, Acad. Press, New-York, 1972.
- [4] O. Saito, H.J. Kang, M. Dole.
J. Chem. Phys., 46, p. 3607 (1967).
- [5] M. Inokuti.
J. Chem. Phys., 38, p. 1174 (1963).
- [6] M. Inokuti and M. Dole.
J. Polymer Science, Part A1, p. 3289 (1963).
- [7] A.M. Kotliar and S. Podgor.
J. Polymer Science, 55, p. 423 (1961).
- [8] W. Schnabel, J. Kiwi.
Chap. 5, p. 159, Aspects of degradation and stabilization of polymers,
Elsevier 1978, Ed. H.H. Jellinek.
- [9] E. Borsig, A. Fiedlerovci, M. Lazar.
J. Macromol. Sc. Chem., A16 (2), pp. 513-528 (1981).
- [10] M. Lambla, communication verbale.
- [11] A. Charlesby.
Proc. R. Soc., London, 222, p. 542 (1954).
- [12] A. Charlesby.
J. Polymer Science, II, p. 513 (1953).
- [13] S.H. Pinner.
Proc. R. Soc., London, A249, p. 367 (1959).
- [14] I. Chodak and E. Zimanoyova.

- Eur. Polym. J., Vol. 20, N° 1, pp. 81-84 (1984).
- [15] A. Charlesby.
Int. J. Radiat. Phys. Chem., 4, p. 107 (1972).
- [16] N. Grassie.
Eur. Polym. J., 11, p. 809 (1975).
- [17] T. Sawasaki, A. Nojiri.
Radiat. Phys. Chem., Vol. 31, N° 4-6, pp. 877-886 (1988).
- [18] Us Pat, 3, 294, 869 (A.E. Robinson).
- [19] I. Chodak.
Argew. Makromol. Chem., 69, p. 107 (1978).
- [20] G. Odian and B.S. Berstein.
Journal of Polymer Sc., Part A, Vol. 2, pp. 2835-2848 (1964).
- [21] I. Chodak, M. Lazar.
J. Appl. Polymer Sc., Vol. 32, p. 5431-5437 (1986).
- [22] N. Billingham, A.D. Jenkins.
The Principles and Methods of Polymer Preparation, p. 2, in "Polymer Science", Jenkins Ed., North Holland Publishing Company, Amsterdam, London (1972), p. 30.
- [23] D.J. Carlson, D.M. Wiles.
J. Macromol. Sc. Rev., Macromol. Chem., C14 (1), p. 65-106 (1976).
- [24] C. Decker, F.R. Mayo.
J. Polym. Sc., Polym. Chem., Ed. 11, p. 2847 (1973).
- [25] A.V. Cunliffe, A. Davis.
Polymer Degradation and Stability, 4, p. 17 (1982).
- [26] S.P. Fairgrave, J.R. MacCallum.
Polymer Degradation and Stability, 11, p. 251 (1985).
- [27] G. Papet, L. Audorin Jirackova, J. Verdu.
J. Radiation Phys. Chem., 33, p. 329 (1989).
- [28] H.M. Le Huy, V. Bellenger, M. Paris, J. Verdu.
Polymer Degradation and Stability, 35, p. 171-179 (1992).

Chapitre II

VIEILLISSEMENT DES CONDENSATEURS EN ATMOSPHERE D'OXYGENE

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats du vieillissement de condensateurs en atmosphère d'oxygène.

Dans un premier paragraphe, nous présentons le protocole et les techniques expérimentales que nous avons utilisées. Afin de ne pas alourdir le texte, tous les renseignements qui n'étaient pas indispensables à la bonne compréhension de la suite sont exposés en annexe I, II, III.

Dans un deuxième paragraphe, nous rapportons nos résultats sur le vieillissement des condensateurs en atmosphère d'oxygène, augmentés des observations de Sébillotte.

Dans les deux paragraphes suivants, nous décrivons successivement l'influence de différents paramètres sur la durée de vie des condensateurs. Nous montrons principalement que le claquage du condensateur est consécutif à l'abaissement de la tension de claquage du film par un mécanisme radicalaire.

II. 1 PARTIE EXPERIMENTALE

Les vieillissements ont été conduits sur des modèles de condensateurs :

- identiques à ceux de E. Sébillotte, lorsque la pression partielle d'oxygène ne dépassait pas 1,5 bar,
- conçus au laboratoire pour résister à l'application d'une pression d'oxygène allant jusqu'à 40 bars lorsque l'on avait besoin d'appliquer une pression supérieure à 1,5 bar.

Les dessins de ces cellules, ainsi que le protocole de réalisation des condensateurs, sont donnés en annexe I.

La configuration d'un condensateur est décrite sur le Schéma n° 4.

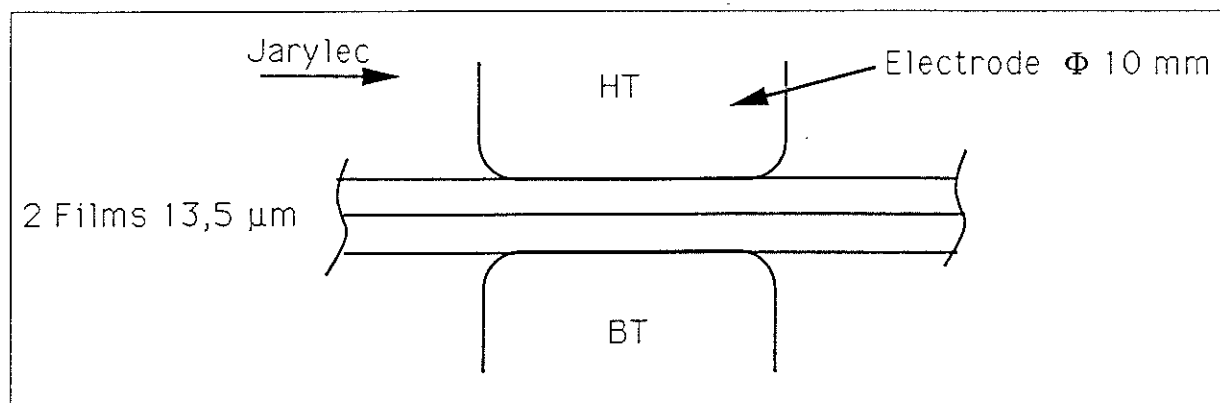


Schéma n° 4 : Configuration d'un modèle de condensateur.

Afin d'augmenter le seuil d'apparition des décharges du condensateur, l'ensemble est baigné par un liquide aromatique, principalement constitué de mono et dibenzyltoluène (M/DBT) dont le nom commercial est Jarylec C100.

Les caractéristiques du film et du liquide sont données en annexe II.

Les vieillissements sont effectués à 80°C dans une enceinte qui permet de faire varier la pression partielle d'oxygène entre 0 et 40 bars, sous un champ électrique alternatif dont la valeur efficace peut varier entre 0 et 250 V/μm. Divers additifs sont ajoutés à l'imprégnant : CCl₄, Ionol, triméthylolpropanetriacrylate.

La rigidité diélectrique à 20°C des films provenant de condensateurs vieillis est mesurée en différents endroits en appliquant une rampe de tension continue, de polarité négative et de vitesse de montée de 500 V/s entre une bille en acier inoxydable de 2 mm de diamètre et un plan. (Le schéma de la cellule est donné en annexe III). Pendant la mesure, l'ensemble est immergé dans du M/DBT. Les valeurs obtenues sont traitées statistiquement en utilisant la loi de probabilité de Weibull que nous détaillons en annexe III. La représentation de la probabilité cumulée de claquage, pour chaque valeur de la tension, permet de mettre en relief les tensions de claquage les plus faibles. En revanche, la moyenne arithmétique m , l'écart type σ et le coefficient de variation $CV \% = \frac{m}{\sigma}$ caractérisent mieux l'ensemble des tensions de claquage que la valeur de la tension de

claquage la plus probable donnée par la loi de Weibull.

La valeur de la tension de claquage d'un film neuf, mesurée dans les conditions décrites ci-dessus, est de 8700 ± 700 V et n'est pas influencée par la présence d'époxyde, de triméthylolpropane triacrylate, de Ionol ou encore de tétrachlorure de carbone.

II. 2 DESCRIPTION DU PHENOMENE DE VIEILLISSEMENT EN ATMOSPHERE D'OXYGENE PO₂ = 1,5 bar

II.2.1. Accélération du vieillissement

Lorsqu'un condensateur est vieilli dans une atmosphère d'oxygène sous une pression de 1,5 bar à une température de 80°C et avec un gradient de 135 V/μm, sa durée de vie est diminuée par un facteur supérieur à 75 [1].

Ce comportement en atmosphère d'oxygène bien reproductible est caractérisé par la distribution de durée de vie, Figure 3. La durée de vie moyenne est de 24 heures.

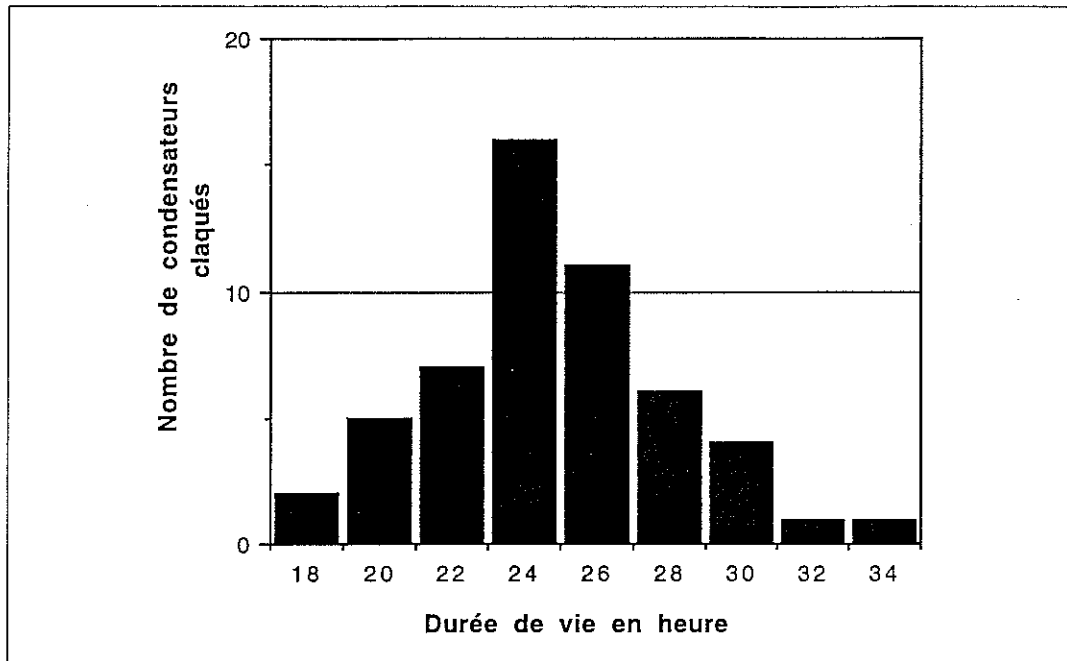


Figure 3 : Courbe de distribution des durées de vie.

Les condensateurs claquent dans la zone sous champ électrique dans une couronne concentrique située à la périphérie de l'électrode. La distance des lieux de claquage, mesurée à partir du bord de l'électrode, est présentée sur la Figure 4.

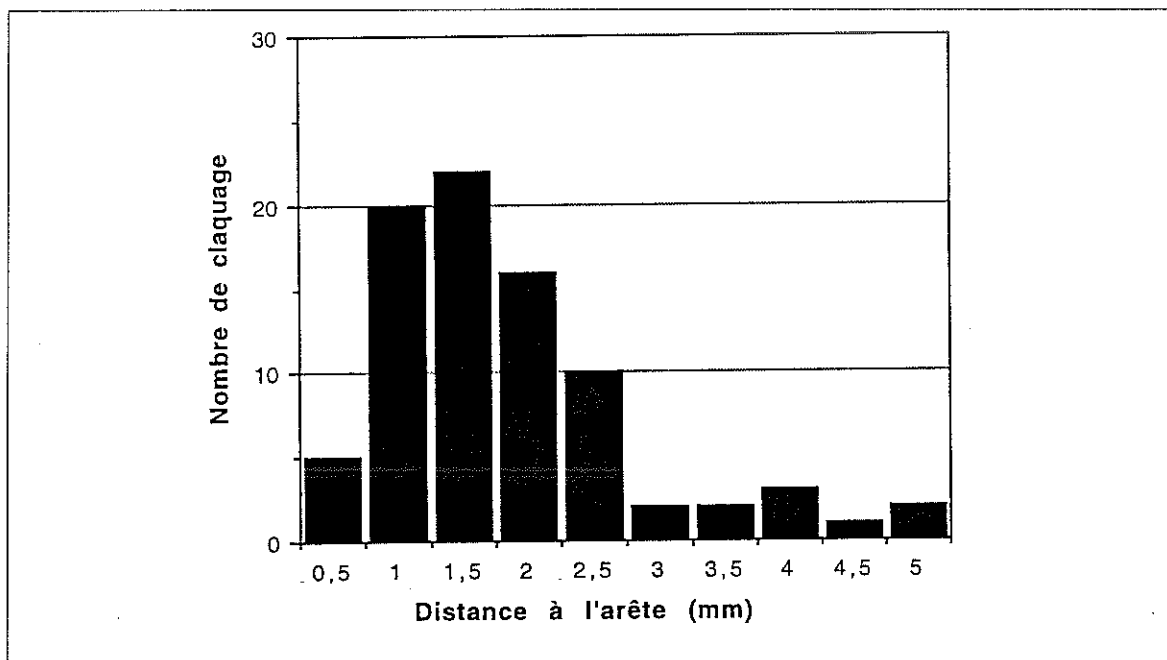


Figure 4 : Distribution des lieux de claquage de condensateurs vieillis sous 135 V/ μm à 80°C en atmosphère d'oxygène.

Nous notons que la distance moyenne des trous de claquage, par rapport au bord de l'électrode, est d'environ 1 mm. Cette observation permet, a priori, d'écarter un claquage du condensateur consécutif à un renforcement de champ sur l'arête de l'électrode.

La diminution de la durée de vie du condensateur s'accompagne de l'apparition de points à faible tension de claquage dans le film de polypropylène. Nous montrons, Figure 5 la probabilité cumulée d'avoir un claquage à la tension V pour la zone hors champ électrique et la zone sous champ électrique.

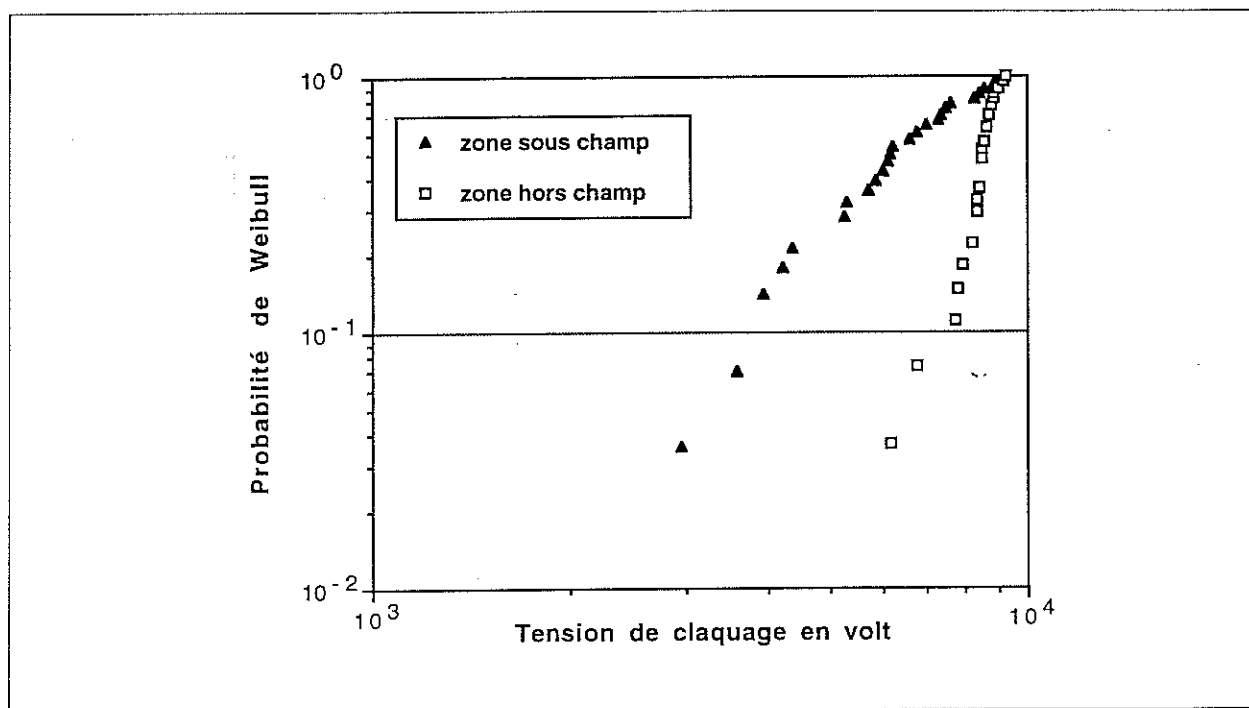


Figure 5 : Probabilités cumulées de claquage dans la zone sous champ et hors champ électrique pour un film de polypropylène vieilli sous $135 \text{ V}/\mu\text{m}$ à 80°C en atmosphère d'oxygène.

Nous remarquons que certains points de la zone sous champ électrique ont une tension de claquage inférieure à 3 000 V, alors que les valeurs les plus faibles pour un film neuf sont de l'ordre de 8 000 V. Lorsque nous repérons ces points à faible valeur de tension de claquage, nous remarquons que :

- ces points sont localisés dans une couronne concentrique identique à celle où se produit le claquage du condensateur. Dans cette couronne, l'abaissement moyen de tension de claquage, représenté Figure 5, est de 35 % ;
- le claquage ne se produit pas sous le point d'appui de la bille (Photo 2), contrairement à ce qui est observé pour les trous de claquage dans la zone hors champ ;
- les trous de claquage sont plus gros que ceux de la zone hors champ et présentent un aspect charbonné (Photo 1).



Photo 1 : Film de polypropylène vieilli sous $135 \text{ V}/\mu\text{m}$, à 80°C en atmosphère d'oxygène . La zone sous champ électrique est délimité par les pointillés blancs. Nous remarquons la localisation des points à faible tension de claquage dans la couronne de la zone sous champ, dont l'aspect charbonné les distingue nettement des points de la zone centrale.



Photo 2 : Détail de la photo 1. Le point d'appui de la bille est indiqué par une flèche noire. Nous remarquons que dans la couronne (au bas de la photo) les claquages ne se produisent pas sous le point d'appui de la bille, contrairement au claquage dans la zone centrale.

E. Sébillotte relie la localisation de ces points faibles à la présence d'une couche de liquide surabondante due à la convexité de l'électrode (voir Schéma 5). L'observation de phénomènes lumineux dans cette couche de liquide le conduit à penser que l'épaisseur de liquide doit dépasser une certaine valeur pour qu'un vieillissement du film ait lieu. Il en déduit que l'épaisseur de liquide au centre de la zone sous champ (de l'ordre de grandeur de la rugosité de surface, soit $0,5 \mu\text{m}$) est trop faible pour qu'un vieillissement se produise.

Il émet également l'hypothèse que le vieillissement sous champ puisse être contrôlé par diffusion de l'oxygène à partir du liquide environnant. Nous testons cette supposition dans le paragraphe suivant.

II.2.2. Contrôle du vieillissement sous champ électrique par un mécanisme diffusionnel

Nous voulons montrer qu'une couche de liquide d'une épaisseur comparable à celle existant dans la couronne périphérique de l'électrode, mais placée dans la zone centrale ne provoque pas de vieillissement notable.

Le configuration expérimentale adoptée est montrée sur le Schéma 6. Elle permet, à l'aide d'une feuille de polypropylène lisse de $4 \mu\text{m}$ d'épaisseur et percée d'un trou de 7 mm de diamètre, de simuler une cavité de liquide au centre de la zone sous champ.

Les condensateurs sont vieillis sous une tension de $4700 V_{\text{eff}}$ afin de conserver un champ moyen de $135 V/\mu\text{m}$.

Les probabilités cumulées de Weibull dans la couronne, dans la zone centrale, ainsi que dans la zone hors champ, sont présentées sur la Figure 6.

Les tensions moyennes de claquage et leur coefficient de variation (exprimé en %) dans chacune de ces zones, sont également données dans le Tableau II. Ces résultats représentent les moyennes de 260 points de claquage obtenus avec des feuilles de polypropylène provenant de cinq condensateurs.

	Zone centrale	Zone couronne	Zone hors champ
Tension de claquage moyenne en volt	7 700	6 200	8 100
<i>Coefficient de variation en %</i>	<i>12 %</i>	<i>30 %</i>	<i>9 %</i>

Tableau II : Influence d'une cavité de liquide sur les tensions de claquage moyennes dans les zones : centrale, couronne, hors champ.

Nous remarquons que la tension de claquage dans la zone centrale est très légèrement abaissée par rapport à celle de la zone hors champ, mais sans comparaison avec l'abaissement obtenu dans la couronne.

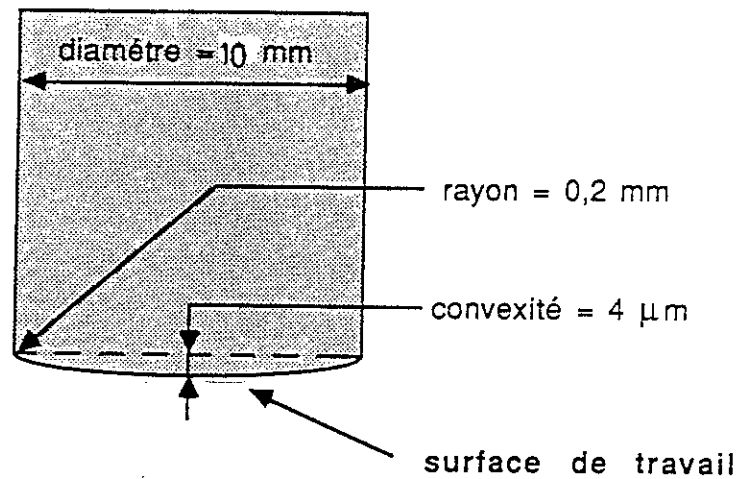


Schéma 5: Convexité des électrodes

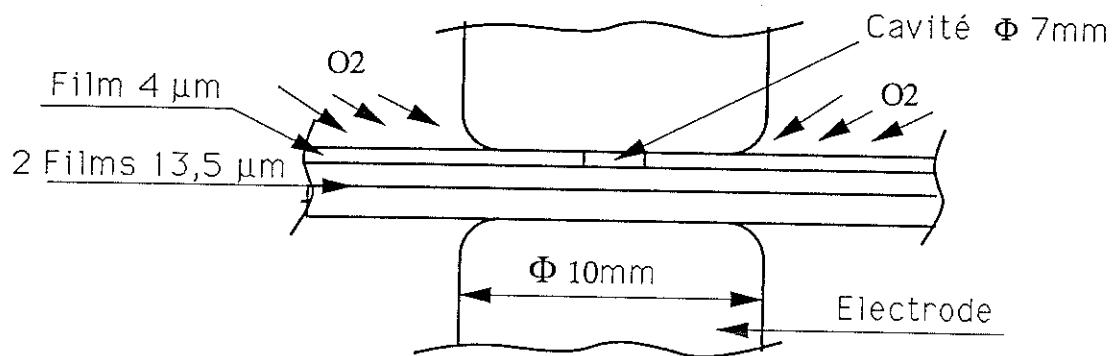


Schéma 6: Configuration expérimentale pour mettre en évidence les effets de la diffusion et des épaisseurs de liquide.

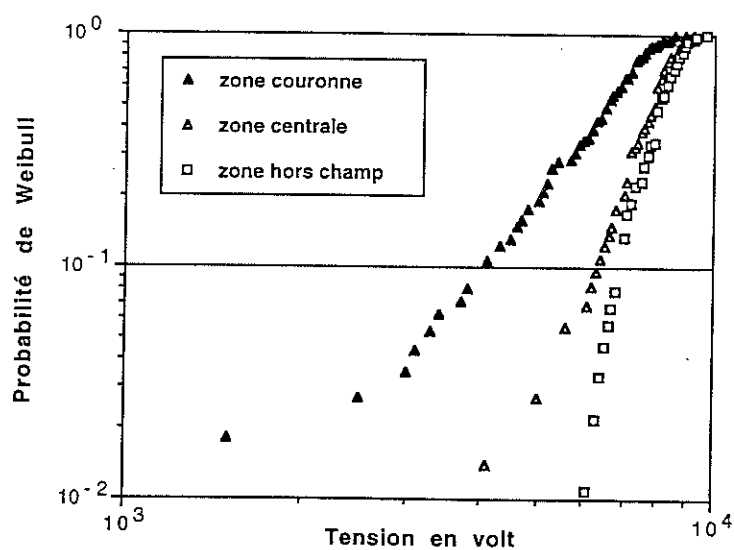


Fig 6 : Probabilité de Weibull d'un film vieilli sous 135 V/µm à 80° C, en atmosphère d'oxygène et en présence d'une cavité de liquide de 4 µm d'épaisseur au centre de la zone sous champ.

Les points faibles que nous observons sont situés en bordure de cavité. Ils peuvent être attribués :

- au renforcement de la conduction par les parois de la cale. Cet effet est connu pour augmenter la dégradation des films [2] ;
- à un mauvais positionnement de la cale par rapport au centre de l'électrode.

Nous concluons que la localisation du vieillissement des films dans la couronne n'est pas due à l'épaisseur de la couche de liquide, mais trouve son origine dans un mécanisme de dégradation contrôlé par la diffusion. Nous pouvons penser que de l'oxygène est nécessaire pour que la dégradation se produise et que sa consommation dans la couronne empêche la dégradation dans la zone centrale. Si cette hypothèse est valable, l'augmentation de la pression d'oxygène devrait augmenter la surface de la zone dégradée. Nous examinerons cette idée ultérieurement.

Notons également, dans cette expérience, que nous n'avons pas observé de différence entre les deux films de polypropylène. Or, l'un est "protégé" du contact direct avec l'électrode par le film de 4 μm . Cette observation nous permet de penser que si le mécanisme est amorcé aux électrodes, la dégradation se propage au travers du film de 4 μm . La transformation du film est donc une transformation en volume.

II.3. FACTEURS DIMINUANT LA DUREE DE VIE DU CONDENSATEUR

II.3.1. Le champ électrique

Les condensateurs ont vieilli en atmosphère d'oxygène à $\text{PO}_2 = 1,5$ bar à une température de 80°C.

Nous avons fait varier le champ électrique entre 66 V/ μm et 200 V/ μm .

Les résultats des durées de vie moyenne sont rapportés dans le tableau III. Sur la Figure 7, nous représentons la durée de vie en fonction du champ.

Tension de vieillissement en kV	2	3,6	4,1	5	6
Gradient de vieillissement en Volt/ μm	67	120	135	170	200
Durée de vie (<i>en heure</i>)	3084 3087	124 80 53 ; 73	24	12 ; 12 12 11 ; 15	0,2 ; 0,3 0,4 ; 0,4 0,6
Durée de vie moyenne (<i>en heure</i>)	3100	85	25	12	0,3

Tableau III : Influence du champ électrique de vieillissement sur la durée de vie.

Nous remarquons que la durée de vie des condensateurs diminue avec le champ selon une loi de puissance. Ce résultat est couramment observé pour le matériel électrique (voir avant propos). Au-delà de 4 kV_{eff}, l'accélération du vieillissement avec la tension est beaucoup plus faible qu'entre 2 kV_{eff} et 4 kV_{eff}.

N.B. — Les résultats de durée de vie donnés dans le tableau pour 6 kV_{eff} ne peuvent pas être comparés à ceux obtenus pour des tensions inférieures, comme nous le montrons ci-après.

Si la durée de vie du condensateur est fortement dépendante du champ de vieillissement entre 66 V/μm et 200 V/μm, en revanche, nous remarquons dans le Tableau IV une influence moins marquée de ce champ sur les abaisséments de la tension de claquage.

Tension de vieillissement en kV	2	3,6	4,1	5	6
Gradient de vieillissement en volt/μm	67	120	135	170	200
Tension de claquage en volt dans la couronne CV %	7000 20 %	6800 20 %	6100 24 %	6400 30 %	8300 7 %
Tension de claquage en volt dans la zone centrale CV %	—	8000 10 %	8200 12 %	8000 12 %	8600 7 %
Tension de claquage en volt dans la zone hors champ CV %	8800 10 %	8200 10 %	8300 10 %	8400 10 %	8500 7 %

Tableau IV : Influence du champ électrique de vieillissement sur les valeurs moyennes de tension de claquage dans les zones : centrale, couronne, hors champ.

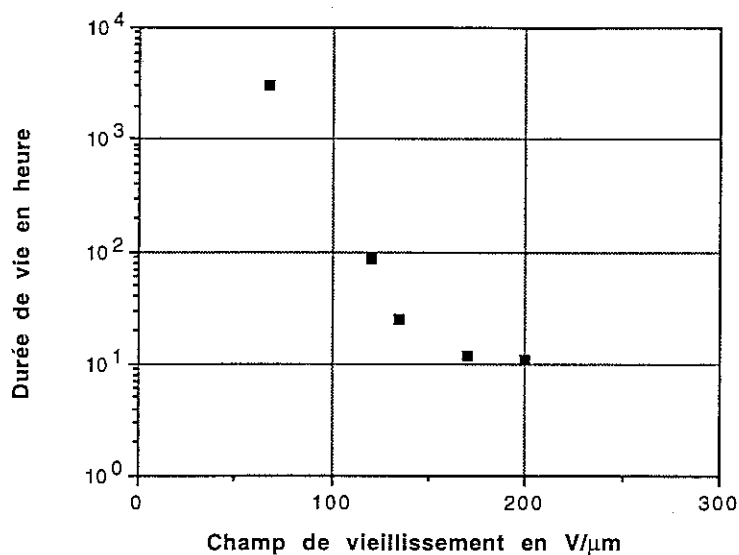


Fig 7: Courbe de durée de vie de condensateurs vieillis à 80° C en atmosphère d'oxygène pour des champs électriques de vieillissement variables.

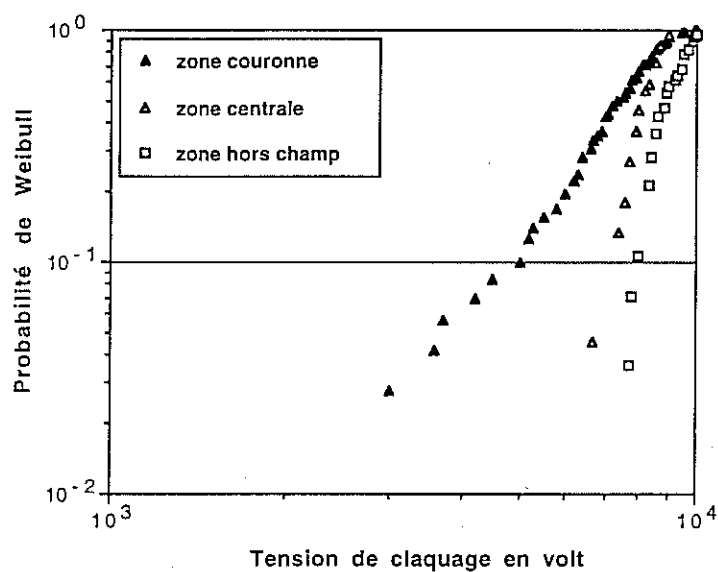


Fig 8 a : $E = 66 \text{ V}/\mu\text{m}$

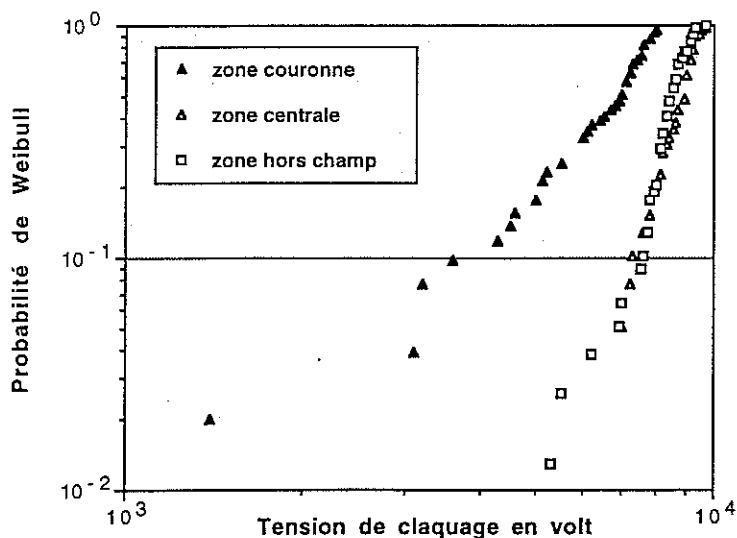


Fig 8 b : $E = 100 \text{ V}/\mu\text{m}$

Fig 8 a, b, c, d, e : Influence du champ électrique de vieillissement sur l'abaissement de tension de claquage moyenne dans la zone : centrale, couronne, hors champ.

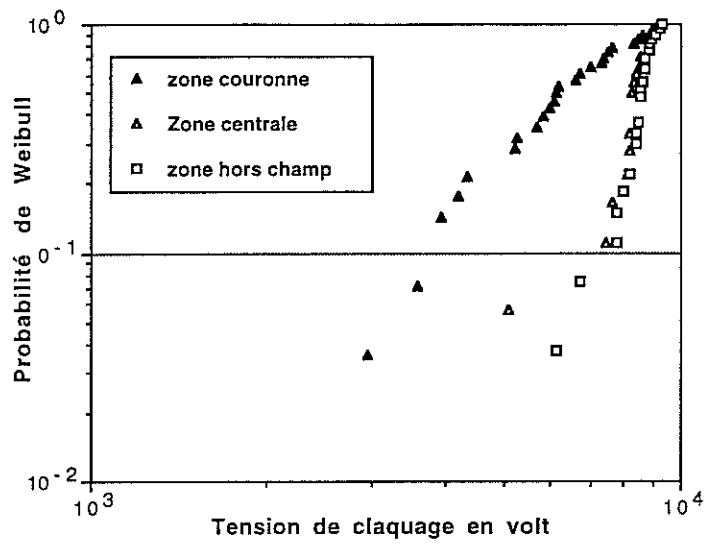


Fig 8 c : $E = 135 \text{ V}/\mu\text{m}$

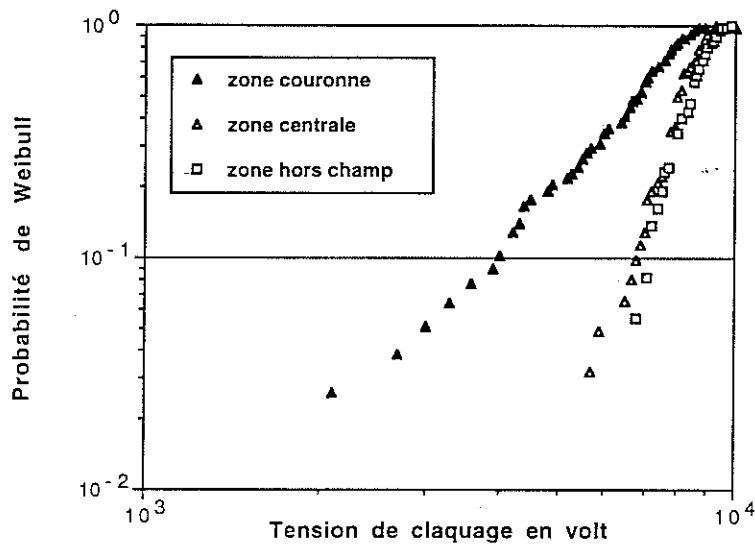


Fig 8 d : $E = 170 \text{ V}/\mu\text{m}$

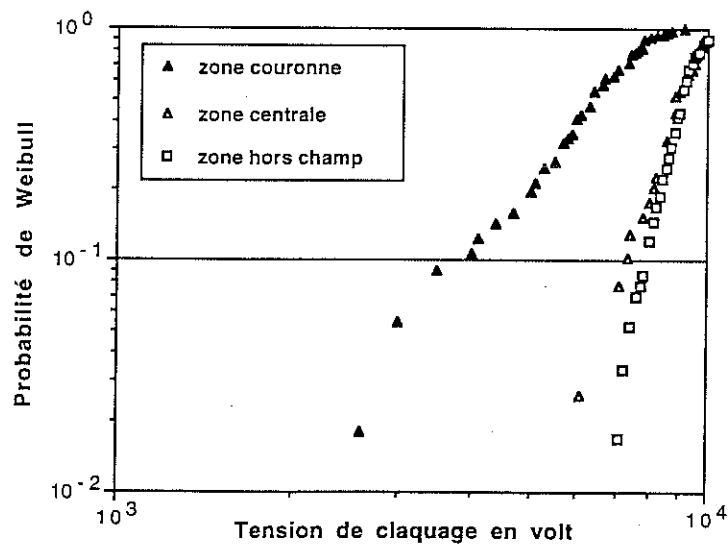


Fig 8 e : $E = 200 \text{ V}/\mu\text{m}$

Nous remarquons néanmoins sur les Figures 8-a, b, c, d, e que, quelle que soit la valeur du champ de vieillissement, il existe des points dont la valeur de la tension de claquage est de l'ordre de 2000 V – 3000 V. Nous remarquons également que l'augmentation du champ électrique de vieillissement augmente le nombre de points à faible tension de claquage. Nous donnons, dans le Tableau V, une évaluation de ce nombre de points faibles en fonction du champ de vieillissement. Nous prenons, comme indicateur du nombre de points faibles, la probabilité cumulée de claquage correspondant à une tension de 5000 V. Ces valeurs sont tirées des distributions de Weibull calculées en prenant en compte les valeurs de tension de claquage provenant de cinq condensateurs, soit 260 points.

E en (V/μm)	66	120	135	170
Probabilité cumulée de claquage à 5000 V	0,1	0,13	0,19	0,23

Tableau V : Influence du champ électrique sur la probabilité cumulée de claquage à 5000 V.

Par contre, un vieillissement à 6 kV_{eff} induit une durée de vie très courte sans diminuer la tension de claquage. Dans des condensateurs identiques aux nôtres. M. Nemamcha [3] montre que la tension seuil d'apparition de décharges est de l'ordre de 7 kV_{eff}. Cette tension dépend, cependant du conditionnement du condensateur, de la vitesse d'application de la haute tension lors de la mise en marche, ainsi que du fini des électrodes. Nous pouvons penser que dans l'essai à 6 kV_{eff} nous étions en présence de décharges qui ont conduit à une rupture prématurée du condensateur. Pour confirmer ce point, nous avons fait vieillir des condensateurs sous une tension de 4 kV_{eff} et 6 kV_{eff} en appliquant une pression d'oxygène de 40 bars (Tableau VI).

En effet, nous savons que l'augmentation de la pression dans le condensateur permet d'augmenter la tension d'apparition des décharges.

Tension de vieillissement en kV	4,1	6
Durée de vie moyenne en heure	24	11
Tension de claquage en volt dans la couronne	6200 24 %	6200 25 %
Probabilité cumulée de claquage à 5000 V	0,19	0,2

Tableau VI : Influence d'une pression hydrostatique sur la durée de vie, la tension de claquage dans la couronne et la probabilité cumulée de claquage à 5 000 V.

L'application d'une pression hydrostatique ne modifie pas le vieillissement à 4 kV_{eff} mais change le mécanisme à 6 kV_{eff}. L'abaissement de tension de claquage dans la couronne devient comparable à celui obtenu pour un vieillissement à 4 kV_{eff}. La durée de vie moyenne est de 11 heures.

Afin de savoir si le paramètre déterminant dans nos condensateurs est le champ électrique ou la tension, nous avons fait varier le champ électrique en appliquant une tension constante sur, respectivement, un et deux films de polypropylène. Pour des raisons de commodité, nous avons fixé la tension à 2 kV_{eff}. Les résultats sont présentés dans le Tableau VII.

Tension de vieillissement en kV	2 (1 feuille)	2 (2 feuilles)	4 (2 feuilles)
Gradient de vieillissement en V/μm	135	66	135
Durée de vie moyenne en heure	25	3100	24
Tension de claquage moyenne en volt dans la couronne	6200 30 %	7000 20 %	6200 30 %

Tableau VII : Influence de la tension et du champ de vieillissement sur la durée de vie et la tension de claquage moyenne dans la couronne.

Nous montrons qu'à champ électrique constant, les résultats sont identiques.

Ce résultat suggère deux remarques :

- le champ électrique est le paramètre important et non la tension,
- à champ constant, la durée de vie ne dépend pas de l'épaisseur du diélectrique.

II.3.2. La concentration en oxygène

E. Sébillotte montre dans sa thèse [1] qu'il existe un facteur accélérateur de vieillissement supérieur à 75 lorsque la pression partielle d'oxygène qui surmonte le liquide passe de 0,2 bar à 1,5 bar.

Nous avons vérifié, dans un premier temps, que ce n'est pas la variation de concentration relative d'azote et d'oxygène entre les deux expériences qui est à l'origine de ce phénomène.

Pour cela, nous avons constitué un mélange d'azote et d'oxygène (à une pression de 7,5 bars) ayant les mêmes concentrations relatives que l'air. Les 7 condensateurs vieillis dans ce mélange ont claqué après une vingtaine d'heures de mise sous tension.

L'accélération du vieillissement est due à une augmentation de la pression partielle d'oxygène. Nous avons fait varier cette pression entre 1,3 bar et 40 bars.

Les résultats des durées de vie et de la tension de claquage dans la zone centrale, dans la couronne et dans la zone hors champ sont présentés dans le Tableau VIII.

Pression partielle d'oxygène en bar	0,2	1,3	1,5	7,5	10	12	20	40
Durée de vie moyenne en heure	> 1800	30	24	26	25	24	23	24
Tension de claquage moyenne en volt dans la couronne	8 700	—	6 100	—	6 000	—	6 100	6 200
Tension de claquage moyenne en volt dans la zone centrale	8 700	—	8 200	—	8 300	—	8 300	8 100
Tension de claquage moyenne en volt dans la zone hors champ	8 600	—	8 300	—	8 200	—	8 300	8 400
Probabilité cumulée de claquage à 5000 V	0,04	—	0,19	—	0,2	—	0,18	0,19

Tableau VIII : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la durée de vie, la tension de claquage moyenne dans la zone : centrale, couronne, hors champ et la probabilité cumulée de claquage à 5 000 V.

Nous remarquons qu'une augmentation de la pression partielle d'oxygène dans la gamme de pression 1,5 – 40 bars ne modifie pas :

- la durée de vie du condensateur,
- la tension de claquage moyenne dans la couronne,
- la tension de claquage moyenne dans la zone centrale.

Cette dernière observation est contraire à l'hypothèse que l'étendue de la dégradation dans la zone sous champ électrique est contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat :

- la concentration en oxygène dans le C100 atteint une saturation pour une pression de l'ordre de quelques bars,
- l'étendue du vieillissement dans la zone sous champ est contrôlée par la diffusion d'une autre impureté qui participerait au mécanisme de dégradation.

S'il est vrai que la loi de Henry ne s'applique plus aux fortes pressions [4], les travaux de I. Kritchevsky et J.S. Kasarnovsky [5] montrent qu'aux fortes pressions la concentration en gaz dissout n'atteint pas une saturation. Nous en concluons donc que la localisation du vieillissement est limitée par la diffusion d'une impureté dont nous ignorons la nature.

Par contre, la différence de comportement est très marquée entre une pression partielle de 0,2 bar et une pression partielle de 1,5 bar.

A faible pression partielle d'oxygène (0,2 bar), la durée de vie est importante et l'abaissement de tension de claquage dans la couronne peut être considéré comme nul.

Cette différence de comportement suggère qu'il existe une concentration seuil au-dessus de laquelle le comportement du condensateur et du film est indépendant de la pression partielle d'oxygène et en dessous de laquelle le vieillissement du condensateur devient très lent.

Nous n'avons pas cherché à déterminer ce seuil.

Une telle dépendance avec la pression nous rappelle le comportement de l'oxydation du polypropylène limitée par la diffusion de l'oxygène (voir partie théorique).

II.3.3. Autres polluants

A. Le tétrachlorure de carbone

T. Tagawa et col. [9] montrent qu'en présence de CCl_4 et d'oxygène, la dégradation du polypropylène est fortement accélérée.

Afin de mener le parallèle entre le vieillissement du polypropylène et le vieillissement des condensateurs, nous avons conduit des essais avec du tétrachlorure de carbone dans l'imprégnant à raison de $5 \cdot 10^{-2}$ M et de 1 M, sous une pression partielle d'oxygène de 0,2 bar. Nous avons soigneusement fermé les condensateurs afin d'éviter l'évaporation de CCl_4 , mais il n'est pas impossible qu'une fraction de CCl_4 se soit évaporée. Les concentrations que nous indiquons sont donc les concentrations en début d'essai.

Les résultats de claquage dans les différentes zones sont rapportées dans le Tableau IX.

Les distributions de Weibull sont présentées Figure 9.

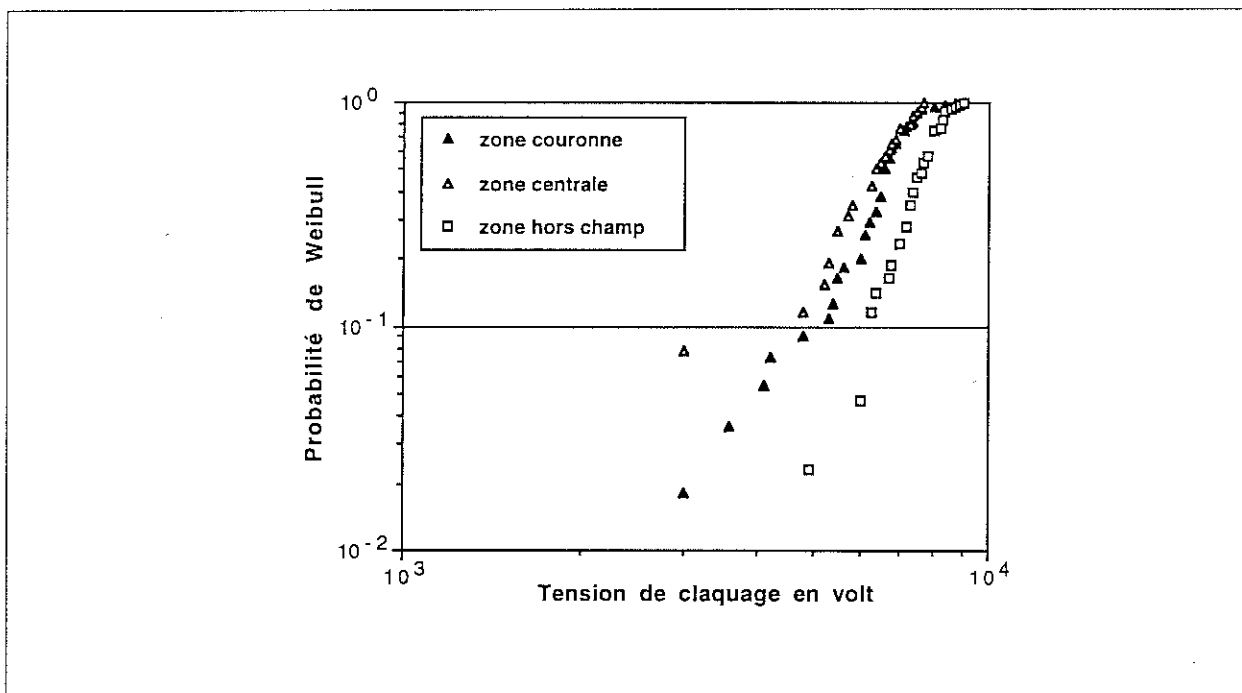


Figure 9 : Distribution de Weibull pour un film vieilli sous $135 \text{ V}/\mu\text{m}$ à 80°C en présence de tétrachlorure de carbone.

Concentration en CCl_4	Durée de vie en heure	Tension de claquage dans la couronne	Tension de claquage dans la zone centrale	Tension de claquage dans la zone hors champ	Probabilité cumulée de claquage à 5000 V dans la couronne
$5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	20 21 $\tau = 18$ 15 18	6 500 16 %	6 400 19 %	8 200 9 %	0,1
1 M	13 16 $\tau = 17$ 21 18	6 200 18 %	6 600 17 %	7 900 8 %	0,11
0	$\tau > 1800$	8 700	8 700	8 600	0,19

Tableau IX : Influence de la concentration en tétrachlorure de carbone sur la durée de vie, la tension de claquage moyenne dans les zones : centrale, couronne, hors champ et la probabilité cumulée de claquage à 5 000 V.

Nous remarquons que les durées de vie sont inférieures à celles obtenues lors des vieillissements dans l'oxygène. Nous constatons aussi un abaissement de tension de claquage dans toute la zone sous champ électrique et pas uniquement dans la couronne. Cependant, le nombre de points faibles est inférieur à celui obtenu dans un vieillissement en atmosphère d'oxygène.

De manière analogue à l'effet de concentration constatée avec l'oxygène, une augmentation de la concentration en CCl_4 par un facteur 20 ne contribue pas à diminuer davantage :

- la durée de vie du condensateur,
- la tension de claquage moyenne dans la couronne.

B. L'eau

Ces résultats sont rapportés dans la thèse de E. Sébillotte [1].

Nous pouvons les résumer par le Tableau X suivant.

Concentration en eau	Durée de vie en heure	Durée de vie moyenne	Tension de claquage dans la zone hors champ (V)	Tension de claquage dans la zone sous champ (V)
70 ppm ou $3,9 \cdot 10^{-3}$ mole/l	> 1 800	> 1 800	8 300	7 900
300 ppm ou $1,7 \cdot 10^{-2}$ mole/l	107 173 125 230	160	8 300	7 000

Tableau X : Influence de la concentration en eau sur la durée de vie, la tension de claquage moyenne dans les zones : centrale, couronne, hors champ.

Ce Tableau appelle plusieurs commentaires.

Lorsque l'imprégnant contient de l'eau, nous remarquons un comportement en endurance qui semble être analogue à celui observé en présence d'oxygène :

- Pour une concentration en eau de 70 ppm, les condensateurs se comportent de manière identique à ceux vieillis en atmosphère d'oxygène sous une pression de 0,2 bar. La durée de vie est supérieure à 1800 heures et il n'y a pas d'abaissement de la tension de claquage sous champ.
- Par contre, lorsque la concentration est multipliée par un facteur 4,3, la durée de vie moyenne des condensateurs est de 160 heures et la tension de claquage dans la zone soumise au champ électrique est abaissée de 20 %.

Cependant, nous n'avons aucune donnée qui nous permette de penser que la durée de vie devient constante pour une concentration en eau supérieure à une concentration seuil.

II.4. FACTEURS QUI AUGMENTENT LA DUREE DE VIE

II.4.1. L'oxydation du liquide

Nous montrons, dans le Chapitre III concernant la caractérisation des constituants, que le liquide s'oxyde thermiquement à 80°C en présence d'oxygène. Nous ne savons pas dans quelle mesure les produits d'oxydation formés peuvent affecter les propriétés diélectriques du liquide

(essentiellement sa tenue à la tension) et, de ce fait, conduire à un dysfonctionnement du condensateur.

Nemamcha [6] montre que le seuil d'apparition des décharges dans des condensateurs (identiques aux nôtres), imprégnés avec du Jarylec oxydé, est 25 % plus faible que le seuil obtenu lorsque le Jarylec est purifié.

Afin d'apporter une réponse à cette question, nous conduisons une expérience avec un liquide volontairement oxydé thermiquement pendant 336 heures à 80°C. La résistivité de ce liquide à 20°C est de $5 \cdot 10^9 \Omega m$. L'angle de pertes du condensateur à 40 Hz et à 20° C est de quelques 10^{-2} . L'expérience porte sur 6 condensateurs. Les résultats des durées de vie, ainsi que les valeurs moyennes de tension de claquage dans les trois zones sont comparés à ceux obtenus pour un essai de vieillissement dans les mêmes conditions de champ, de température et de pression partielle d'oxygène, mais avec un liquide de résistivité à 20°C supérieure à $10^{12} \Omega m$.

Les résultats sont présentés dans le Tableau XI.

Imprégnant	Durée de vie en heure	Durée de vie moyenne en heure	Tension de claquage dans la couronne (V)	Tension de claquage dans la zone centrale (V)	Tension de claquage dans la zone hors champ (V)	Probabilité cumulée de claquage à 5000 V dans la couronne
Liquide pur		24	6 100 24 %	8 200 12 %	8 300 10 %	0,19
Liquide oxydé	433 ; 137 384 ; 430 434 ; 424	374	6 100 24 %	7 000 17 %	9000 11 %	0,2

Tableau XI : Influence d'un liquide oxydé sur la durée de vie, la tension de claquage moyenne dans les zones : centrale, couronne, hors champ et la probabilité cumulée de claquage à 5 000 V.

Les distributions de Weibull obtenues en prenant en compte les valeurs des tensions de claquage de 6 feuilles provenant de 6 condensateurs différents (soit 312 points) sont représentées sur la Figure 10. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec un liquide pur.

Nous notons qu'un liquide oxydé :

- augmente la durée de vie moyenne des condensateurs d'un facteur 15,
- augmente la tension de claquage dans la zone hors champ,
- diminue la tension de claquage dans la zone centrale de 20 %.

La tension de claquage dans la couronne est abaissée de 30 %, de manière identique dans les deux expériences. Le nombre de points faibles est identique.

Nous garderons en mémoire que lorsqu'un condensateur a une durée de vie supérieure à 50 heures, l'oxydation thermique du liquide aura tendance à ralentir la cinétique de vieillissement. La durée de vie finale obtenue sera une durée de vie qui combinera les effets accélérateurs et ralentisseurs de plusieurs facteurs d'influence.

L'oxydation du liquide a très certainement joué un rôle dans les essais de vieillissement sous 66 et 100 V/ μm .

II.4.2. Les additifs

Nous avons montré, dans la partie théorique, que certains produits ont le pouvoir de stabiliser la dégradation des polymères. Ces produits se classent en deux grandes familles :

- les antioxydants qui, en réagissant avec les produits intermédiaires (hydroperoxyde) ou radicalaires, ralentissent la cinétique d'oxydation ;
- les réticulants qui, par addition, modifient la proportion du taux de scission et du taux de réticulation.

Nous comparons, dans ce paragraphe, l'action d'un composé représentatif de ces deux classes à l'action des époxydes.

A. Antioxydants

Pour étudier l'influence d'un antioxydant sur le vieillissement des condensateurs, nous avons utilisé le 2,6 di-tert-butyl-4-méthylphénol (Ionol) à une concentration de $5 \cdot 10^{-2}$ M dans le Jarylec C100.

Le Ionol est un bon antioxydant thermique de type phénolique qui a été utilisé pour la stabilisation du polypropylène vis-à-vis de l'oxydation thermique [7, 8]. Nous démontrerons son pouvoir antioxydant vis-à-vis du liquide dans le chapitre suivant.

Son principe d'action est expliqué dans la partie théorique.

Les essais sous une pression partielle d'oxygène de 1,5 bar, à 80°C et sous un gradient de tension de 135 V/ μm ont porté sur 5 condensateurs. L'ensemble des tensions de claquage de cinq feuilles provenant de cinq condensateurs différents (soit 260 valeurs) sont traitées par les statistiques de Weibull et les distributions correspondant aux différentes zones représentées sur la Figure 11.

Les résultats relatifs aux durées de vie et aux valeurs moyennes des tensions de claquage dans la couronne, la zone centrale et la zone hors champ sont représentés dans le Tableau XII. Les résultats sont comparés au cas d'un liquide ne contenant pas d'antioxydant.

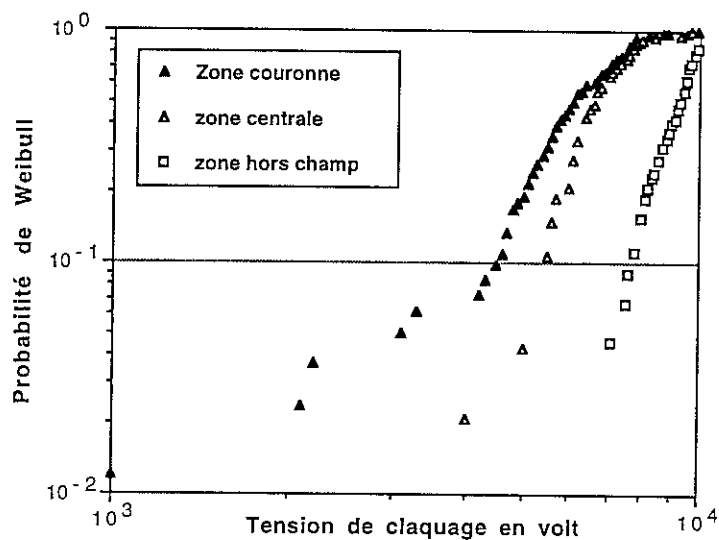


Fig 10 : Influence de l'oxydation du liquide sur l'abaissement de tension de claquage moyenne dans la zone : centrale, couronne, hors champ.

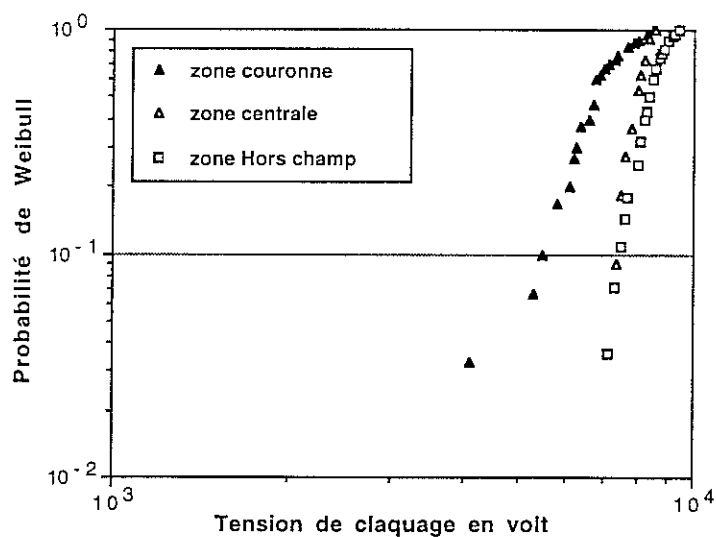


Fig 11 : Influence d'un antioxydant sur l'abaissement de tension de claquage moyenne dans la zone : centrale, couronne, hors champ.

Concentra- tion en M	Durée de vie en heure	Durée de vie moyenne	Tension de claquage dans la couronne (V)	Tension de claquage dans la zone centrale (V)	Tension de claquage dans la zone hors champ (V)	Probabilité cumulée de claquage à 5000 V dans la couronne
0		24	6 100 24 %	8 200 12 %	8 300 10 %	0,19
$5 \cdot 10^{-2}$	72 133 130 85 64	97	6 800 17 %	7 800 10 %	8 500 8 %	0,12

Tableau XII : Influence d'un antioxydant sur la durée de vie, la tension de claquage moyenne dans les zones : centrale, couronne, hors champ et la probabilité cumulée de claquage à 5 000 V.

Nous remarquons que le liquide C100 contenant $5 \cdot 10^{-2}$ M d'un antioxydant comparé au même liquide pur :

- augmente la durée de vie par un facteur 4,
- n'empêche pas la formation de points faibles dans la zone soumise au champ électrique,
- abaisse moins la tension de claquage moyenne dans la couronne : 22 % contre 30 %,
- diminue le nombre de points faibles dans la couronne,
- abaisse plus la tension de claquage moyenne dans la zone centrale : 10 % contre 6 %.

B. Les Epoxydes

E. Sébillotte [1] a montré qu'en présence d'époxydes en concentration de $2,9 \cdot 10^{-2}$ M, la durée de vie du condensateur était supérieure à 300 heures, et le film ne présentait pas d'abaissement de tension de claquage dans la couronne.

Nous avons fait varier la concentration en époxyde afin de vérifier si, pour une contrainte donnée :

- un gradient de 135 V/ μ m,
- une concentration d'oxygène dont la pression partielle est de 1,5 bar,
- et un temps de vieillissement 15 fois supérieur à la durée de vie d'un condensateur rempli au C100,

il était nécessaire d'avoir une concentration minimale en époxyde au-dessous de laquelle nous observerions un vieillissement caractérisé, soit par le claquage du condensateur et/ou un abaissement de la tension de claquage dans la zone hors champ.

Nous avons réalisé des essais avec des concentrations molaires en époxyde de : $5,8 \cdot 10^{-3}$; $1,45 \cdot 10^{-2}$; $2,9 \cdot 10^{-2}$ M.

Chaque essai a été conduit sur 4 condensateurs. L'ensemble des tensions de claquage de 4 films provenant des 4 condensateurs est traité par la statistique de Weibull.

Les distributions correspondant aux différentes zones sont représentées Figures 12-a, b, c, d.

Les résultats relatifs à la durée de vie et aux tensions de claquage dans la zone hors champ, dans la couronne et dans la zone centrale sont rapportés dans le Tableau XIII.

Concentration en DGEBA M	0	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$
Concentration en fonctionnalités mole/l	0	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
Durée de vie en heures	25	155 126 133 89	> 360	> 360
Durée de vie moyenne en heures	25	126	> 360	> 360
Tension de claquage moyenne en volt dans la zone hors champ	8 300 10 %	8 100 8 %	7 900 9 %	8 200 9 %
Tension de claquage moyenne en volt dans la couronne	6 100 24 %	6 500 18 %	6 700 20 %	8 000 10 %
Tension de claquage moyenne en volt dans la zone centrale	8 200 12 %	7 600 10 %	7 400 13 %	8 000 8 %
Probabilité cumulée de claquage à 5000 V	0,19	0,16	0,16	0,05

Tableau XIII : Influence de la concentration en époxyde sur la durée de vie, la tension de claquage moyenne dans les zones : centrale, couronne, hors champ et la probabilité cumulée de claquage à 5 000 V.

Nous montrons que la durée de vie du condensateur augmente avec la concentration en époxyde. Pour des concentrations supérieures à $1,45 \cdot 10^{-2}$ M, les condensateurs n'ont pas claqué après 360 heures. Pour de telles concentrations en époxyde, la durée de vie est 15 fois supérieure à la durée de vie des condensateurs sans époxyde et vieillissés dans les mêmes conditions. Néanmoins, nous remarquons sur les distributions de Weibull pour une concentration de $1,45 \cdot 10^{-2}$ M, que les tensions de claquage sont nettement abaissées dans la couronne.

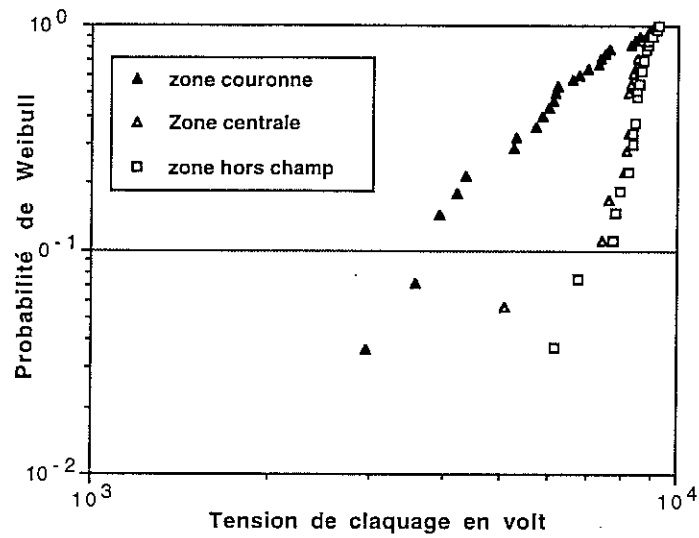


Fig 12 a: Concentration en époxyde de 0 M

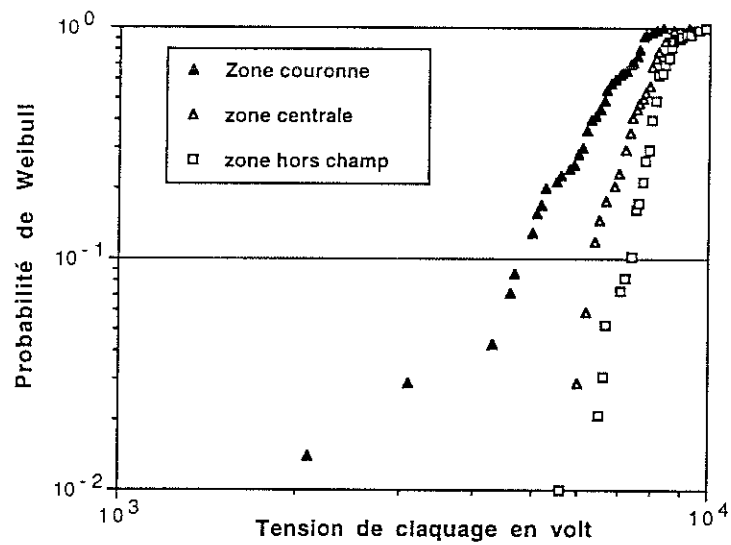


Fig 12 b: Concentration en époxyde de $5,8 \cdot 10^{-3}$ M

Fig 12 a, b, c, d : Influence de la concentration en époxyde sur l'abaissement de tension de claquage moyenne dans la zone : centrale, couronne, hors champ.

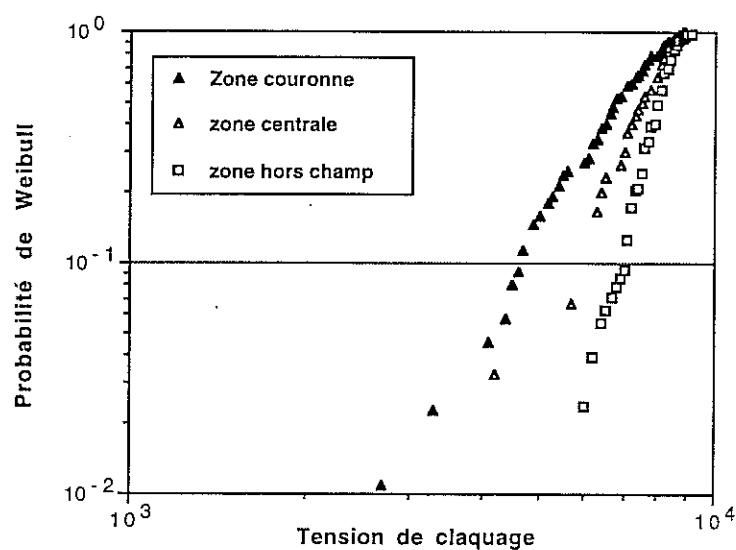


Fig 12 c: Concentration en époxyde de $1,45 \cdot 10^{-2} M$

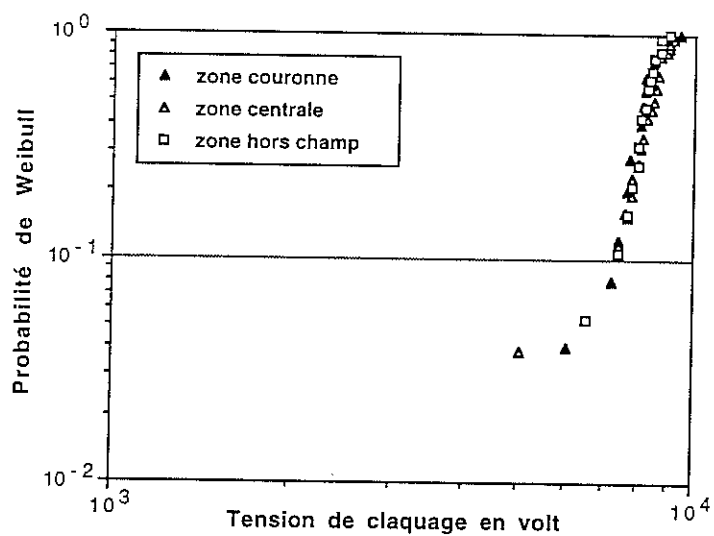


Fig 12 d: Concentration en époxyde de $2,9 \cdot 10^{-2} M$

Par contre, lorsque la concentration en époxyde est de $2,9 \cdot 10^{-2}$ M, nous ne constatons pas de vieillissement marqué de la zone sous champ. La valeur moyenne de tension de claquage dans la couronne augmente avec la concentration en époxyde, tandis que le nombre de points faibles diminue. Dans la zone centrale, l'abaissement moyen de tension de claquage est :

- de 12 % pour des concentrations en époxyde de $5,8 \cdot 10^{-3}$ et $1,45 \cdot 10^{-2}$ M
- de 5 % lorsque la concentration en époxyde est nulle ou est de $2,9 \cdot 10^{-2}$ M

Ce dernier point suggère que la concentration en époxyde n'est pas le seul paramètre important. Nous discuterons ce point ultérieurement.

Finalement, notons que la tension de claquage dans la zone hors champ ne varie pas avec la concentration en époxyde.

Pour des durées de vieillissement de 360 heures, nous montrons qu'il est nécessaire d'avoir une concentration en époxyde suffisante pour stabiliser ou ralentir considérablement le mécanisme de vieillissement. Pour cette même concentration en époxyde ($2,9 \cdot 10^{-2}$ M), nous pouvons nous demander si, pour des temps de vieillissement plus longs, toutes choses restant égales par ailleurs, nous observerions un abaissement de la tension de claquage dans la zone hors champ et/ou un claquage du condensateur. On peut aussi se demander si, pour une durée de vieillissement donnée, la concentration en époxyde nécessaire pour stabiliser le vieillissement dépend du niveau de contrainte (champ, pression partielle en oxygène, température). Nous n'avons pas d'éléments pour répondre à ces questions.

C. Un agent réticulant du polypropylène

Parmi tous les agents réticulants du polypropylène cités dans la partie théorique, notre choix s'est porté sur le triméthylolpropanetriacrylate. Ce produit comporte trois fonctionnalités acrylate.

Afin de pouvoir comparer l'efficacité de cet additif avec celui des époxydes et d'un antioxydant, nous avons réalisé des essais avec des concentrations en réticulant de 10^{-2} et $2 \cdot 10^{-2}$ M de manière à obtenir des concentrations en fonctionnalités comparables à celles employées pour les époxydes dans les essais précédents.

Chaque essai a été conduit sur 4 condensateurs. L'ensemble des tensions de claquage de 4 films provenant des 4 condensateurs est traité par la statistique de Weibull. Les distributions sont représentées sur les Figures 13-a, b, c.

Les résultats relatifs aux durées de vie, ainsi qu'aux tensions de claquage moyenne dans la zone hors champ, dans la couronne et dans la zone centrale, sont présentés dans le Tableau XIV.

Concentration en réticulant M	0	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$
Concentration en fonctionnalités Ml	0	$3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
Durée de vie en heures	24	155 126 133 89	> 360
Durée de vie moyenne en heures	24	126	> 360
Tension de claquage moyenne en volt dans la zone hors champ	8 300 10 %	8 500 11 %	8 800 9 %
Tension de claquage moyenne en volt dans la couronne	6 100 24 %	6 100 18 %	7 200 27 %
Tension de claquage moyenne en volt dans la zone centrale	8 200 12 %	8 800 8 %	8 300 14 %
Probabilité cumulée de claquage à 5000 V dans la couronne	0,19	0,18	0,14

Tableau XIV : Influence de la concentration en réticulant sur la durée de vie, la tension de claquage moyenne dans les zones : centrale, couronne, hors champ et la probabilité cumulée de claquage à 5 000 V.

Nous montrons que la durée de vie du condensateur augmente avec la concentration en réticulant. Pour une concentration en réticulant de $2 \cdot 10^{-2}$ M, la durée de vie du condensateur est supérieure à 15 fois la durée de vie des condensateurs imprégnés avec du Jarylec C100 et vieillis sous oxygène dans les mêmes conditions. Comme nous pouvons le voir sur les Figures 13-a et b, l'emploi d'un agent de réticulation n'empêche pas l'apparition de points à faibles tensions de claquage.

Pour une concentration en réticulant de $2 \cdot 10^{-2}$ M si le condensateur n'a pas claqué au bout de 360 heures, il n'en demeure pas moins que la tension de claquage dans la couronne est abaissée de 17 %. Dans la zone centrale, l'abaissement de tension de claquage de 5 % est comparable à celui obtenu avec le C100 dans la même zone. La tension de claquage dans la zone hors champ n'est pas modifiée.

A partir des résultats du Tableau XIV, nous déduisons qu'il existe une concentration en réticulant à partir de laquelle le nombre de points faibles diminue et la tension de claquage moyenne dans la couronne augmente.

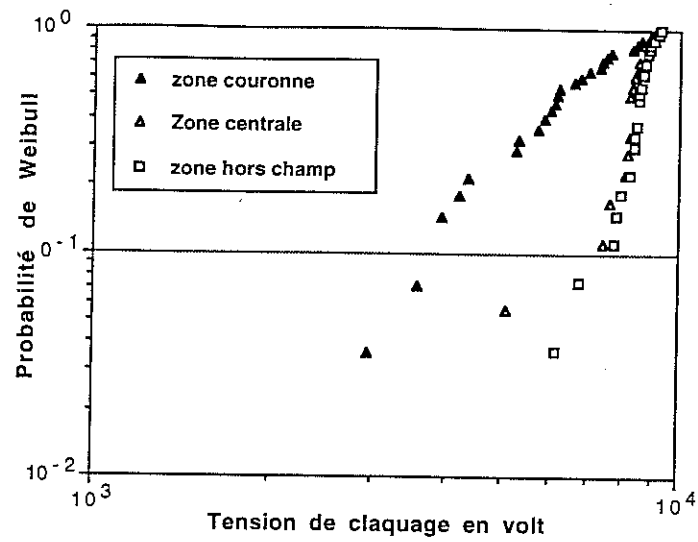


Fig 13 a :concentration en réticulant de 0 M

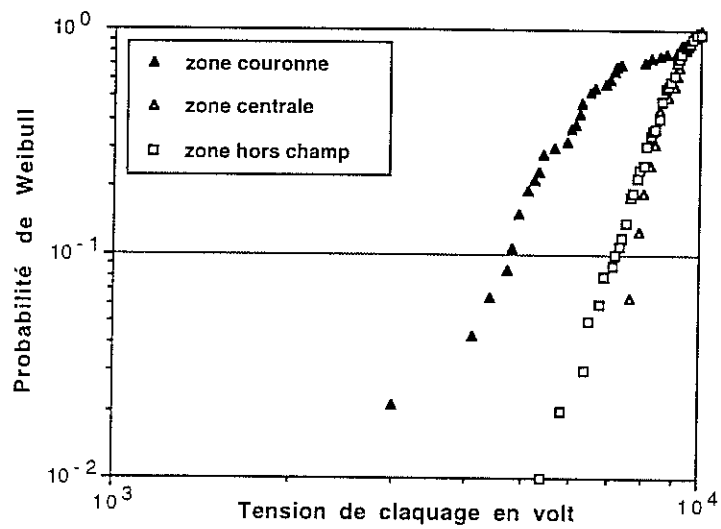


Fig 13 b : concentration en réticulant 10^{-2}

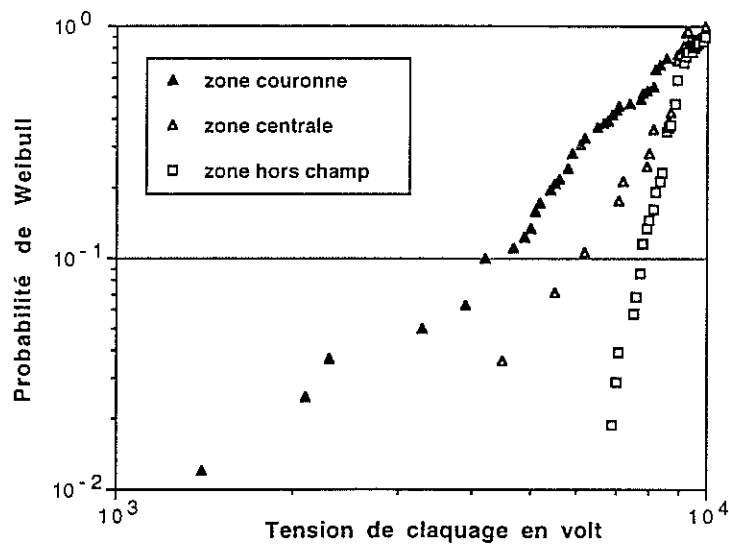


Fig 13 c : concentration en réticulant $2 \cdot 10^{-2}$

Fig 13 a, b, c : Influence de la concentration en réticulant sur l'abaissement de tension de claquage moyenne dans la zone : centrale, couronne, hors champ.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec les époxydes et le Ionol, nous pouvons dire que :

- dans un domaine de concentration $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-2}$ M, les époxydes se comportent mieux que le triméthylolpropanetriacrylate ;
- à concentration équivalente en fonctionnalités, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ M, le triméthylol propane triacrylate et les époxydes se comportent mieux que l'antioxydant Ionol.

Nous en déduisons que les époxydes et le triméthylolpropane triacrylate agissent selon un mécanisme différent d'un antioxydant.

CONCLUSION

Pour des pressions partielles en oxygène de 0,2 bar, la durée de vie des condensateurs est supérieure à 1800 heures.

L'augmentation de la pression partielle d'oxygène de 0,2 à 1,5 bar accélère le vieillissement par un facteur supérieur à 75.

Le film de polypropylène soumis au champ électrique présente un certain nombre de points faibles qui sont localisés dans une couronne située en bordure d'électrode. Le claquage du condensateur se produit dans cette zone. Nous pensons que la durée de vie du condensateur est limitée par l'apparition de points faibles dont la tension de claquage est de l'ordre de 2000 - 3000 V.

L'étendue de la dégradation à l'intérieur de la zone sous champ électrique est contrôlée par la diffusion d'un composé qui n'est pas l'oxygène.

Pour des vieillissements suffisamment longs (lorsque la durée de vie est augmentée par des facteurs stabilisateurs qui ralentissent la scission β), une quantité de ce composé diffuse vers le centre et nous observons un vieillissement de la zone centrale.

L'action bénéfique d'un antioxydant piègeur de radicaux et la migration de la dégradation au travers d'un film de 4 μm d'épaisseur, prouve qu'un mécanisme radicalaire amorcé sous champ électrique contribue à une transformation du film en volume et conduit à une diminution de sa rigidité diélectrique.

Nous montrons que le paramètre de vieillissement important est le champ électrique E et non la tension. L'augmentation de E de 66 $\text{V}/\mu\text{m}$ à 200 $\text{V}/\mu\text{m}$ (avec une pression d'oxygène supérieure à 40 bars) accélère le vieillissement par un facteur 270. Le nombre de points faibles augmente pour devenir constant à partir d'un champ de vieillissement de 135 $\text{V}/\mu\text{m}$.

Pour des champs de vieillissement supérieurs à 200 $\text{V}/\mu\text{m}$, nous observons le passage d'un régime de conduction à un régime de décharges. La valeur de la tension correspondante est en accord avec les mesures de tension seuil d'apparition de décharges supérieures à 0,1 pC ; ceci nous permet d'écarter la contribution de décharges supérieures à 0,1 pC au mécanisme de vieillissement sous 135 $\text{V}/\mu\text{m}$.

Nous mettons également en évidence que le vieillissement est accéléré par d'autres impuretés (H_2O , CCl_4). Nos résultats en fonction de la concentration en CCl_4 montrent qu'il existe une concentration seuil au-delà de laquelle le vieillissement

du condensateur est indépendant de la concentration en soluté et en-dessous de laquelle la cinétique de vieillissement diminue.

Par contre, lorsque les époxydes ou un co-agent de réticulation du polypropylène "le triméthylol-propane triacrylate" sont ajoutés en concentration suffisante à l'imprégnant :

- la durée de vie est supérieure à 15 fois la durée de vie des condensateurs sans additifs,
- le nombre de points faibles diminue.

Pour nos conditions de vieillissement et nos critères d'évaluation, les époxydes s'avèrent être le meilleur additif. Leur mécanisme d'action, ainsi que celui du triméthylolpropane-triacrylate est différent de celui d'un antioxydant.

L'oxydation du liquide ralentit la cinétique de vieillissement des condensateurs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Sébillotte.
Thèse de Doctorat, Grenoble, 1989.
- [2] C. Brosseau.
Thèse de Doctorat, Grenoble, 1989.
- [3] M. Nemamcha, J.P. Gosse, B. Gosse.
IEEE Trans. Elec. Ins., Vol. 28, N° 3, pp. 315-323 (1993).
- [4] R. Battino, H.L. Clever.
Chemical Review, 66, p. 395 (1966).
- [5] I. Kritchinsky, J.S. Kasarnovsky.
J. Am. Chem. Soc., 57, p. 2168 (1935).
- [6] M. Nemamcha.
Thèse de Docteur d'Etat, Alger 1993.
- [7] J. Molcik, M. Kosik.
J. Polym. Sc. Symp., N° 57, p. 311 (1976).
- [8] H.P. Franck.
J. Polym. Sc. Symp., N° 57, p. 311 (1976).
- [9] T. Tagawa, E. Tsuchida, I. Shinohara, M. Hagiwara, T. Kagiya.
J. Polym. Sc., Polym. Lett. Ed., Vol. 13, pp. 242-287 (1975).

Chapitre III

CARACTERISATION DU VIEILLISSEMENT DES CONSTITUANTS D'UN CONDENSATEUR

INTRODUCTION

Les expériences du chapitre précédent nous permettent de mettre en évidence que le claquage du condensateur est consécutif à un abaissement de la rigidité diélectrique du film provoqué par un mécanisme radicalaire.

Afin de mieux comprendre la relation existant entre l'abaissement de tension de claquage et une transformation physico-chimique du film et du liquide, nous procédons à une caractérisation de ces deux constituants.

III. 1 CARACTERISATION DU FILM

La caractérisation du film a été réalisée uniquement sur des films provenant de vieillissement de condensateurs sous champ électrique, en atmosphère d'oxygène, à une température de 80° C. Ce sont les conditions expérimentales qui nous ont permis de constater :

- l'abaissement de tension de claquage le plus important,
 - une différence très marquée entre l'abaissement de tension de claquage dans la couronne, la région centrale de la zone sous champ électrique et la zone hors champ.
- Chaque fois que les techniques d'analyse le permettront, nous comparerons les résultats obtenus dans la couronne à ceux obtenus pour les deux autres zones.

Nous avons d'abord cherché à mettre en évidence les signes caractéristiques d'un mécanisme d'oxydation. Nous avons vu dans le chapitre théorique que l'oxydation du polymère est caractérisée par l'apparition de nouvelles fonctions chimiques ainsi que par la diminution de la longueur des macromolécules. L'analyse des masses macromoléculaires ainsi que les mesures en spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier devaient nous renseigner à ce sujet (dans la limite de sensibilité des techniques). En outre Blais et col. [1] rapportent que les fragments de chaînes provenant de la coupure en β des macromolécules peuvent se réorganiser et augmenter de ce fait la cristallinité. Ce point a été vérifié par diffraction de rayons X aux grands angles.

Nous n'avons pas utilisé l'analyse calorimétrique différentielle pour déterminer la cristallinité, car bien que plus sensible, Corsi [2] montre que la présence d'un imprégnant conduit à des valeurs erronées. D'autres auteurs [3] avancent que les réactions de coupure et de réticulation concourent à la formation de cavités dont les tailles peuvent atteindre plusieurs dizaines de microns. Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles sur des films vieillis et imprégnés de toluène deutéré devaient vérifier la présence de ces cavités. Par suite d'une panne du réacteur à neutrons de l'Institut Laue Langevin, la diffusion de neutrons aux petits angles n'a pu être réalisée.

Enfin, nous présentons des mesures de pertes diélectriques en basse tension pour nous renseigner sur la conductivité du polymère. Une observation en microscopie à balayage électronique nous permet de repérer les défauts de surfaces.

Enfin, nous présentons des mesures de pertes diélectriques en basse tension pour nous renseigner sur la conductivité du polymère. Une observation en microscopie à balayage électronique nous permet de repérer les défauts de surfaces.

D'autres propriétés physiques macroscopiques telles que la masse volumique, le module d'élasticité ... auraient permis d'apporter des informations supplémentaires. Mais ces mesures offrent peu de possibilité d'interprétation car le lien avec leur structure n'est pas toujours clairement établi.

III. 1.1 Mesures de masse macromoléculaires :

A. Conditions expérimentales

Les mesures de masse macromoléculaire ont été réalisées par chromatographie sur gel (au Laboratoire d'Etude des Matériaux Plastiques, Université Claude Bernard, Lyon 1). La chromatographie sur gel par rapport aux autres techniques permet :

- d'obtenir les distributions complètes des masses macromoléculaires
- de mesures simultanément M_w et M_n .

Aussi elle nous a semblé adéquate pour mettre en évidence une dégradation.

Les mesures ont été réalisées sur un chromatographe type GPC 150 Waters-Millipore équipé de trois colonnes micro styragel (WATERS) de porosité 10^3 , 10^4 et 10^5 Å^o couvrant un domaine de masse macromoléculaire en PS de $2 \cdot 10^3$, à $2 \cdot 10^6$ Dalton ; d'un réfractomètre de type R401 de Waters et d'un calculateur M730 de Waters. Les solutions de concentration 0,4 % (poids/vol) ont été préparées par dissolution à 150°C pendant deux heures du polypropylène dans l'orthodichlorobenzène contenant un antioxydant. Les mesures sont effectuées à 130°C avec des injections de 100 µl filtrées sur un filtre de porosité 0,45 µm et un débit de pompe de 1ml/mn.

NB : Les masses macromoléculaires sont exprimées par rapport à des standards en polystyrène.

Les échantillons proviennent de condensateurs vieillis en atmosphère d'oxygène, sous un champ de 135 V/µm à une température de 80°C.

Deux séries d'expériences, chacune portant sur 30 condensateurs sont réalisées :

- l'une avec pour imprégnant du Jarylec C100,
- l'autre avec pour imprégnant du Jarylec C101 contenant l'additif époxyde.

Tous les modèles de condensateurs remplis avec le C100 ont claqué entre 20 et 30 heures. Les modèles de condensateurs remplis avec le C101 se comportant mieux en endurance sont arrêtés après 30 heures de vieillissement afin de comparer l'état des films pour un temps de vieillissement analogue. Les films de polypropylène sont découpés à l'emporte pièce en plusieurs zones comme montré sur le Schéma 7 ci-dessous.

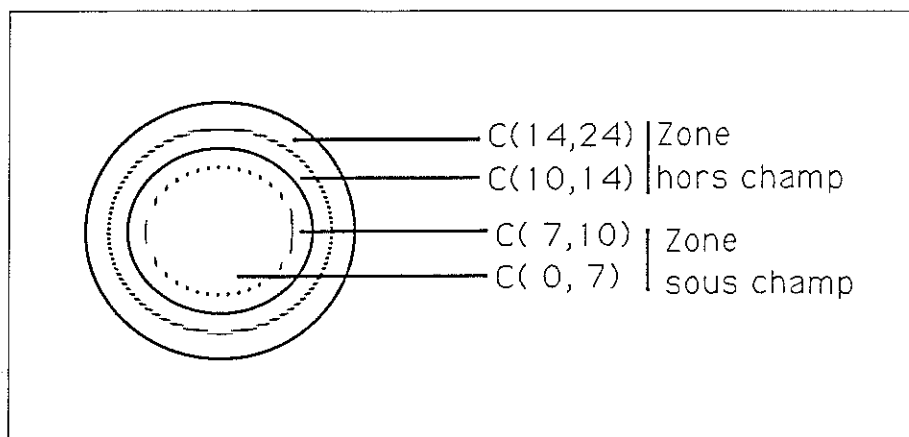


Schéma 7 : Zone de découpage d'une feuille de polypropylène vieilli sous champ électrique en vue de l'analyse de sa masse macromoléculaire.

NB : Les dimensions des couronnes sont notées par C (diamètre intérieur, diamètre extérieur).

La zone sous champ est découpée en :

- un disque central de diamètre 7 mm
- la couronne complémentaire C (7-10).

La zone hors champ est découpée en :

- une couronne bordant la zone extérieure de l'électrode C (10-14)
- une couronne C (14-25).

B. Incertitude sur les mesures

L'erreur systématique commise est de l'ordre

- de 5% sur la détermination Mw
- de 10% sur la détermination de Mn.

Notons que la masse de polypropylène nécessaire pour préparer les solutions correspond à 60 films dégradés. Aussi, même si la dégradation est hétérogène, nous pouvons penser que nous aurons une faible dispersion entre les deux solutions servant à l'injection 1 et 2. Nous négligeons cette erreur de dispersion. A la dispersion systématique vient s'ajouter une erreur de découpage. En effet, si l'on imagine deux zones voisines dont l'une seulement présente une diminution de masse macromoléculaire, une imprécision dans le découpage des zones induit une diminution de masse macromoléculaire dans la zone non dégradée et une diminution moins importante dans la zone dégradée. Nous montrons que nous pouvons commettre une erreur de 10 % sur les valeurs de Mn et Mw. L'erreur systématique de mesure de l'erreur due à l'opération de découpage étant indépendante, elles s'ajoutent.

Par suite, nous considérerons comme significative, toute diminution de masse macromoléculaire supérieure à 20 % sur Mn et 15 % sur Mw par rapport à la masse macromoléculaire d'un polymère imprégné vieilli.

C. Résultats

1. Film de polymère imprégné avant vieillissement

Dans le Tableau XV ci-dessous, nous donnons les masses macromoléculaires en nombre Mn et les masses macromoléculaires en poids Mw ainsi que l'indice de polymolécularité d pour les films de polypropylène imprégnés au C100 et au C101, avant vieillissement.

	Mn	Mw	d = Mw/Mn
PP imprégné au C100	35 000	160 000	4.6
PP imprégné au C101	35 000	170 000	4.9

Tableau XV : Masse macromoléculaire du polypropylène imprégné avant vieillissement.

Dans le Tableau XVI ci-après, les résultats des essais de vieillissement sont présentés. Pour chaque type d'essais au C100 ou C101 nous présentons pour les différentes zones les masses macromoléculaires Mn et Mw ainsi que leur variation relative par rapport à celles du polypropylène imprégné avant vieillissement. Nous indiquons également l'indice de polymolécularité dans chaque cas.

	Polypropylène imprégné au C100					Polypropylène imprégné au C101				
	Mn	$\Delta M_n / M_n$	Mw	$\Delta M_w / M_w$	d	Mn	$\Delta M_n / M_n$	Mw	$\Delta M_w / M_w$	d
C(14-24)	37 500	7 %	172 000	7 %	4,5	33 000	5 %	130 000	19 %	3,9
						38 000	8 %	133 000	17 %	3,5
C(10-14)	29 500	15 %	123 000	23 %	4,1	28 000	20 %	120 000	25 %	4,2
	30 000	14 %	108 000	32 %	3,6	—	—	—	—	—
C (7-10)	21 000	40 %	82 000	48 %	3,9	39 500	12 %	116 000	28 %	2,9
	20 200	43 %	84 500	47 %	4,1	36 200	4 %	112 600	30 %	3
C (0-7)	28 000	20 %	127 000	20 %	5	35 000	0 %	176 000	10 %	5
	29 000	17 %	130 000	19 %	4	—	—	—	—	—

Tableau XVI : Masses macromoléculaires en nombre et en poids de films de polypropylène imprégné au C100 et C101 et vieillis sous 135 V/ μ m en atmosphère d'oxygène à 80°C.

2. Films de polypropylène imprégné de C100, après vieillissement

Pour l'essai conduit avec le Jarylec C100, nous remarquons qu'il y a une diminution significative de la masse macromoléculaire en poids dans la zone sous champ électrique. Cette diminution est maximale dans la couronne C (7-10) où elle atteint 50 %. Nous remarquons également que la masse macromoléculaire en nombre diminue de 40 %. Dans la zone hors champ, nous remarquons une diminution significative de Mw de l'ordre de 25 % dans la couronne C (10-14) située à la périphérie de l'électrode.

Suffisamment loin de l'électrode à une distance supérieure à 4 mm nous ne mesurons plus de variations.

Les distributions correspondant à ces différentes couronnes sont représentées sur la Figure 14.

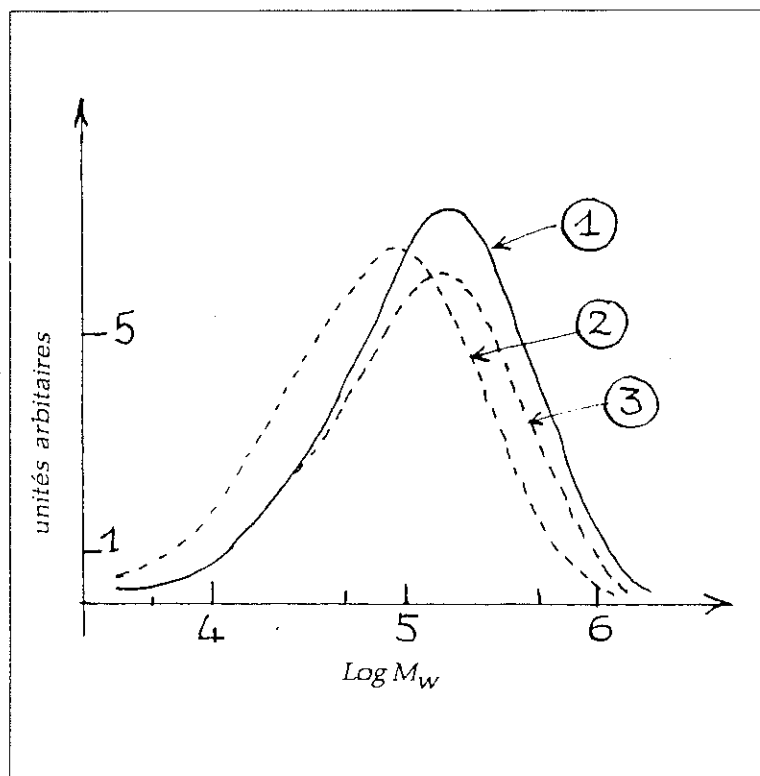


Figure 14 : Distribution des masses macromoléculaires en poids : d'un film vieilli en atmosphère d'oxygène : (1) dans la zone centrale, (2) dans la couronne, et (3) d'un film non vieilli.

3. Films de polypropylène imprégné de C101, après vieillissement

Lorsque l'époxyde est utilisé comme additif dans l'imprégnant, la variation des masses macromoléculaires dans la zone sous champ est plus faible que dans le cas précédent. La variation de M_w dans la couronne C (7-10) n'est que de 30 %, tandis que les masses macromoléculaires dans la zone centrale demeurent inchangées. En revanche, dans la zone hors champ nous observons une variation de M_n et M_w qui est, par rapport à celle observée pour le film imprégné de C100, du même ordre de grandeur dans la couronne C (10-14), mais supérieure dans la couronne C (10-24).

III.1.2 Microspectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

A. Conditions expérimentales

Les films de polypropylène vieillis sont analysés par microspectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) avec un spectromètre IRTF Nicolet 510 couplé à un microscope Spectra Tech. Le microscope est équipé d'un détecteur MCT. Le porte film est solidaire d'une table micrométrique qui permet le déplacement suivant deux directions orthogonales dans un plan. Le contrôle du déplacement de la table par un microordinateur permet de définir un maillage de la surface du film.

Le traitement des spectres IR acquis en chaque point du maillage permet d'obtenir une cartographie de l'oxydation en deux ou trois dimensions. Les cartographies en deux dimensions représentent les courbes de niveaux des points de même absorption pour une longueur d'onde caractéristique d'une fonctionnalité. L'absorption est définie par rapport à l'absorption à une longueur d'onde de référence qui sert de correction de ligne de base et qui doit donc rester constante sur toute la surface du film. En pratique, cette longueur d'onde de référence est choisie proche de la longueur d'onde à analyser. Les cartographies en trois dimensions représentent pour chaque point du maillage l'intensité d'une bande d'absorption.

Les cartographies n'ont pas pu être réalisées sur des films de 13,5 μm d'épaisseur :

- les interférences générées par réflexions du faisceau sur les faces du film ne nous ont pas permis de trouver une longueur d'onde de référence d'absorption constante sur toute la surface du film.
- l'absorption IR des produits de dégradation, n'était pas suffisamment intense pour sortir du bruit de fond.

Les interférences ont été éliminées et l'absorption des produits de dégradation augmentée en choisissant un film plus épais. L'analyse a donc porté sur des films de 100 μm d'épaisseur vieillis sous un champ électrique de 100 V/ μm , à 80°C, dans une atmosphère d'oxygène ($P_o = 1,5$ bar) pendant 630 heures.

B. Résultats

Le spectre de la Figure 15 représente un spectre typique obtenu à partir d'un film vieilli. Deux pics apparaissent majoritairement, l'un à 1710 cm^{-1} , l'autre à 1018 – 1020 cm^{-1} . L'absorption à 1710 cm^{-1} a été attribuée à la fonction de l'acide carboxylique [4]. Les épaulements à 1720, 1750 et 1780 cm^{-1} indiquent la formation simultanée de cétones, d'ester et de lactones [5]. La bande à 1020 cm^{-1} a été observée par Niki et col. [6] lors d'une attaque radicalaire du polypropylène sous azote amorcée par dismutation thermique d'un hydroperoxyde. Ils l'attribuent aux produits résultant de la dismutation de radicaux alkyls. Dans quelques cas,

lorsque la bande à 1020 cm^{-1} est forte, nous notons l'apparition de pics à 800 , 1150 et 1260 cm^{-1} qui pourraient correspondre à la formation de groupe vinyl et ether. Ces faibles absorptions étaient difficilement analysables en raison de la superposition des bandes d'isotacticité du polypropylène.

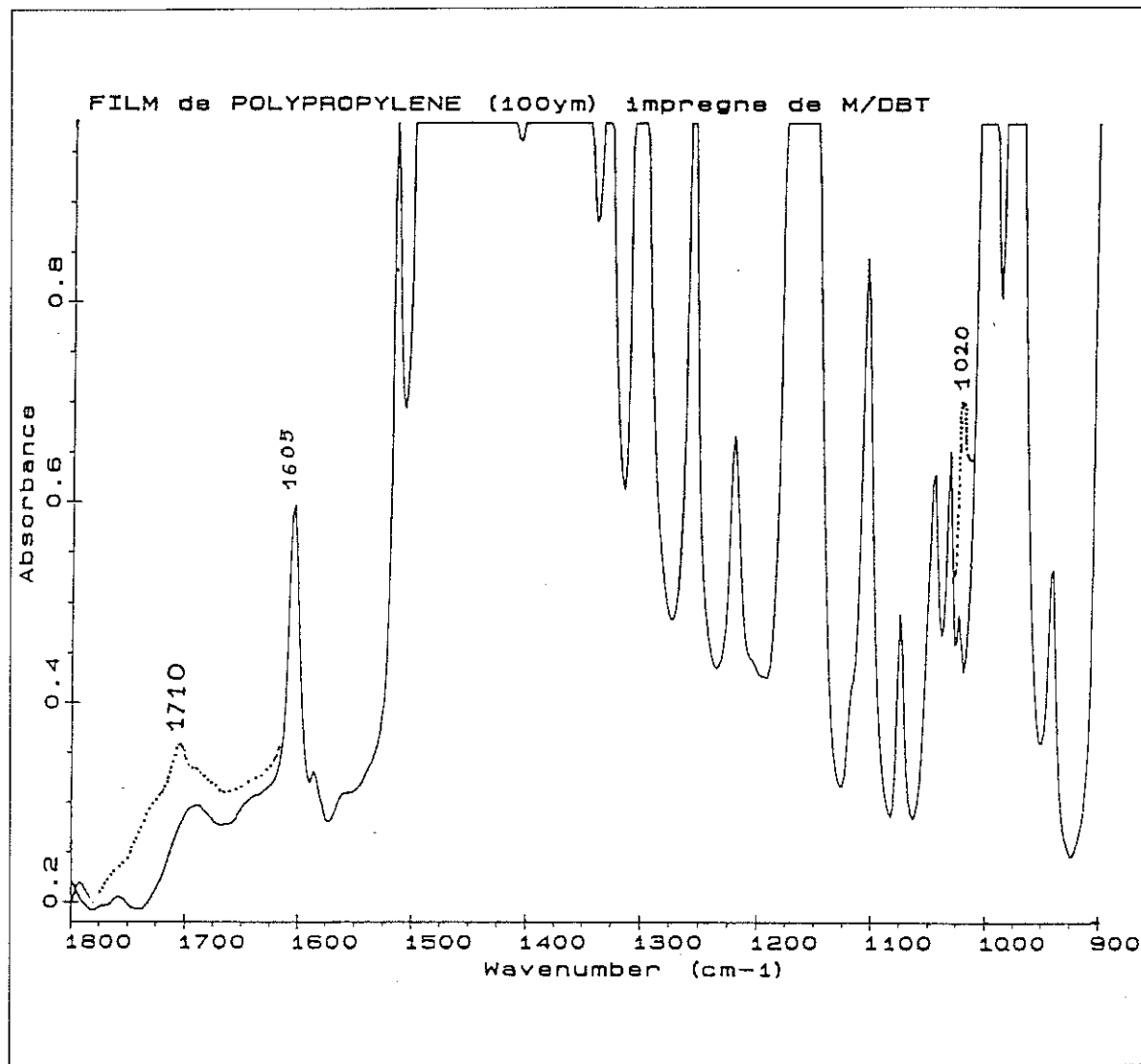
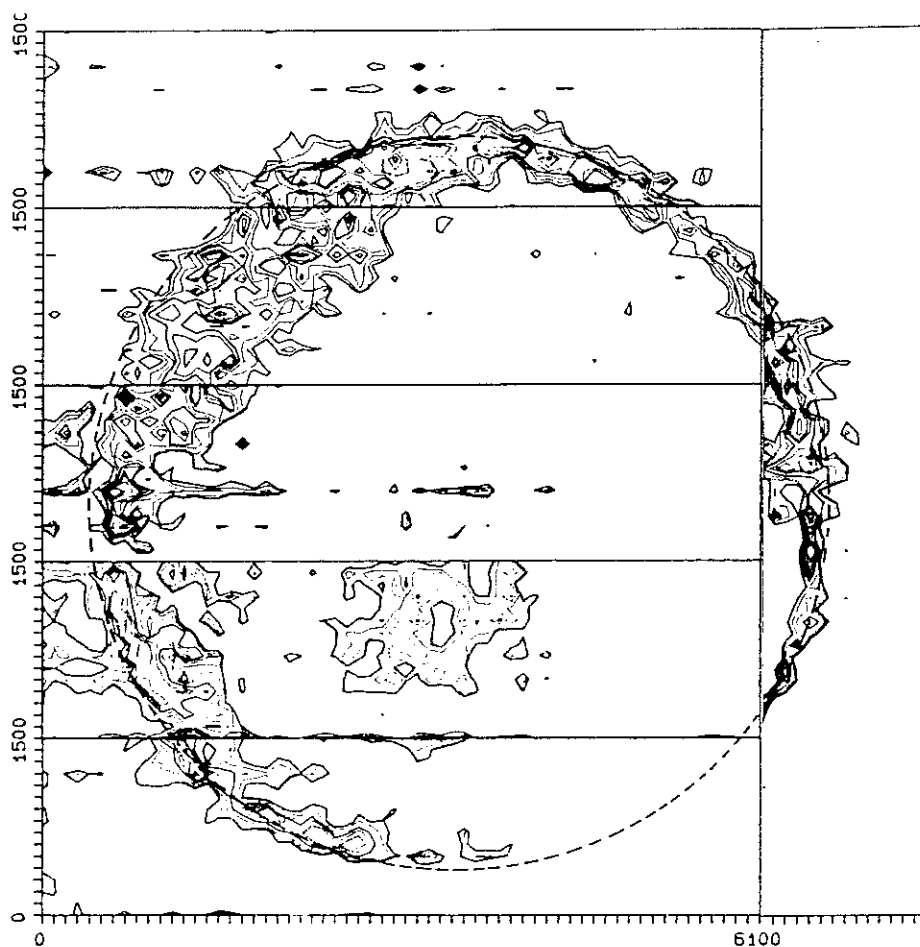


Figure 15 : Spectre IRTF d'un film de polypropylène de $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur (—) : avant vieillissement (.....) : après vieillissement sous $100\text{ V}/\mu\text{m}$ à 80°C en atmosphère d'oxygène pendant 630 heures.

La Figure 16 montre la cartographie en deux dimensions de l'absorption due à l'acide carboxylique A (1710) en référence à l'absorption à 1800 cm^{-1} : $A(1710) - A(1800)$.

Cette même différence d'absorption est montrée en trois dimensions sur la Figure 17.

Nous remarquons que l'oxydation n'est pas homogène. Certains points sont plus dégradés que d'autres. L'oxydation se produit essentiellement dans la couronne C (7-10).



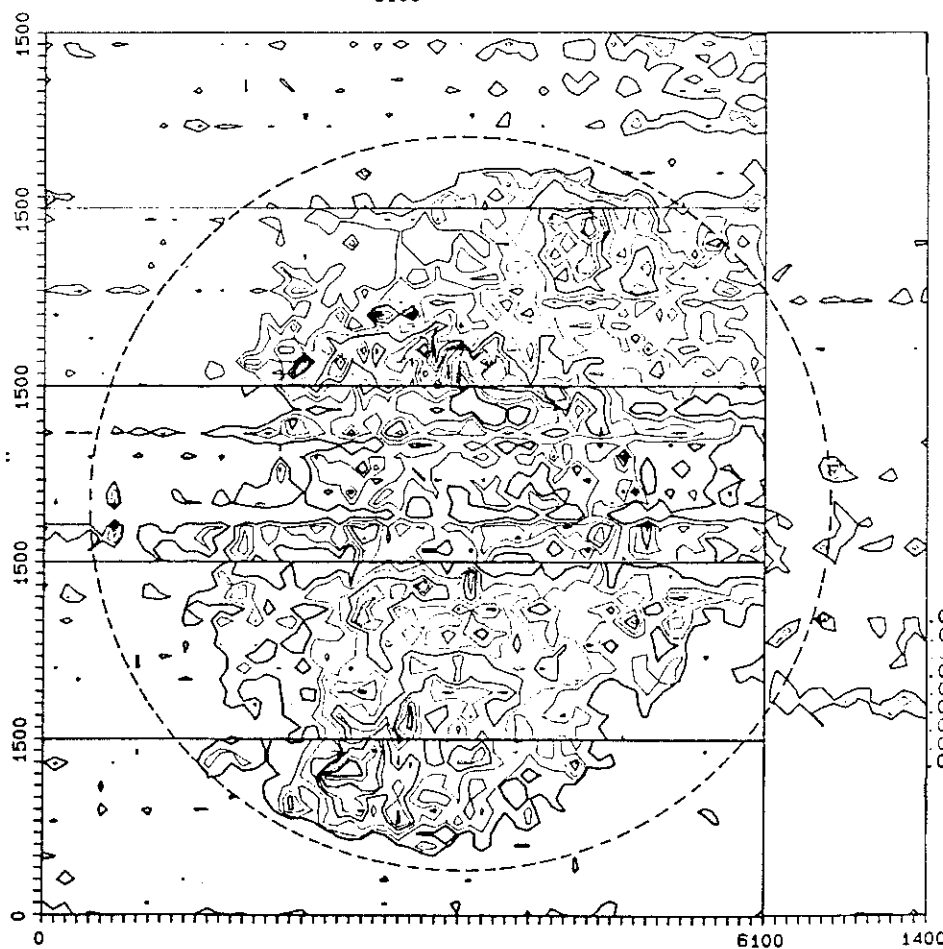
MICROSPECTROSCOPIE I.R.T.F.

Film de polypropylène de
100 μm (680 h sous 10 kVeff
électrodes $\phi = 10 \text{ mm}$).

Fig.16 : Courbes de niveaux :
rapport des fréquences
d'absorption I.R.T.F.
1708/1800 cm^{-1} .

.0028
.0024
.0020
.0016
.0012
.0008
.0004
.0000

Fig.18 : Courbes de niveaux :
rapport des fréquences
d'absorption I.R.T.F.
1018/1050 cm^{-1} .



.0088
.0076
.0064
.0056
.0048
.0036
.0028
.0016
.0008

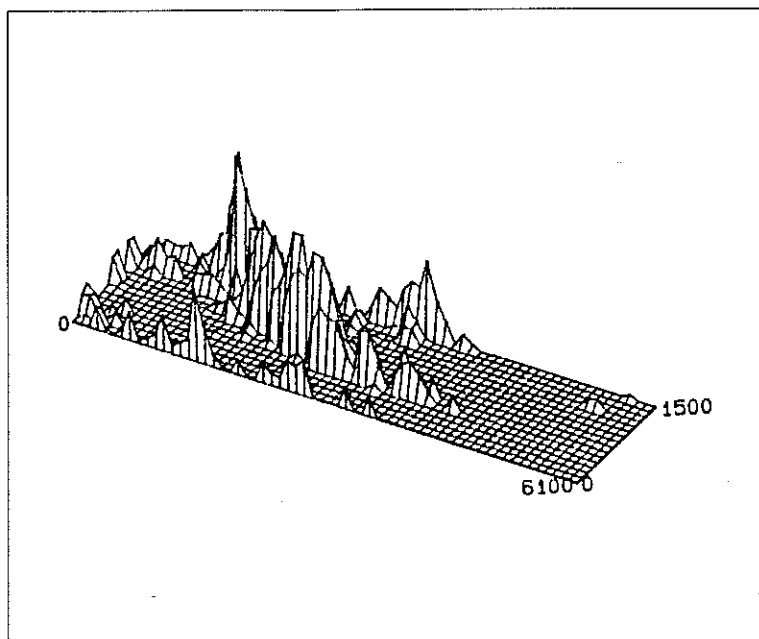


Figure 17 : Cartographie en 3 dimensions de l'absorption due à l'acide dans la couronne C (7-10).

La Figure 18 montre la cartographie de la différence d'absorption $A(1020) - A(1050)$. Les produits correspondant à l'absorption à 1020 cm^{-1} sont localisés essentiellement au centre de la zone sous champ.

La cartographie d'un pic caractéristique du solvant à 1605 cm^{-1} montre que la concentration du liquide dans la zone centrale est environ de 5 % inférieure à celle dans la zone se situant en bordure d'électrode. Cette observation serait en faveur d'une densification du matériau par un mécanisme de réticulation. Nous ne pouvons toutefois écarter la possibilité d'un écrasement de la partie centrale du film par fluage à $T = 80^\circ\text{C}$ pendant 630 h. Nous n'avons pas vérifié ce dernier point.

III.1.3 Mesure de cristallinité par diffraction X aux grands angles

A. Conditions expérimentales

L'analyse a porté sur des films de $13,5\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Ces films ont été vieillis sous un gradient de $135\text{ V}/\mu\text{m}$, à 80°C , en atmosphère d'oxygène ($\text{PO}_2 = 1,5\text{ bar}$).

Comme pour l'analyse des masses macromoléculaires, nous avons découpé les films en différentes régions. La partie centrale du film n'a pas pu être analysée en raison de la taille de l'échantillon.

Nous n'avons pas pu nous affranchir totalement des effets de texture provenant du bi-étirement du film en le tressant comme indiqué par Corsi [3] (voir annexe).

Les raies ont été indexées à partir du travail de thèse de Bottin [7].

B. Résultats

Le spectre présenté sur la Figure 19 représente le spectre de diffraction de la couronne C (7-10) d'un film vieilli.

La très faible composante d'un fond continu et des raies bien définies indiquent que nous sommes en présence d'un échantillon fortement cristallin.

La cristallinité est calculée par la formule de Wedinger modifiée :

$$x_c = \frac{A_c}{A_c + 1,1 A_a}$$

où A_c et A_a correspondent aux aires de la partie cristalline et de la partie amorphe. Nous trouvons un taux de cristallinité de 75 %.

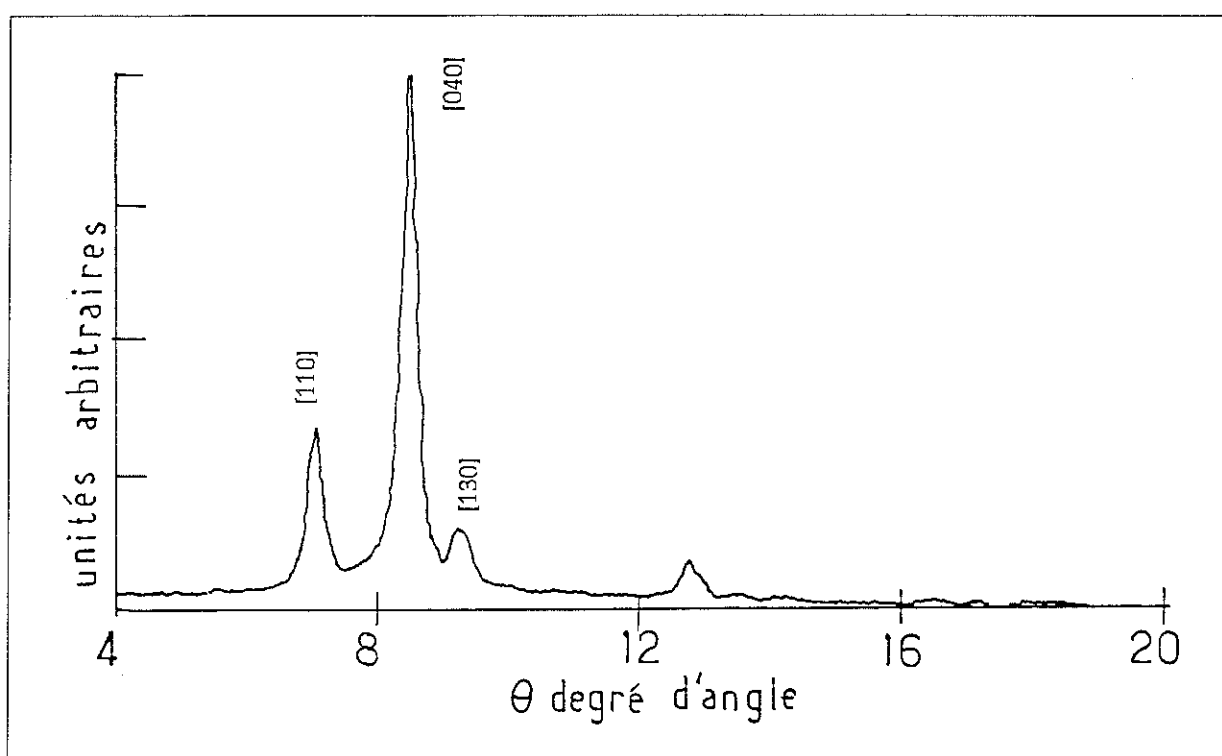


Figure 19 : Diffractogramme de la couronne C (7-10) d'un film vieilli.

Soulignons, au passage, que nous pouvons avoir un ordre de grandeur de la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer (cf annexe IVC) :

$$t = \frac{0,9 \lambda}{b \cos \theta_{hkl}}$$

où : t est la taille des cristallites dans une direction perpendiculaire au plan (h, k, l)
 l est la longueur d'onde du rayonnement X
 θ_{hkl} est l'angle de Bragg
 b est la largeur intégrale de la raie hkl .

Nous obtenons une taille de cristallite de l'ordre de 200 Å. Cet ordre de grandeur est en accord avec les résultats publiés par Nath et col. [8] sur la taille de cristallites dans des films de polypropylène et de polyéthylène de 50 µm d'épaisseur.

Lorsque nous comparons le spectre de la Figure 19 avec le spectre d'un film imprégné et non vieilli, ou le spectre de la zone hors champ d'un film vieilli, nous remarquons que les spectres sont parfaitement superposables.

Ceci nous permet d'affirmer :

- qu'il n'y a pas de variation significative du taux de cristallinité lors du vieillissement sous champ électrique,
- qu'il n'y a pas de modification significative de la taille des cristallites.

Cependant, la mesure de cristallinité aux grands angles est caractéristique de domaines cristallins suffisamment étendus. Aussi, les mesures ne nous donnent aucun renseignement sur l'organisation éventuelle de la phase amorphe en petits domaines cristallins.

III.1.4. Mesures de pertes diélectriques en basse tension

A. Partie expérimentale

Les pertes du film de polypropylène en basse tension sont mesurées à l'aide d'un pont Général Radio 1621 en réalisant un condensateur dont le film constitue le diélectrique solide.

Le contact des électrodes avec le film est toujours un problème délicat. L'utilisation de laque d'argent introduit un solvant qui diffuse dans le polymère et contribue à augmenter ses pertes. Le dépôt d'un film d'aluminium sur les faces d'un polymère imprégné pose un problème d'adhésion qui nous a semblé insurmontable.

Quant aux électrodes massives réalisées avec les machines outils à notre disposition, elles n'assurent pas toujours un contact intime avec le film en raison du manque de rectitude de la surface. Ce mauvais contact introduit entre l'électrode et le film une couche de liquide ou d'air (respectivement pour un film imprégné ou sec), dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs microns, à laquelle vient s'ajouter une couche de 1 µm due à la rugosité de surface.

Le condensateur réalisé peut être schématisé par l'association série de deux circuits RC parallèle qui représentent le comportement du film et de la couche de liquide ou d'air (Schéma 8).

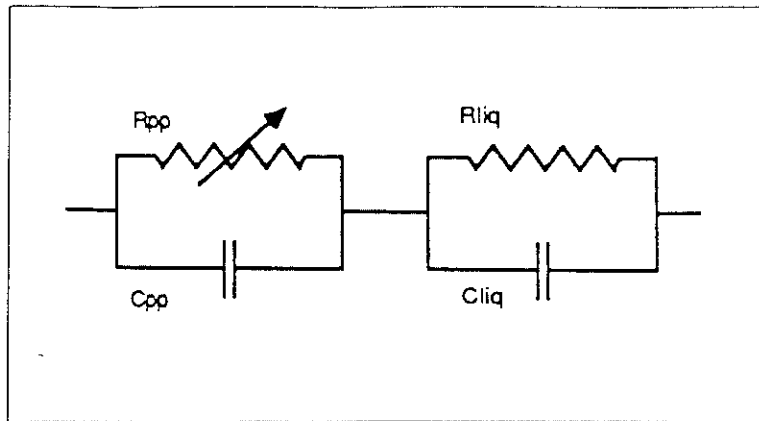


Schéma 8 : Modélisation d'un film de polypropylène en série avec une couche de liquide.

Nous montrons qu'aux fréquences élevées les pertes mesurées représentent les pertes du polymère et qu'elles s'expriment par :

$$(\tan\delta)_{\text{mesurées}} = (\tan\delta)_{\text{polymère}} \cdot y$$

$$\text{où } y = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_p}{\epsilon_L} \cdot \frac{\epsilon_L}{\epsilon_p}}$$

où ϵ est la constante diélectrique relative
 e est l'épaisseur du diélectrique
 p, L des indices qui se rapportent respectivement au polymère et au liquide.

Nous voyons, à partir de cette formule, que pour estimer correctement les pertes du polymère, il est nécessaire de diminuer autant que possible l'épaisseur de la couche de liquide. A cette fin, nous avons réalisé une cellule avec des cales de mesures de précision Johnson dont la surface est d'une très grande rectitude géométrique. Ces électrodes de géométrie parallépipédique d'une largeur de 8 mm sont montées croisées, comme indiqué sur le Schéma 9 ci-après. La surface utile est de 64 mm².

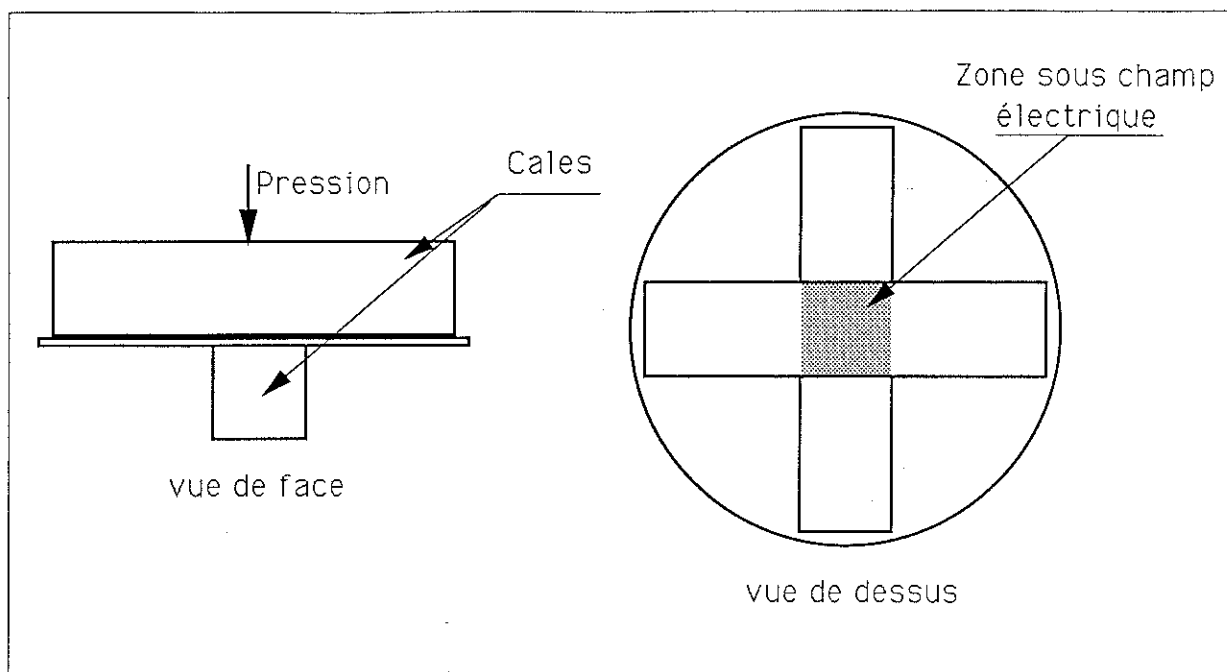


Schéma 9 : Cellule de mesures de pertes.

Afin d'assurer un bon contact de l'ensemble, nous appliquons une pression de 5 bars.

N.B. : Pour des pressions supérieures à 20 bars, nous avons constaté un fluage du film au cours du temps. Nous n'avons donc pas cherché à appliquer une pression supérieure pour atténuer la couche de liquide due à la rugosité du film. Dans ces conditions, en prenant pour $\epsilon_p \sim 2,2$ et $\epsilon_L \sim 2,66$ y vaut 0,95.

Nous commettons une erreur de 5 % sur la détermination des valeurs des pertes du polymère. Par la suite, nous négligeons cette erreur.

Les mesures ont porté sur des films provenant de vieillissement en atmosphère d'oxygène à $T = 80^\circ\text{C}$ sous un champ de $135 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Nous avons comparé la zone sous champ à la zone hors champ, sans faire de différence entre la couronne et la zone centrale. Les pertes sont mesurées à 20°C sous une tension de 1,5 V dans une gamme de fréquences de 20 Hz à $5 \cdot 10^4$ Hz.

B. Résultats

Nous présentons sur la Figure 20 les pertes d'un film : sec (a), imprégné d'un liquide d'une grande résistivité (b), vieilli dans la zone sous champ (c) et hors champ (d).

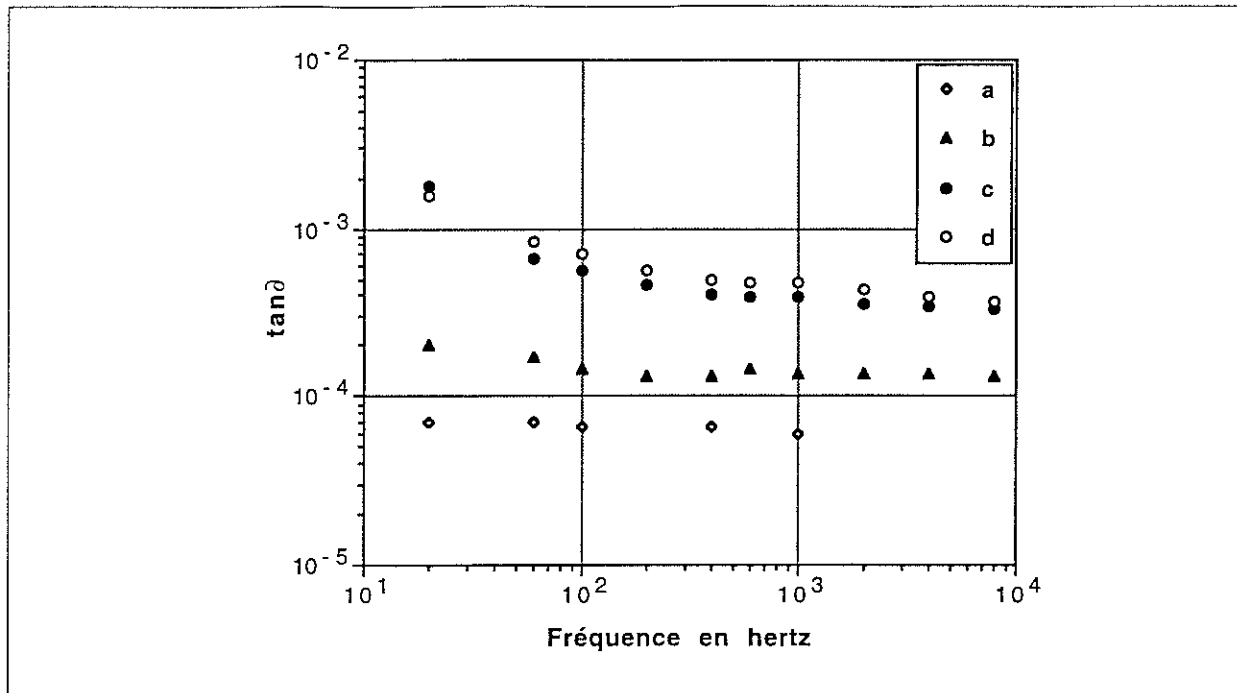


Figure 20 : Pertes d'un film : sec (a), imprégné d'un liquide d'une grande résistivité (b), vieilli dans la zone sous champ (c) et hors champ (d).

Nous notons que les pertes d'un film de polypropylène séché à 80°C pendant 48 heures sont indépendantes de la fréquence dans la gamme 20 – 10⁴ Hz et valent 8 10⁻⁵. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs données par d'autres auteurs [9].

Lorsque le film est imprégné avec un liquide de résistivité supérieure à 10¹² Ωm, les pertes décroissent lentement entre 20 et 100 Hz pour devenir constantes au-delà de cette fréquence. Leur valeur à 8 10³ Hz est de 1,4 10⁻⁴ soit 2 fois plus importantes que les pertes d'un film sec. Il est à noter que la capacité varie de moins de 2 pour 1000 lorsque la fréquence évolue de 20 à 10⁴ Hz.

La variation avec la fréquence des pertes de films vieillis – Figures 20-c et d – est analogue à celles d'un film neuf imprégné. A haute fréquence, la valeur des pertes est de l'ordre de 3 10⁻⁴. Nous ne remarquons pas de différence entre la zone hors champ et la zone sous champ, ce qui nous permet d'affirmer que l'augmentation des pertes n'est pas due à un vieillissement électrique.

Afin de mieux cerner l'origine de cette augmentation des pertes, nous avons extrait l'imprégnant contenu dans la feuille de polypropylène en la lavant dans du méthanol à 60°C pendant 1 heure. Les feuilles ont été séchées à 80°C sous vide pendant 24 heures. Nous mesurons à 8 10³ Hz un niveau de pertes de 9 10⁻⁵ qui est comparable à celui d'un polymère neuf sec.

L'augmentation des pertes est attribuée à l'imprégnant contenu dans les parties amorphes. Sa valeur identique dans la zone hors champ et la zone sous champ électrique nous permet d'affirmer qu'elle n'est pas la conséquence d'un vieillissement provoqué par le champ électrique. Nous montrerons, dans le chapitre concernant le vieillissement du liquide sous champ, que la baisse de résistivité du liquide, après un essai d'endurance de trente heures, provient d'une

contamination par des impuretés contenues dans le corps en téflon. D'après des études antérieures [1, 9, 10], il ressort que l'interprétation des pertes des polymères est un problème difficile. Dans notre étude, ces mesures n'étant pas corrélées à l'abaissement de tension de claquage (puisque'il n'y a pas de différences marquées entre la zone sous champ et la zone hors champ électrique), nous n'avons pas cherché davantage à comprendre leur signification.

III.1.5. Observation de la surface du film par microscopie électronique à balayage

A. Conditions expérimentales

L'analyse des solides isolants en microscopie électronique à balayage pose le problème de la localisation des charges sur leur surface. L'accumulation des charges induit une déflexion du pinceau électronique incident. L'image de la surface est fortement perturbée.

Afin de palier ce problème, une fine couche de carbone est déposée sur la surface du film pour la rendre conductrice. Une image de bonne qualité est obtenue pour des tensions d'accélération des électrons comprise entre 10 kV et 15 kV. Les feuilles proviennent de vieillissements en atmosphère d'oxygène ($PO_2 = 1,5$ bar) à une température de 80°C sous des champs de 66 et $135\text{ V}/\mu\text{m}$.

B. Observations

La surface du film directement en contact avec l'électrode ne présente une dégradation visible en microscopie électronique à balayage qu'au droit de l'arête de l'électrode. Nous pouvons voir, sur la Photo 3 que cette zone dégradée s'étend à l'intérieur de la zone soumise au champ électrique sur des distances comprises entre 100 et $500\text{ }\mu\text{m}$. Les Photos 4 et 5 représentent un agrandissement de cette zone. Nous remarquons la présence de piqûres et de dépôt d'aspect blanchâtre. Nous n'avons pas cherché à analyser la constitution chimique de ces dépôts.

Un grossissement des piqûres (Photo 5) montre qu'elles se présentent sous forme de cratères dont le diamètre varie entre $0,1$ et $5\text{ }\mu\text{m}$. Par contre, la surface qui est en contact avec le deuxième film de polymère ne présente pas de défaut. Nous pensons donc que ces piqûres sont l'œuvre de décharges suffisamment énergétiques pour fondre le polymère.

Afin de fixer les idées, calculons l'énergie qu'il faut pour fondre un volume de polypropylène de $1\text{ }\mu\text{m}^3$. Pour une masse M de polymère, il faut une quantité de chaleur :

$$Q = M (C_p \Delta\Theta + H_f).$$

où C_p est la capacité calorifique à pression courante.

$\Delta\Theta$ est l'écart de température entre température de fusion du matériau et la température initiale.

H_f l'enthalpie de fusion du polymère.

Pour simplifier le problème, nous avons considéré que le polymère est cristallin à 100 %.

Avec les valeurs suivantes [12] :

$$C_p = 2 \text{ kJ / kg K}$$

$$H_f = 20 \text{ g kJ / kg}$$

$$T_f = 170^\circ\text{C}$$

on calcule que la fusion d'un volume de $1 \mu\text{m}^3$ de polypropylène nécessite une énergie de $4 \cdot 10^{-10}$ J. C'est l'énergie d'une décharge de 4 pC sous une différence de potentiel de 100 volts.

Nous avons vu au chapitre précédent que nous écartions l'existence de décharges supérieures à 0,1 pC dans nos modèles de condensateurs. Il est cependant possible que les piqûres constatées proviennent d'une érosion progressive au cours du temps par des décharges inférieures à 0,1 pC, générées par un renforcement de champ sur le bord de l'électrode.

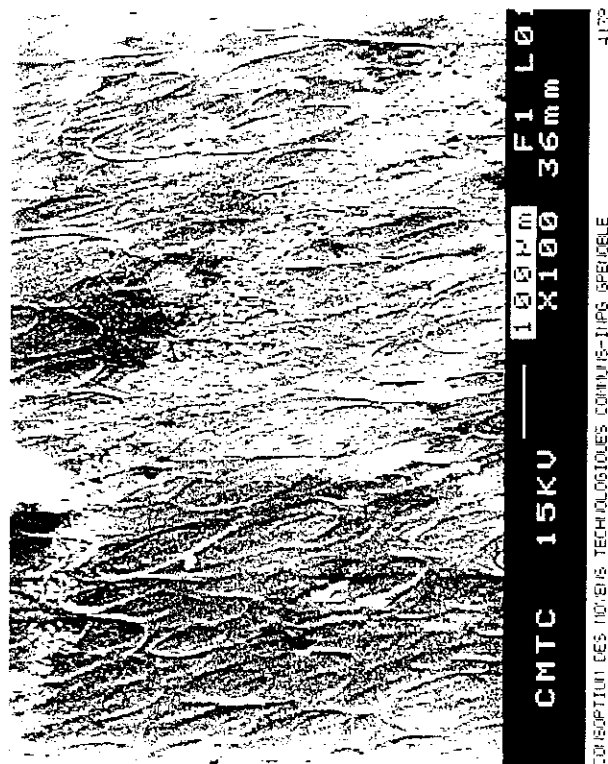


Photo 3 : Bord la zone sous champ (au droit de l'arête), d'un film de polypropylène vieilli sous $135 \text{ V}/\mu\text{m}$ à 80°C en atmosphère d'oxygène.



Photo 4 : Détail de la photo 3. Zone piquée.

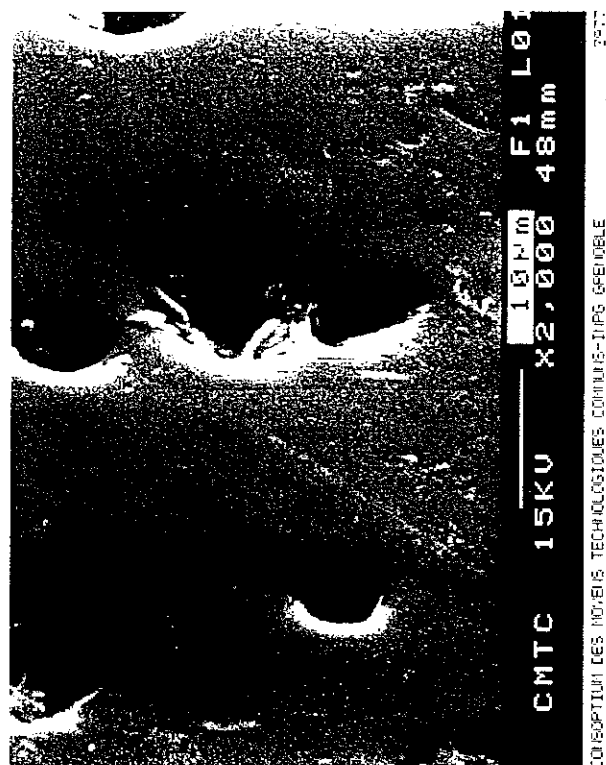


Photo 5 : Détail de la photo 3. Grossissement des piqûres.

CONCLUSION

Les cartographies Infra-Rouge (Figures 16 et 18) mettent clairement en évidence que la zone sous champ électrique subit deux attaques chimiques différentes :

- l'une dans la couronne C (7-10) où il y a coexistence de radicaux et d'oxygène conduit à une oxydation radicalaire du polypropylène selon le schéma classique décrit dans la partie théorique. L'addition rapide de l'oxygène sur des radicaux alkyls conduit à la formation de radicaux peroxy puis d'hydroperoxyde comme produits intermédiaires. La décomposition des hydroperoxydes par différentes voies radicalaires conduit :

- à la formation d'acide, de cétones, d'ester, de γ lactones, ...
- à la diminution de la longueur des chaînes macromoléculaires par coupure en β .

Nous notons que l'oxydation n'est pas homogène. En certains points, l'absorption des bandes d'oxydation est deux à trois fois plus forte

- L'autre attaque, dans la zone centrale où le mécanisme de génération de radicaux est contrôlé par la diffusion d'une impureté conduit à la formation de produits que nous n'avons pas réussi à identifier.

Ces observations sont confirmées par les mesures de masse macromoléculaire. Nous enregistrons la plus grande variation dans la couronne C (7-10) où la diminution de masse macromoléculaire en poids est de 50 %. Ce résultat montre également que la dégradation se fait en volume. Dans la zone centrale, une diminution moins importante, de l'ordre de 20 % peut s'expliquer par l'absence d'espèces réactives.

Dans la couronne C (10-14) située dans la zone hors champ à la périphérie de l'électrode, nous mettons en évidence une diminution de la masse macromoléculaire provenant d'une attaque radicalaire, très certainement provoquée par des radicaux qui ont diffusé à partir de la zone sous champ. Nous ne mesurons pas cette attaque en Infra Rouge certainement à cause du manque de sensibilité de la technique.

L'addition d'époxyde à l'imprégnant réduit l'abaissement de masse macromoléculaire dans la couronne C (7-10) de 40 % et semble avoir empêché une attaque de la zone centrale.

Si nous montrons, à l'aide des mesures de masse macromoléculaire, que le volume du film est transformé, en revanche, nous ne constatons pas de variation de l'indice de cristallinité ou de la taille des cristallites par diffractions X aux grands angles. Par contre, nous mesurons une augmentation des pertes du film en champ faible et à 20°C d'un facteur 3 que nous attribuons au liquide contenu dans les parties amorphes.

III.2. CARACTERISATION DU LIQUIDE

Afin d'évaluer le vieillissement de l'imprégnant au bout d'un temps correspondant à la durée de vie d'un condensateur vieilli dans les conditions standards ($P_{O_2} = 1,5$ bar, $T = 80^\circ\text{C}$, $E = 135$ V/ μm , nous avons mesuré les pertes du liquide en basse tension, l'indice d'acidité (par la méthode décrite en annexe IV) ainsi que l'absorption UV du liquide avant et après vieillissement. L'analyse des composés d'oxydation par chromatographie en phase gazeuse n'a pu être réalisée en raison de la complexité du liquide. En effet, l'analyse chromatographique du liquide avant vieillissement révèle de nombreux produits dont la nature chimique nous est inconnue.

Nous avons également évalué le vieillissement thermique du liquide en atmosphère d'oxygène afin de mieux cerner son comportement dans les condensateurs.

III.2.1. Vieillissement du liquide dans le condensateur

Les condensateurs dont provient le liquide vieilli ont claqué entre 20 et 30 heures.

Des condensateurs témoins identiques aux précédents sont vieillis simultanément, mais sans champ électrique, dans le but de préciser la contribution d'une contrainte thermique au vieillissement. Tous les condensateurs ont été retirés de l'étuve au bout d'une durée de 30 heures.

Nous présentons dans le Tableau XVII ci-dessous les valeurs de la résistivité et de l'indice d'acide.

	Avant vieillissement	Après vieillissement	Vieillissement sans champ
ρ (Ωm)	$3 \cdot 10^{12}$	$4,2 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$
indice d'acide M	$< 10^{-6}$	$< 10^{-6}$	$< 10^{-6}$

Tableau XVII : Influence du vieillissement sur les caractéristiques du liquide.

La résistivité du liquide après vieillissement sous champ électrique a chuté d'un facteur 7. Nous remarquons une baisse comparable de la résistivité du liquide provenant du condenseur témoin. Cette baisse peut-être due à une pollution du liquide par des impuretés provenant du corps en téflon de la cellule. En revanche, nous n'observons aucune variation de l'indice d'acide après un vieillissement de 30 heures avec ou sans champ électrique. Afin de savoir si la chute de résistivité du liquide est due à un vieillissement thermique ou à une contamination, nous suivons l'évolution des pertes du liquide placé dans une atmosphère d'oxygène ($P_{O_2} = 1,5$ bar) à $T = 80^\circ\text{C}$ à l'aide d'une cellule dont le Schéma est montré ci-dessous.

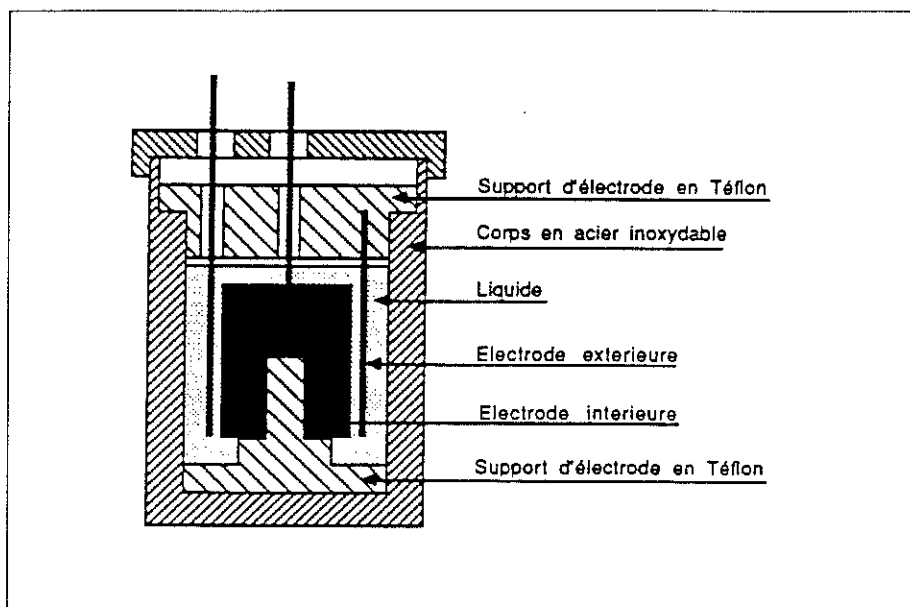


Schéma n° 10 : Cellules de mesure de pertes du liquide.

L'évolution des pertes est montrée Figure 21.

Nous n'observons aucune variation significative des pertes. L'abaissement de résistivité provient donc d'une contamination.

La Figure 22 représente le spectre UV du liquide. Nous notons entre 220 et 280 nm la contribution des noyaux aromatiques, ainsi qu'une série de pics compris entre 320 et 420 nm identifiée par E. Sébillotte [1] comme étant les pics d'absorption de composés polyaromatiques : l'anthracène ($8 \cdot 10^{-4}$ M) et le 9 méthylantracène ($3 \cdot 10^{-3}$ M). Nous constatons qu'il n'y a pas de disparition significative des composés aromatiques après un vieillissement électrique ou purement thermique d'une durée de 30 heures. Le spectre UV après vieillissement est identique à celui tracé avant vieillissement.

Nous ne mettons en évidence aucun vieillissement du liquide après une durée de 30 heures. Néanmoins, nous ne pouvons pas affirmer qu'il ne se produit pas une oxydation de la couche de liquide comprise entre le film et l'électrode. Notons que le rapport entre le volume de liquide environnant dont nous mesurons les propriétés et le volume de l'interstice de liquide de la zone sous champ électrique est de l'ordre de quelques 10^{12} . Si une oxydation de cette couche existe, les produits formés sont dilués dans le liquide environnant et ne sont pas détectables par les techniques que nous avons utilisées.

Ces résultats contrastent avec ceux établis par E. Sébillotte [1]. En effet, cet auteur montre que le liquide provenant d'un condensateur vieilli dans des conditions identiques aux nôtres a une résistivité de l'ordre de $5 \cdot 10^{10} \Omega\text{m}$ et que la concentration en composés polyaromatiques a diminué de moitié. Il faut remarquer toutefois que ces mesures ont été effectuées après que les condensateurs aient séjourné 160 heures en atmosphère d'oxygène à une température de 80°C .

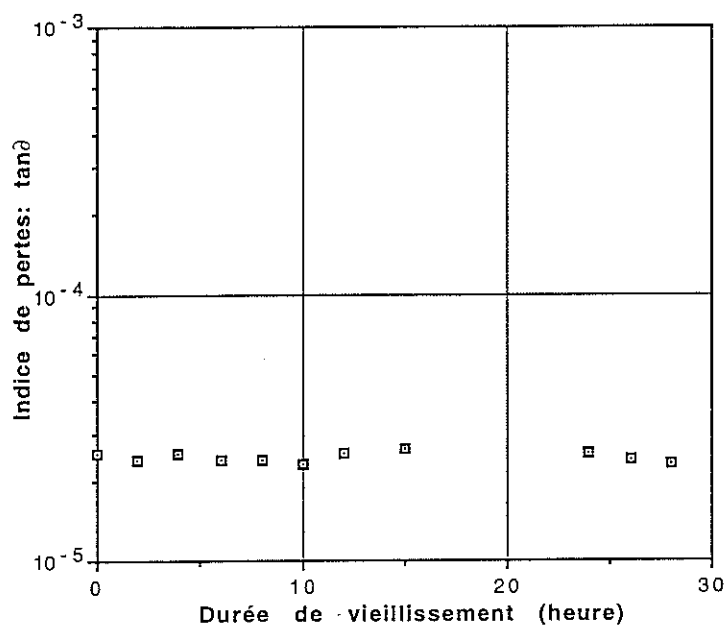


Fig 21 : Evolution des pertes du liquide à 40 Hz en atmosphère d'oxygène à 80° C

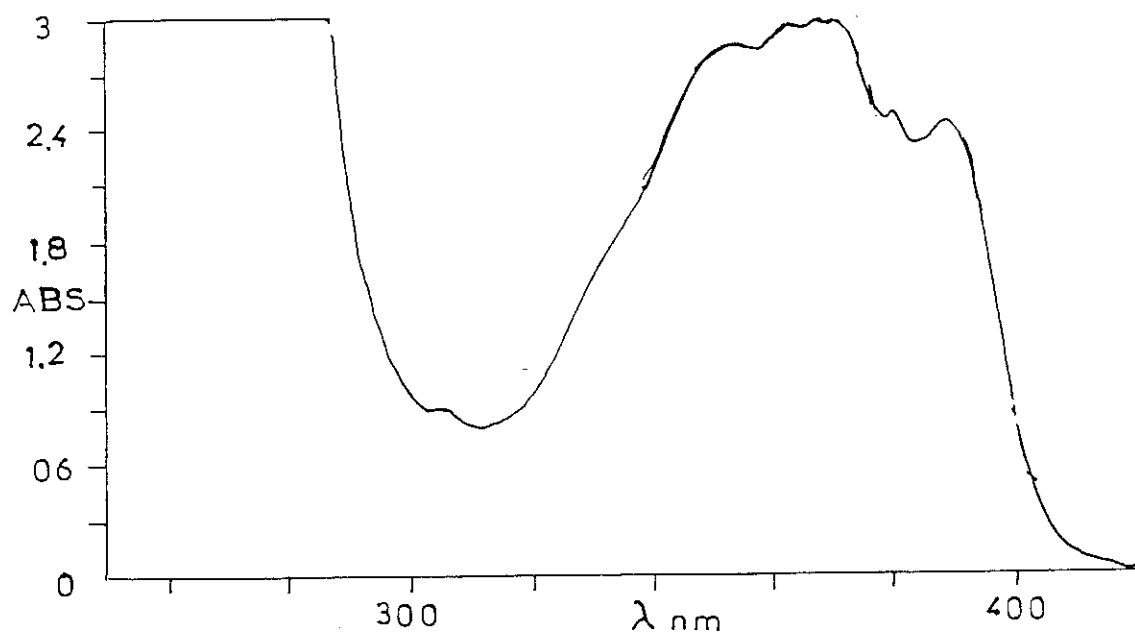


Fig 22 : Spectre UV du liquide provenant d'un condensateur vieilli thermiquement pendant 30 heures

Nous pensons que le vieillissement constaté provient d'une oxydation thermique du liquide. Afin de vérifier ce point et de comparer l'oxydabilité du liquide par rapport à celle du polypropylène, nous étudions l'oxydation thermique du liquide sous atmosphère d'oxygène à une température de 80°C dans le paragraphe suivant.

III.2.2 Oxydation thermique du liquide

A. Conditions expérimentales

L'oxydation thermique du Jarylec C100 a été réalisée dans un cristalliseur d'une contenance d'un litre placé dans une atmosphère d'oxygène de pression partielle 1,5 bar à une température de 80°C.

Nous avons suivi l'indice d'acide (selon une méthode décrite en annexe IV) et la disparition d'anthracène. Nous avons également analysé le comportement du Jarylec C100 lorsqu'il contient un antioxydant et les époxydes comme additif. L'analyse des produits d'oxydation par IRTF est réalisée sur un liquide vieilli thermiquement pendant une durée de 3000 heures.

B. Variation de l'indice d'acide

Les résultats obtenus pour le C100 sont représentés sur la Figure 23-a ci-dessous et comparés à ceux obtenus pour le C100 contenant $5 \cdot 10^{-2}$ M d'un antioxydant ou, $5 \cdot 10^{-2}$ M d'époxyde.

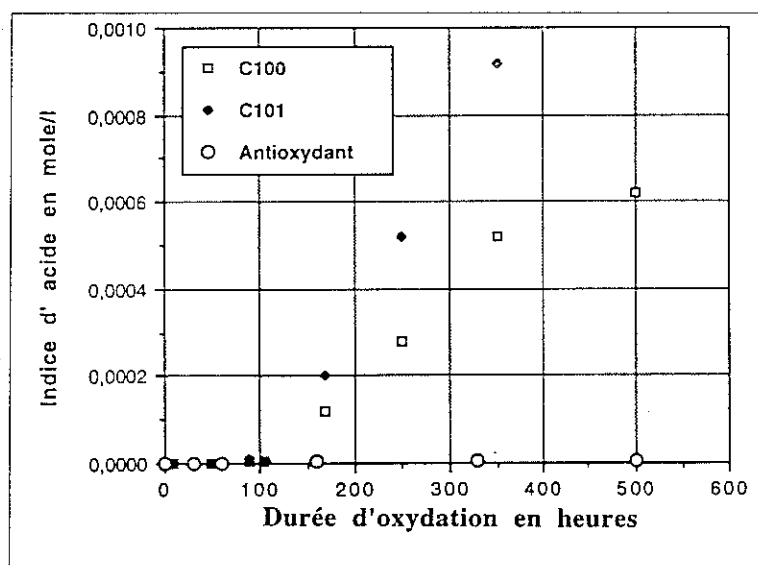


Figure 23-a : Evolution de l'indice d'acide lors d'un vieillissement thermique du liquide.

Les faibles variations d'indice d'acidité pendant les premières 60 heures (Figure 23-b) correspondent à la période d'induction pendant laquelle il y a théoriquement accumulation d'hydroperoxyde (cf partie 1). Lorsque la concentration en hydroperoxyde est suffisante, la vitesse d'oxydation augmente rapidement, l'oxydation du liquide devient autocatalytique.

La courbe d'indice d'acide obtenu avec le C101 à une allure identique à celle obtenue pour le C100. Nous notons cependant que la cinétique de formation des acides est environ deux fois plus rapide. Les époxydes catalysent la réaction d'oxydation du C100. Par contre, lorsqu'un antioxydant phénolique efficace (Ionol ou di-tert-méthylphénol) est utilisé comme additif du Jarylec C100 à concentration identique à celle des époxydes, la période d'induction est augmentée d'un facteur 10 environ et la cinétique de formation des acides est environ 40 fois plus lente que pour le C100 pur.

Ceci exclut toute action antioxydante des époxydes :

- soit comme piègeur de radicaux,
- soit comme décomposeur d'hydroperoxyde.

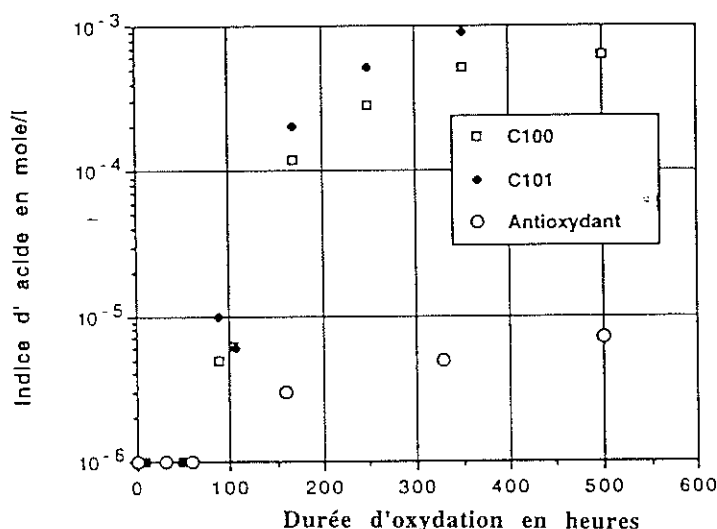


Figure 23-b : Evolution de l'indice d'acide lors d'un vieillissement thermique du liquide, mise en évidence des phases d'induction dans une représentation logarithmique.

C. Analyse UV du liquide

Les spectres UV sont tracés avec un spectrophotomètre UV Perkin Elmer Lambda 2 avec des cuves en quartz de 1 mm d'épaisseur.

Les spectres UV du liquide sont représentés sur la Figure 24.

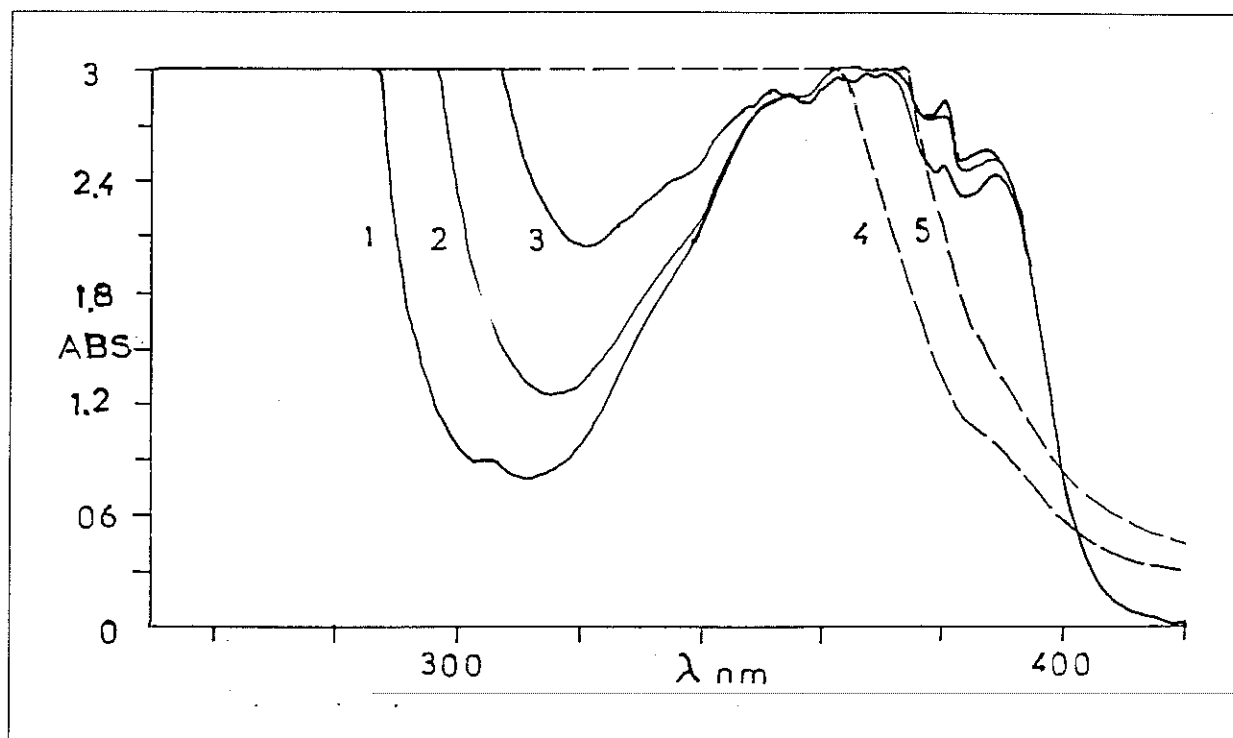


Figure 24 : Evolution du spectre UV du M/DBT vieilli thermiquement à 80°C, en atmosphère d'oxygène, à différents temps de vieillissement : (1) 51 heures, (2) 120 heures, (3) 175 heures, (4) 320 heures, (5) 500 heures.

Nous remarquons que pendant les 320 premières heures d'oxydation, il n'y a pas de transformation des composés polyaromatiques (anthracène et 9 méthyl anthracène).

Cette transformation commence à partir de 320 heures. Après 500 heures d'oxydation les pics d'absorption UV caractéristiques de ces composés ont complètement disparu.

Nous remarquons également sur la Figure 24 un déplacement des pics situés en-dessous de 300 nm vers les plus grandes longueurs d'onde. Ceci correspond très certainement à l'oxydation du mono et dibenzyl toluène. Les produits d'oxydation donnant des raies d'absorption bien définies en IR, nous essayons de caractériser dans le paragraphe suivant, les produits qui se forment.

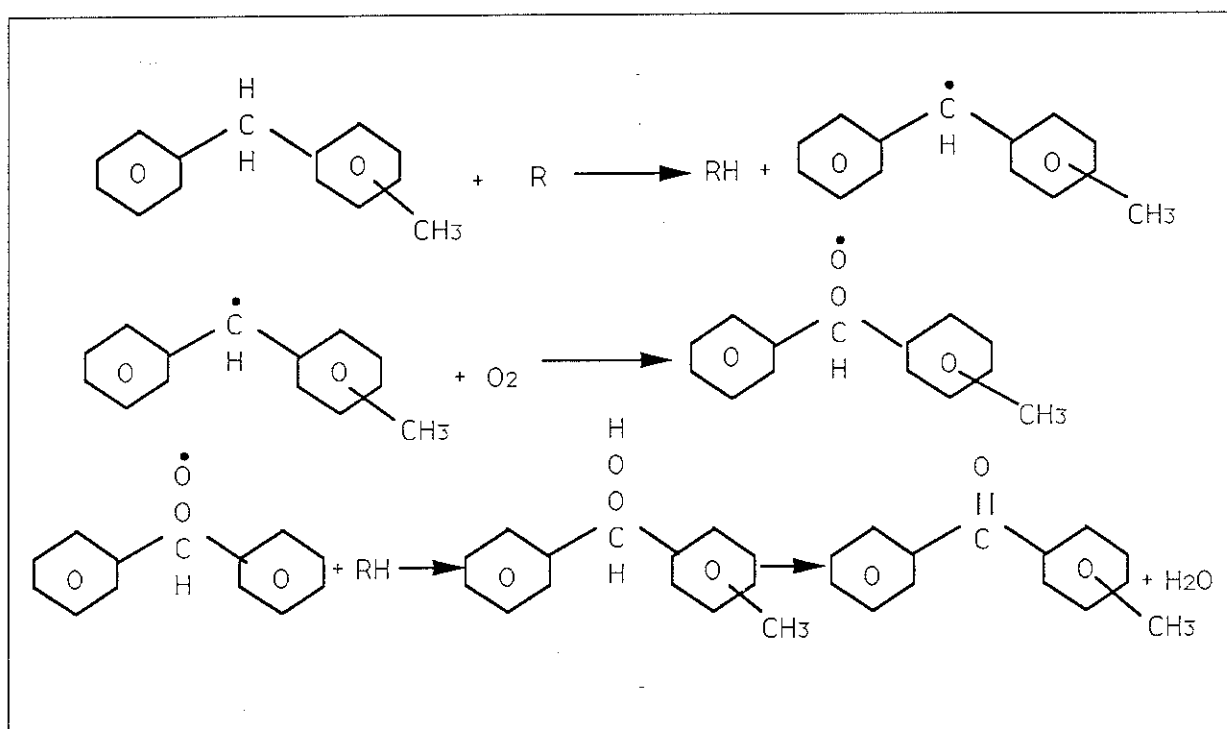
D. Analyse infra-rouge

Nos analyses sont réalisées avec un spectromètre à Transformée de Fourier Nicolet. La résolution est de 4 cm^{-1} . L'épaisseur des cellules à liquide est de 25 μm . Le liquide analysé est du Jarylec C100 qui provient d'un condensateur vieilli sous 2 kV_{eff} en atmosphère d'oxygène pendant 3000 heures. Le liquide oxydé, de consistance très visqueuse, est de couleur orange foncé. Les spectres de la Figure 25 représente l'absorption du liquide oxydé et du C100 avant vieillissement. Les bandes qui apparaissent sont caractéristiques de l'oxydation des produits aromatiques. Par comparaison avec le spectre de la Figure 26, on remarque que les bandes du spectre du liquide oxydé dans la fenêtre 1900 cm^{-1} – 1000 cm^{-1} se superposent avec celles caractéristiques de la benzophénone. Dans la fenêtre 4000 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} , les raies qui

apparaissent sont caractéristiques de groupement hydroxyls et peuvent correspondre à la formation d'eau, d'alcool, d'acide carboxylique.

A partir de ces résultats, nous proposons un schéma d'oxydation du liquide. L'oxydation du liquide va se développer sur les sites des atomes d'hydrogène les plus labiles. A cause des effets de résonance des noyaux phenyls, les hydrogènes les plus labiles de la molécule de monobenzyl toluène sont les hydrogènes du groupement CH₂ et du groupement methyl. On écrit ci-après les réactions d'oxydation des deux sites. Pour des raisons de simplicité et de présentation, nous écrivons les réactions d'oxydation de ces deux sites sur des schémas séparés. Mais il va de soi que, dans la pratique, ces réactions peuvent se produire simultanément ou successivement.

Oxydation du groupement CH₂



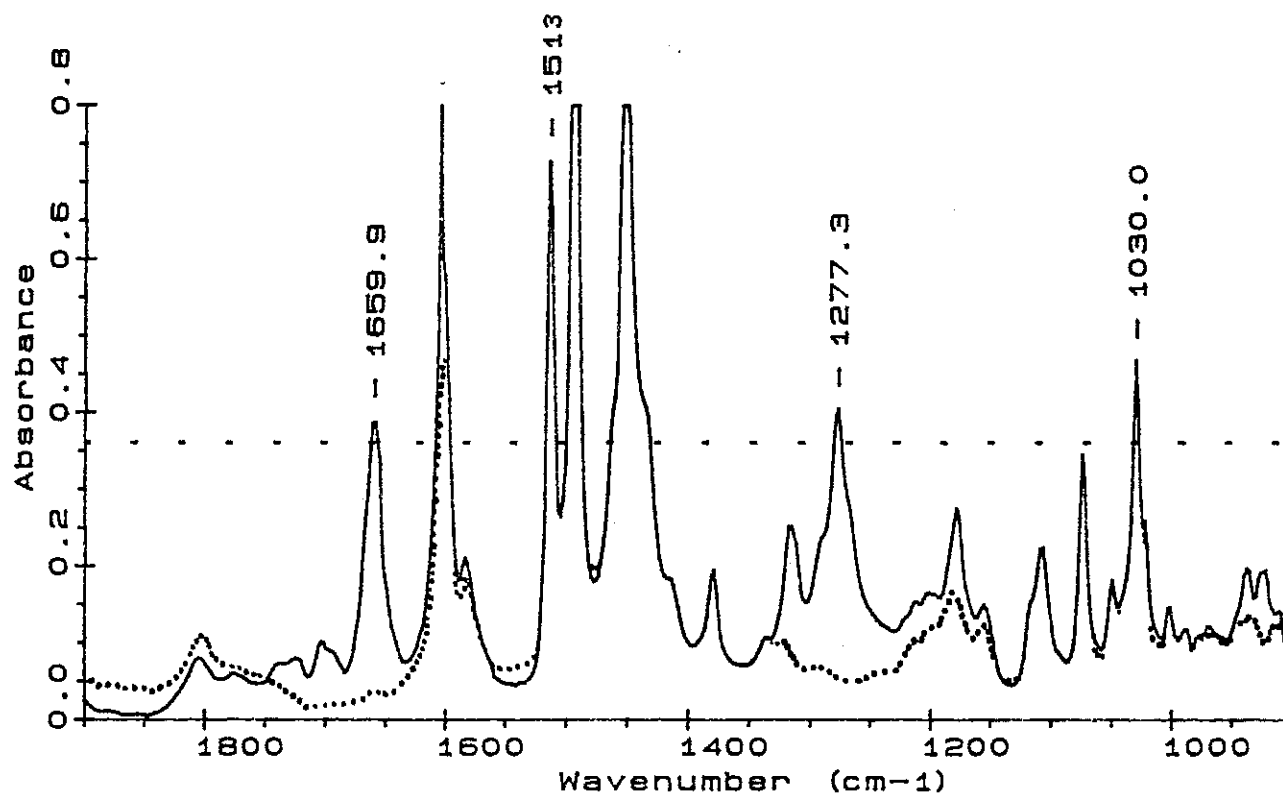


Fig 25 : Spectre Infra-Rouge du liquide oxydé (—), et du C100 (- - -) avant vieillissement. Nous voyons apparaître des raies caractéristiques de l'oxydation des aromatiques.

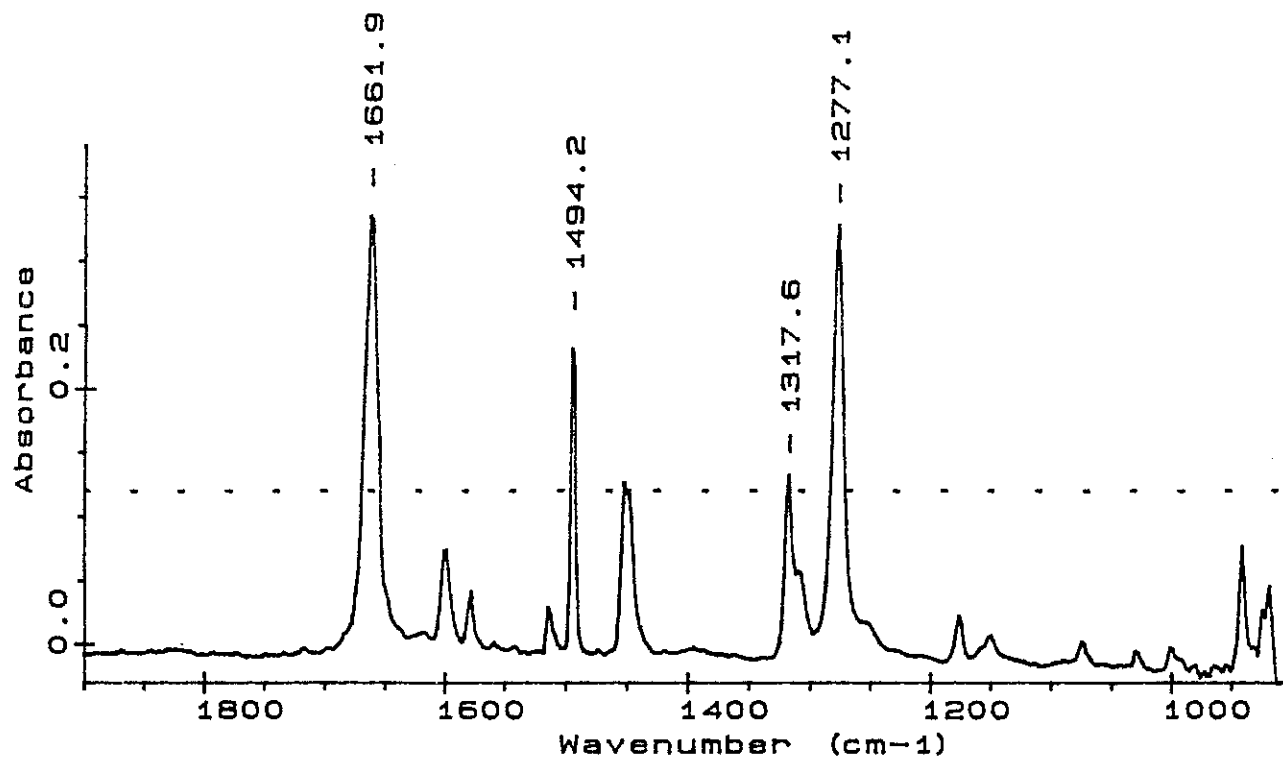
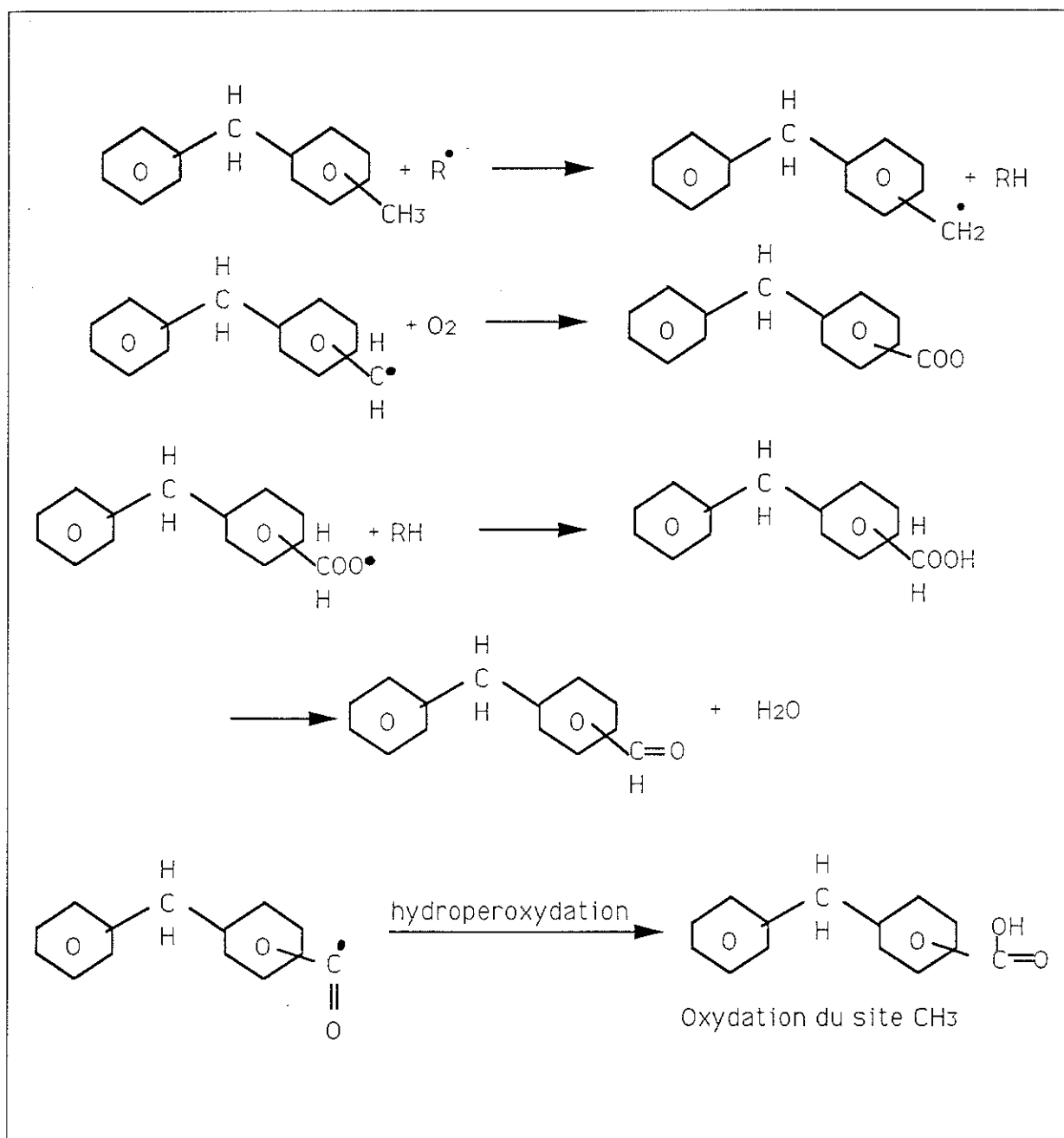


Fig 26 : Spectre Infra-Rouge de la benzophénone. Nous remarquons que les pics de la benzophénone coïncide avec les pics d'oxydation du C100 oxydé.

L'oxydation du groupement méthyl est analogue à l'oxydation du toluène.

Oxydation du groupement CH₃



Ce schéma d'oxydation est un schéma rudimentaire qui n'envisage pas les réactions de fragmentation.

CONCLUSION

Nous montrons que le liquide s'oxyde thermiquement en donnant principalement de la méthylbenzophénone, un acide carboxylique, très vraisemblablement l'acide benzyl benzoïque, de l'eau et des alcools.

En présence de $5 \cdot 10^{-2}$ M d'époxyde, la cinétique d'oxydation est accélérée par un facteur 2.

Par comparaison des époxydes avec un bon anti-oxydant phénolique à concentration égale, nous montrons que les époxydes n'agissent ni comme piègeur de radicaux, ni comme décomposeur d'hydroperoxyde.

Bien que l'oxydation sous champ électrique n'ait pas été clairement mise en évidence, le fait que le film de polypropylène s'oxyde dans la zone sous champ électrique nous incite à penser que le liquide s'oxyde également, mais que les produits formés se dissolvent dans le liquide.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Blais, D.J. Carlsson, D.M. Wiles.
J. Polymer Science : Part A1, vol. 10, pp. 1077-1092 (1972).
- [2] P. Corsi.
Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon (1980).
- [3] Wang Xin-Sheng.
Conference Record of the 1992 IEEE Int. Symp. on Elec. Ins., Baltimore, MD USA,
June 7-10, pp. 87-90 (1992).
- [4] D.J. Carlsson, D.M. Wiles.
Macromolecules, 2, pp. 587-597 (1969).
- [5] J.P. Luongo.
J. Polym. Sc., 42, p. 139 (1960).
- [6] E. Niki, C. Decker, F.R. Mayo.
J. Polym. Sc., 11, pp. 2813-2845 (1973).
- [7] M.F. Bottin.
Thèse de Docteur Ingénieur, Lyon (1979).
- [8] R. Nath, M.M. Perlman.
IEEE Trans. Elec. Ins., vol. 24, n° 3, pp. 409-412 (1989).
- [9] A. Saad.
Thèse de Docteur es-Sciences Physiques, Grenoble (1986).
- [10] S.W. Rowe.
Thèse de Docteur 3^{ème} Cycle, Grenoble (1981).
- [11] Handbook of Polymers.
- [12] W. Schnabel, J. Kiwi.
in Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers,
H.H.G. Jellinek, Ed. Elsevier, New-York, 1978, pp. 149-193.

Chapitre IV

DEGRADATION DU FILM DE POLYPROPYLENE PAR D'AUTRES METHODES

INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence qu'il existe une corrélation entre l'abaissement de la tension de claquage du film et sa dégradation due à une oxydation accélérée par le champ électrique. Néanmoins, nous ne savons pas s'il existe une corrélation de cause à effet entre ces phénomènes. La faible quantité de matériau dégradé dans les condensateurs ne nous a pas permis d'établir une relation entre l'abaissement de tension de claquage et un paramètre caractéristique de l'oxydation. Nous n'avons pas pu mesurer simultanément tension de claquage et absorption Infra-Rouge. Quant aux mesures de masse macromoléculaires, elles ne sont que le reflet d'une dégradation moyenne sur un grand nombre de films et ne nous permettent pas d'avoir accès à une information locale sur un film donné.

Nous avons donc cherché à mettre en œuvre des techniques qui permettent d'oxyder une grande surface de film jusqu'à des niveaux suffisants pour mesurer simultanément la rigidité diélectrique et l'évolution physico-chimique du matériau après traitement.

Nous présentons, dans ce chapitre, les résultats obtenus sur des films que nous avons dégradés :

- soit à l'état sec par un traitement aux décharges électriques dans l'air,
- soit à l'état imprégné sous irradiation UV dans une enceinte saturée en vapeur d'imprégnant.

Notons enfin que, d'une technique à l'autre, nous n'avons pas utilisé des méthodes d'analyse identiques pour des raisons indépendantes de notre volonté.

IV. 1 POLYMERES TRAITES AUX DECHARGES

De nombreuses études ont été entreprises pour déterminer le changement de propriété des matériaux polymériques soumis aux décharges partielles [1-4]. Ces études ont établi que les réactions des espèces présentes dans la décharge [5] avec le polymère sont responsables de l'accroissement de la mouillabilité [6] de l'adhésion de surface [7], des pertes électriques [1] de l'apparition de nouvelles fonctionnalités chimiques [3], ainsi que de l'abaissement de la tension de claquage [1].

Nous avons caractérisé la dégradation par microscopie optique et microscopie à balayage électronique, analyse infra-rouge, chromatographie en phase gazeuse, analyse calorimétrique différentielle, diffraction X aux grands angles et mesure de tension de claquage.

IV.1.1 Conditions expérimentales

La cellule de décharges Schéma 11, similaire à celle décrite en [9], est constituée de deux cylindres coaxiaux distants de 1,1 mm. Le tube pyrex extérieur recouvert de peinture d'argent est

connecté à la masse. La feuille de polypropylène à traiter est enroulée sur l'électrode intérieure portée à la haute tension.

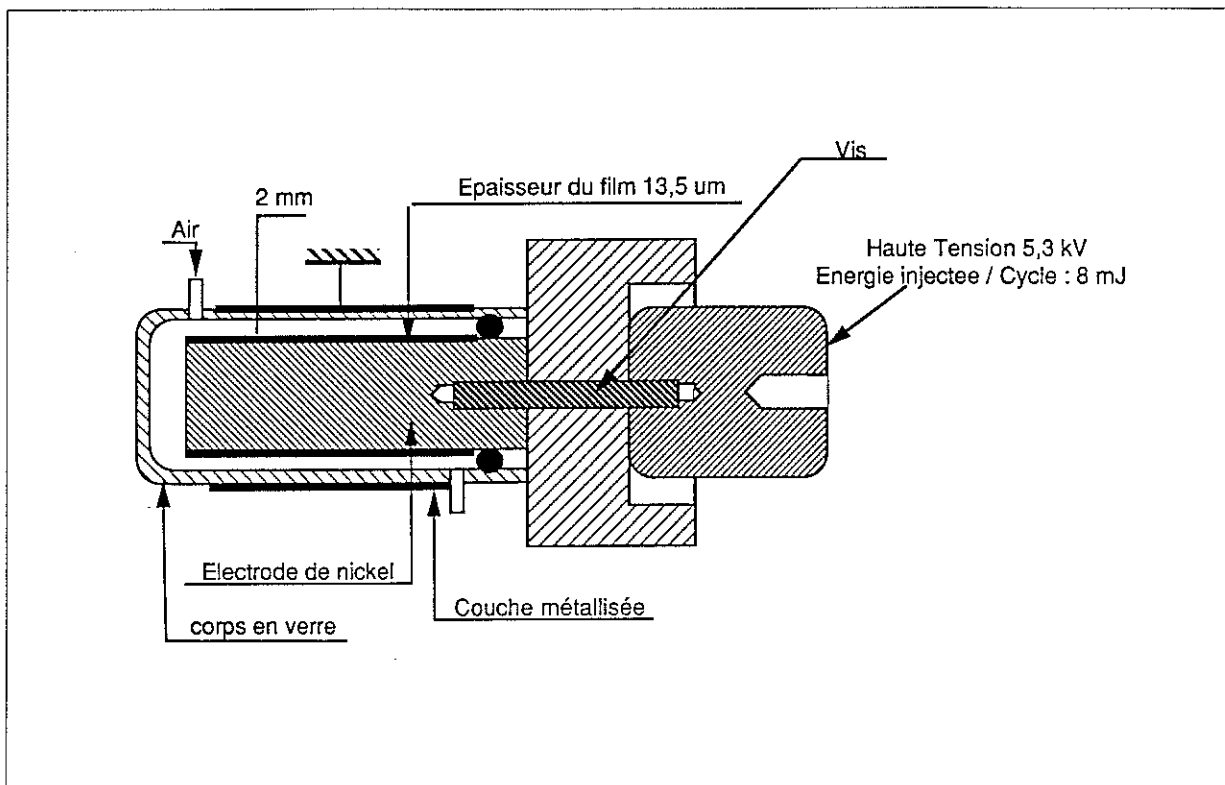


Schéma 11 : Cellule de décharges électriques.

L'énergie électrique dissipée dans les décharges est de 8 mJ/cycle [10] et la tension appliquée aux électrodes de 5,2 kV_{eff}.

- Le film α utilisé sans traitement préalable est le film commercial qui contient un antioxydant de type phénolique.
- Le film β est obtenu à partir du précédent par extraction de l'antioxydant au soxhlet avec du cyclohexane.
- Le film γ est obtenu en traitant à chaud un film de type β avec une solution de cyclohexane contenant 1 % de DGEBA.

L'absence d'antioxydant dans le film β et la présence d'époxyde dans le film γ ont été vérifiées par spectrophotométrie UV.

Les mesures IR ont été obtenues principalement à l'aide d'un spectromètre IR dispersif.

Les enregistrements calorimétriques sont effectués sur un calorimètre différentiel Perkin Elmer DSC 2 couplé à un micro ordinateur et une table traçante. L'appareil est calibré en température et en énergie à l'aide d'un échantillon d'indium. Pendant l'analyse la tête de mesure est balayée par un flux d'azote de débit constant. Chaque analyse porte sur une quantité de matériau d'environ 10 mg soit 8 cm². Afin d'améliorer le contact avec la capsule, le film est découpé en carrés que nous empilons les uns sur les autres. La capsule est fermée par un couvercle que l'on emboutit avec une presse. Le balayage en température dans la gamme 20 – 200°C se fait avec une vitesse de 20°C/mn.

Remarque : La dynamique de mesure du calorimètre ne nous a pas permis d'étudier la transition vitreuse du polypropylène donnée par le fabricant du film à - 40°C [11].

Les mesures de pertes sont effectuées à l'aide d'un pont Général Radio 1621 dans la gamme 20 10⁴ Hz et d'une cellule décrite en annexe.

IV.1.2. Observations microscopiques

Après traitement aux décharges électriques dans l'air, les trois échantillons sont recouverts de gouttelettes de consistance visqueuse [12] (Photos 6 et 7) et présentent des propriétés acides fortement marquées. Ces gouttelettes sont formées essentiellement de chaînes de polypropylène de bas poids moléculaire [6]. Elles sont solubles dans plusieurs solvants polaires, en particulier le méthanol, et insolubles dans un solvant non polaire comme le cyclohexane. Sur les films α , β , ces gouttelettes apparaissent sphériques (Photo 6), alors qu'elles s'étalent largement sur la surface du film γ (Photo 7). Par microscopie optique et électronique à balayage, nous constatons une érosion de la surface des films α , β et mettons en évidence, à la surface du film γ , un dépôt insoluble dans les solvants (Photos 8 et 9). Nous n'avons pas analysé ce dépôt, mais la bonne mouillabilité de gouttelettes polaires suggère qu'il s'agit d'une surface fortement oxydée provenant vraisemblablement du greffage des époxydes sur le film de polypropylène.

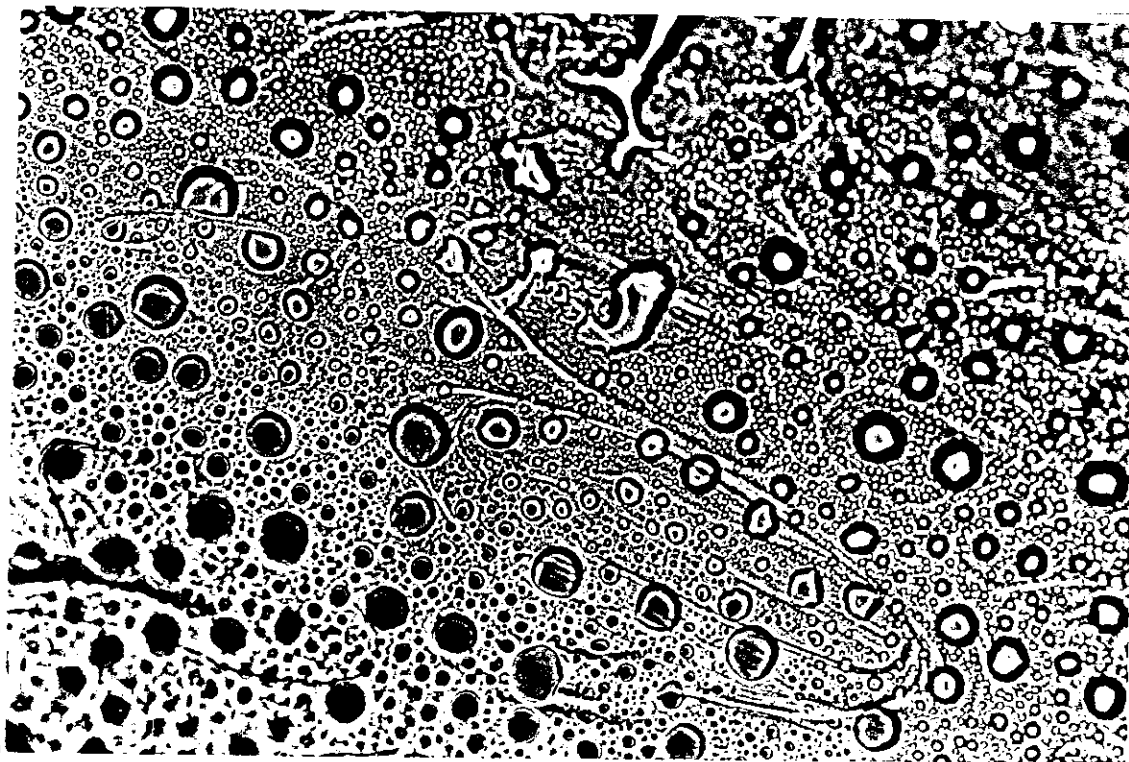


Photo 6 : Film β (sans antioxydant) après un traitement sous décharges électriques dans l'air de 2 heures. Nous observons que les gouttelettes oxydées ne mouillent pas la surface. Echelle 2,4 cm = 100 μ m.

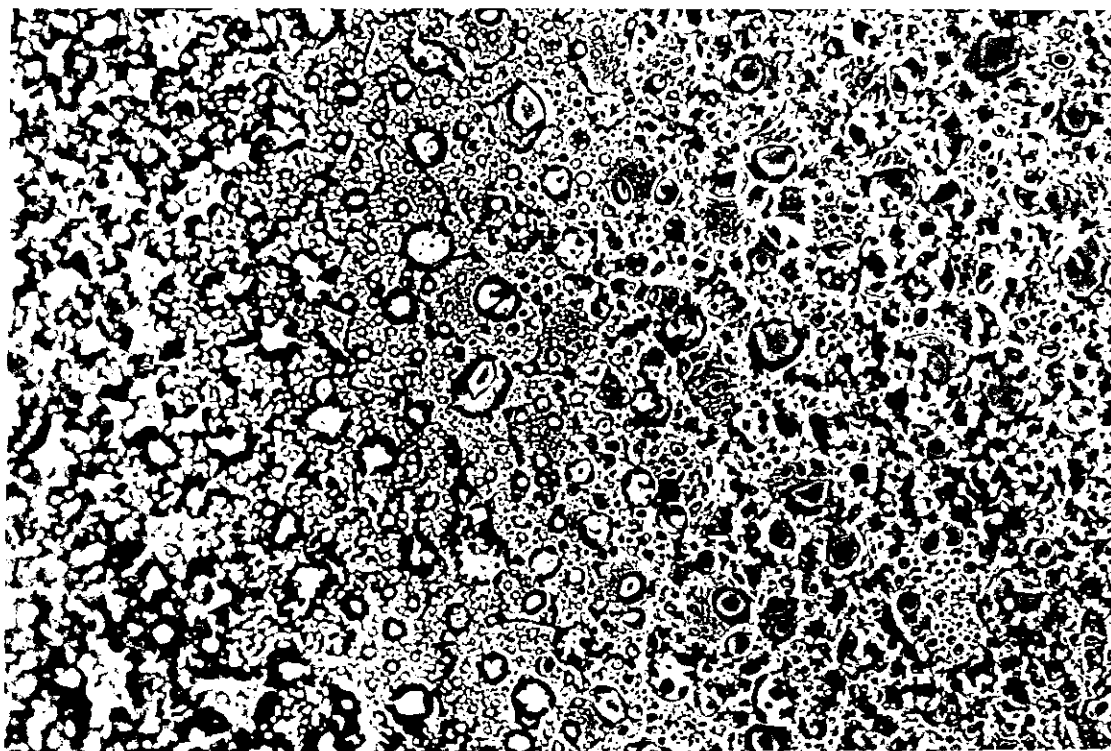


Photo 7 : Film γ (avec DGEBA) après un traitement sous décharges électriques dans l'air de 2 heures. Nous observons que les gouttelettes oxydées mouillent la surface. Echelle 2,4 cm = 100 μ m.

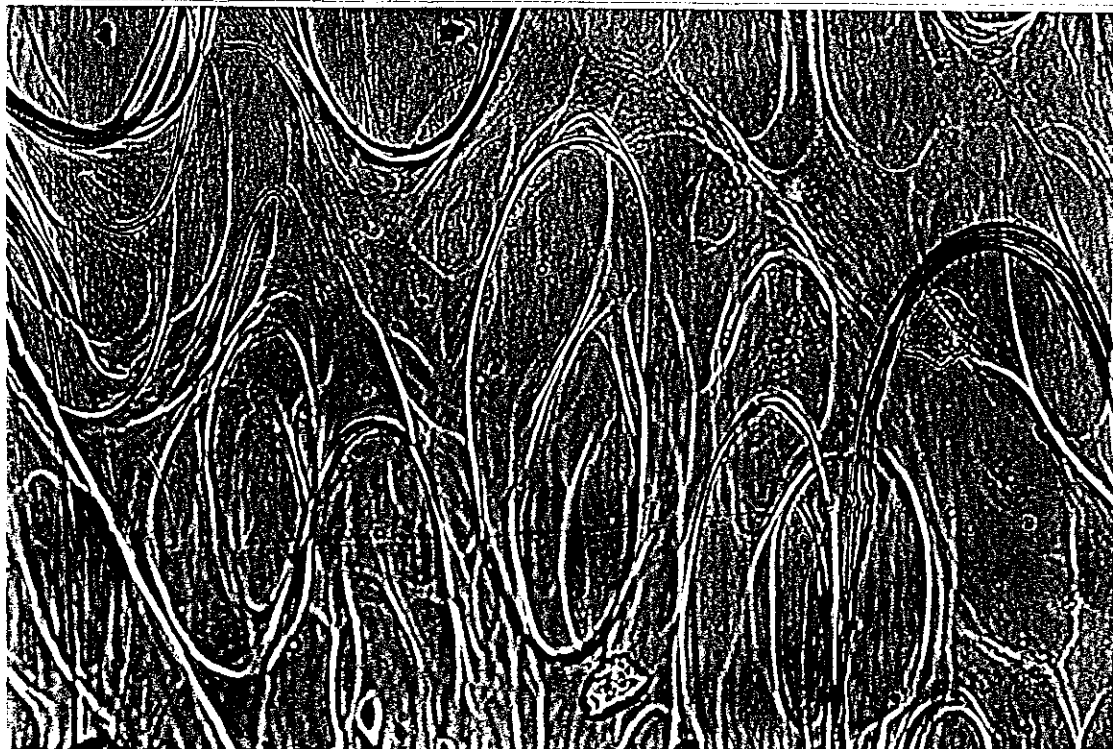
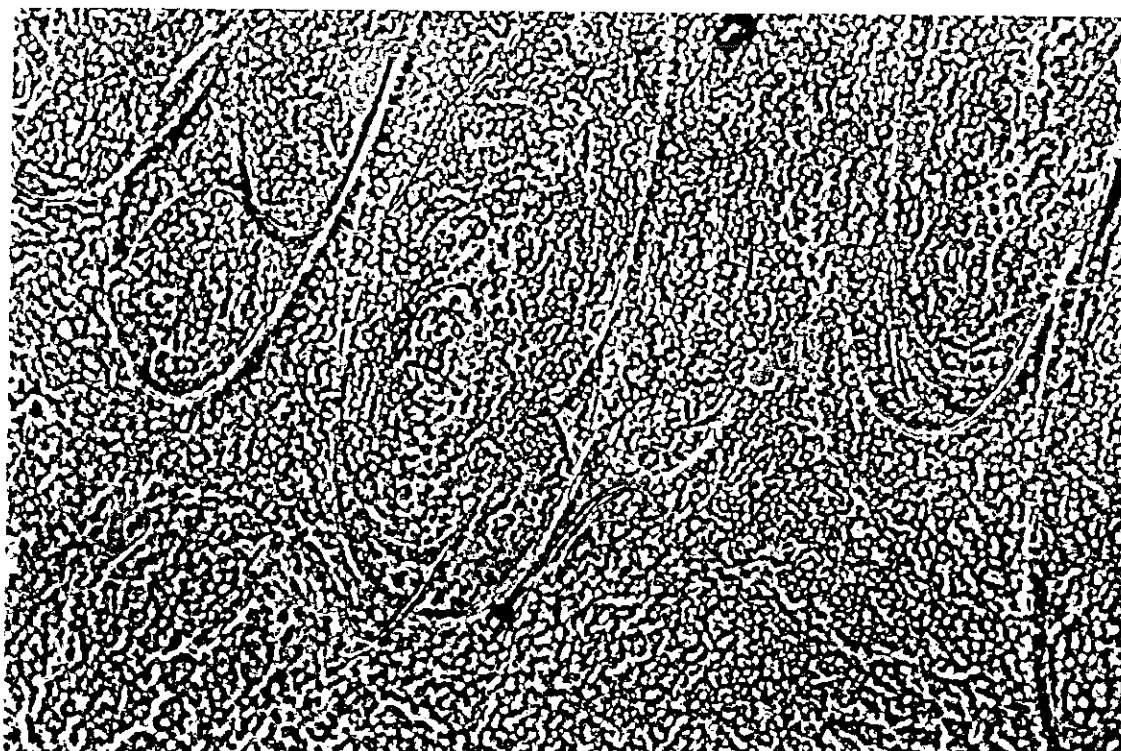


Photo 8 : Film β identique à celui de la photo 6, après lavage au méthanol. Les gouttelettes ont été dissoutes.



*Photo 9 : Film γ identique à celui de la photo 7, après lavage au méthanol.
Nous observons en surface, un dépôt insoluble dans les solvants.*

IV.1.3. Spectroscopie infra-rouge

Par spectroscopie IR en transmission, nous trouvons la présence de groupements carbonyles à 1715 cm^{-1} , de groupements hydroxyls libres et liés à 3400 et 3200 cm^{-1} , et une bande à 1640 cm^{-1} . Généralement, cette bande est attribuée par les auteurs qui étudient l'interaction de décharges avec la surface de polymère à des groupements insaturés. Néanmoins, nous pensons qu'elle est attribuable à l'eau. En effet, lorsque le film est lavé dans une solution de méthanol, nous remarquons la disparition simultanée des groupements hydroxyls et de la bande à 1640 cm^{-1} . L'intensité de la bande caractéristique des groupements carbonyles diminue de moitié. Lorsque nous mouillons le film avec de l'eau, nous constatons la réapparition des bandes à 3400 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} identiques à celles constatées avant lavage. La diminution de ces bandes après lavage, dans une solution de méthanol, montre que les composés d'oxydation se trouvent essentiellement en surface du film dans les gouttelettes visqueuses.

L'intensité des bandes présente quelques différences suivant la présence ou non d'additifs dans le film. Le Tableau XVIII montre l'évolution de la densité optique des bandes d'absorption $C = O$ rapportée à la densité optique de la bande à 2720 cm^{-1} caractéristique du polypropylène, pour une durée de traitement de 5 heures.

Densité optique relative		Film α	Film β	Film γ
$\frac{D_{1715}}{D_{2720}}$	avant rinçage au méthanol	1,83	1,1	1,71
$\frac{D_{1715}}{D_{2720}}$	après rinçage au méthanol	0,82	0	0,4

Tableau XVIII : Evolution de la densité optique relative des bandes d'absorption $C = O$ et de $C = C$ d'un film de polypropylène traité 5 heures aux décharges électriques.

Les films α et γ ont deux fois plus de groupements oxydés et insaturés que le film β qui ne contient pas d'additif. Cette différence s'accroît après rinçage au méthanol.

La présence d'additifs, comme l'antioxydant et le DGEBA, favorise l'apparition de ces groupements sur la chaîne macromoléculaire.

Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas d'évolution des spectres au cours du temps.

IV.1.4. Mesures de masses macromoléculaires

Les mesures de masses macromoléculaires sont effectuées par chromatographie sur gel selon un protocole expérimental identique à celui décrit au Paragraphe III.1.1.

Le Tableau XIX ci-dessous décrit, pour les films α et γ , l'influence d'un traitement aux décharges pendant 5 heures sur la longueur des chaînes.

	Mn	Mw	d	Δ Mn	Δ Mw
Film α avant traitement	31 000	207 000	6.6		
Film α après traitement	12 000	55 000	4.6	60 %	70 %
Film γ après traitement	16 000	57 000	3.6	50 %	70 %

Tableau XIX : Masse macromoléculaire des films α et γ avant et après traitement.

Le traitement aux décharges a pour effet de raccourcir la longueur moyenne des chaînes d'une manière importante puisque l'on observe des variations de M_w de 70 %.

Nous ne remarquons aucune différence significative entre le film α et le film γ .

IV.1.5. Diffractions de rayons X aux grands angles

Le spectre de diffraction X aux grands angles d'un film α traité aux décharges pendant 5 heures est en tout point identique à celui d'un film neuf (Figure 19 Paragraphe III.1.3-B).

Nous n'observons pas non plus de variation sur les spectres de diffraction d'un film β ou γ traité aux décharges pendant 5 heures.

Nous concluons qu'un traitement aux décharges pendant 5 heures n'induit pas de modifications significatives du taux de cristallinité, de la taille des cristallites ou encore du facteur d'orientation des films α , β , γ .

IV.1.6. Analyse calorimétrique différentielle

A. Analyse d'un film neuf

La Figure 27 montre la courbe de fusion endothermique d'un film α avant traitement aux décharges. On note un pic maximum à 173°C qui correspond au pic de fin de fusion de la phase cristalline monoclinique [14]. Cette valeur est en bon accord avec celle donnée par le fabricant du film [11] et Umemura et col. [13]. L'indice de cristallinité déduit de l'endotherme de fusion par la méthode exposée en annexe est de l'ordre de 75 %. Les films β et γ avant traitement présentent une température de fusion et un indice de cristallinité identique à celui du film α .

B. Analyse des films vieillis sous décharges

Nous constatons un déplacement important du pic de fusion après traitement aux décharges électriques, Figure 27.

La variation en fonction du temps de traitement est montrée sur la Figure 28.

Après un traitement de 15 heures, la température de fusion du film α passe de 173°C à 162°C. Les variations les plus importantes sont observées au cours des premières heures.

Cette diminution de température est à rapprocher de celle observée par Wyzyowski [14] lors de l'oxydation thermique du polypropylène à une température de 90°C pendant 1000 heures. La Figure 29, relative à cette expérience, montre une diminution brutale de la température de fusion de 10°C. Cet auteur met en évidence que la diminution de la température de fusion est corrélée avec la diminution de la masse macromoléculaire en nombre. Ce résultat rejoint la conclusion de Rapaport [15].

En présence d'époxyde, nous observons une plus grande dispersion des résultats. Néanmoins, il semblerait que l'abaissement de la température de fusion soit moins important à temps de traitement équivalent. Ce dernier point pourrait s'interpréter par un nombre de coupure de la chaîne en β plus faible, suite à :

- une réticulation des chaînes par les époxydes,
- une protection du volume du matériau par la couche de surface formée en présence d'époxyde (Paragraphe IV.1.2).

Cependant, l'analyse des masses macromoléculaires ne confirme pas cette explication.

Sur la Figure 30, nous représentons la variation de l'indice de cristallinité au cours du temps de traitement pour les films α , γ .

Nous n'observons pas de variation de la cristallinité.

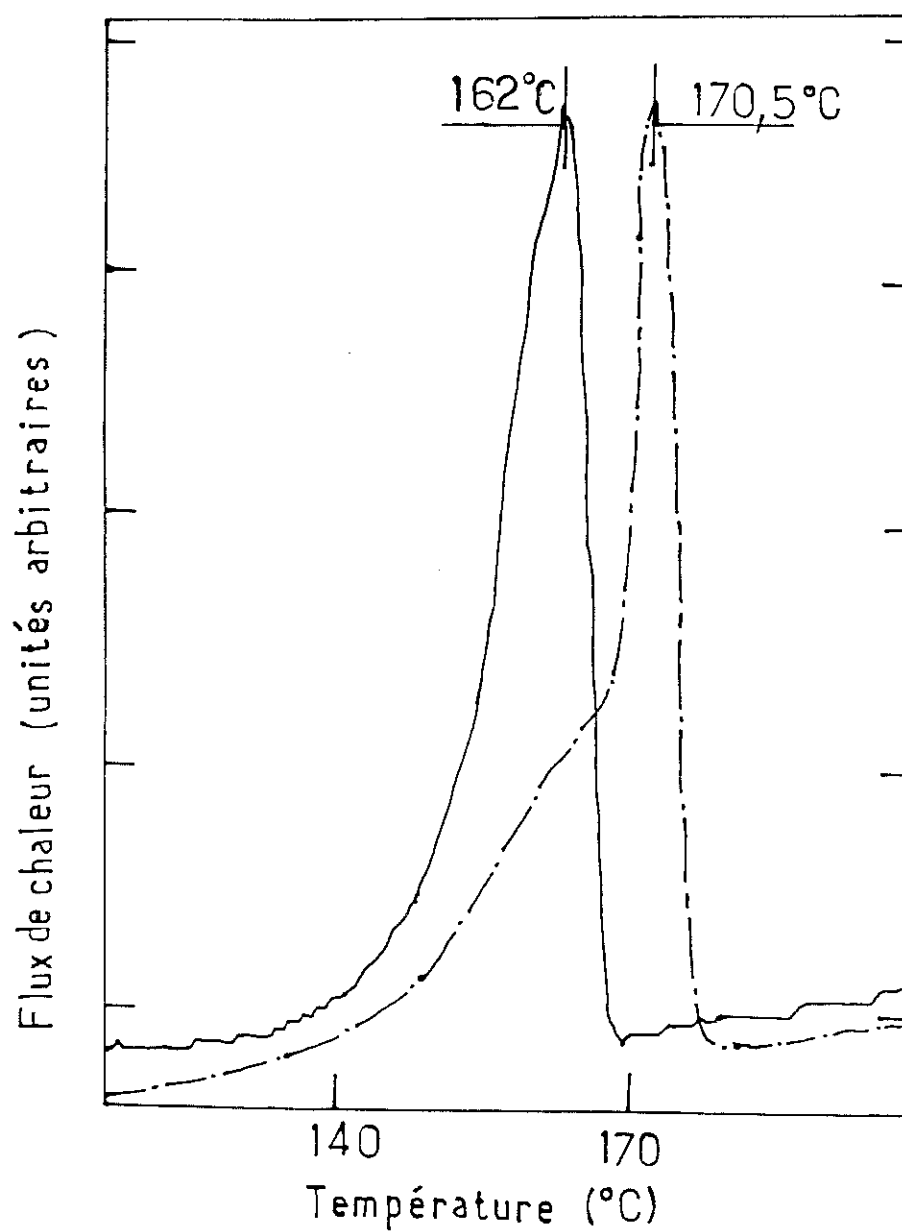


Fig 27 : Endotherme de fusion : (- - - - -) avant traitement aux décharges électriques, (—) après traitement aux décharges électriques.

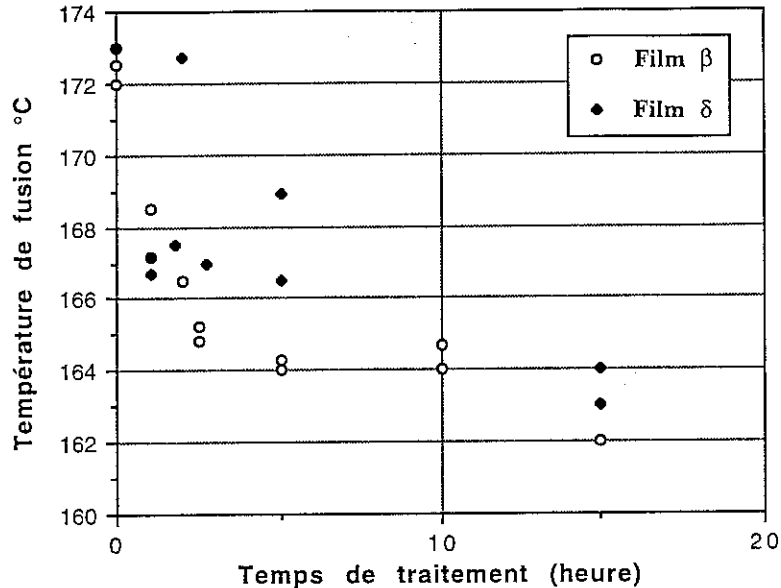


Fig 28: Evolution de la température de fusion du film de polypropylène avec la durée du traitement aux décharges électriques.

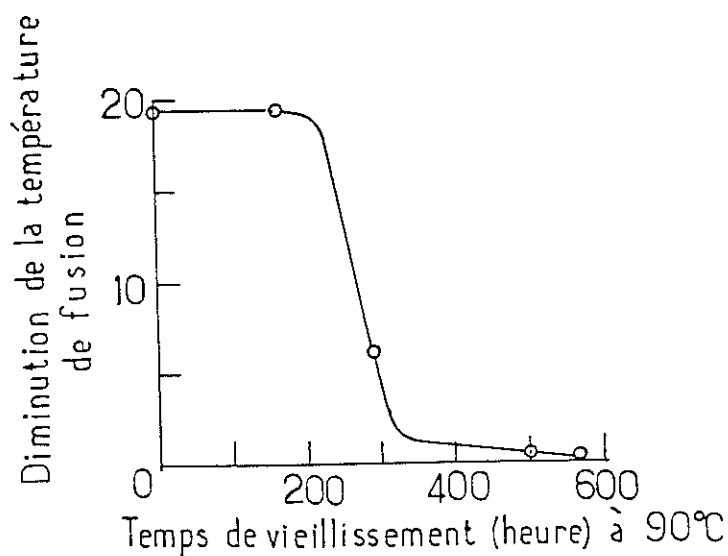


Fig 29 : Diminution de la température de fusion observée par Wyzyowski [21] lors d'un vieillissement thermique du polypropylène à 90° C dans l'air.

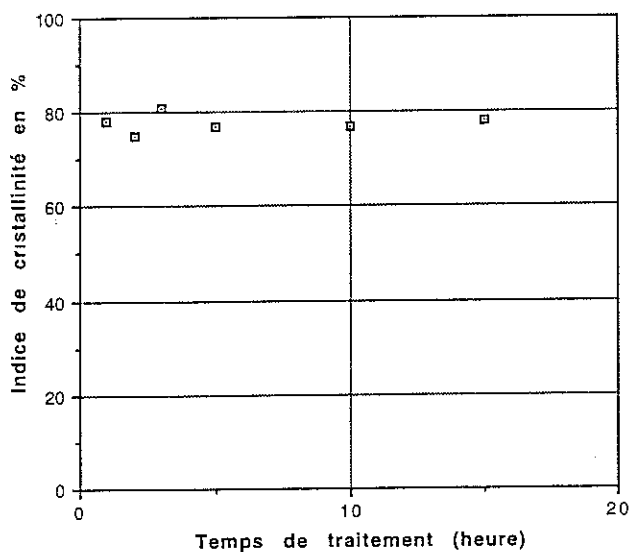


Fig 30 : Evolution de la cristallinité avec la durée du traitement aux décharges électriques.

IV.1.7. Mesures de pertes

Les variations des pertes en basse tension (1,5 V) à 20°C en fonction de la fréquence sont montrées Figure 31.

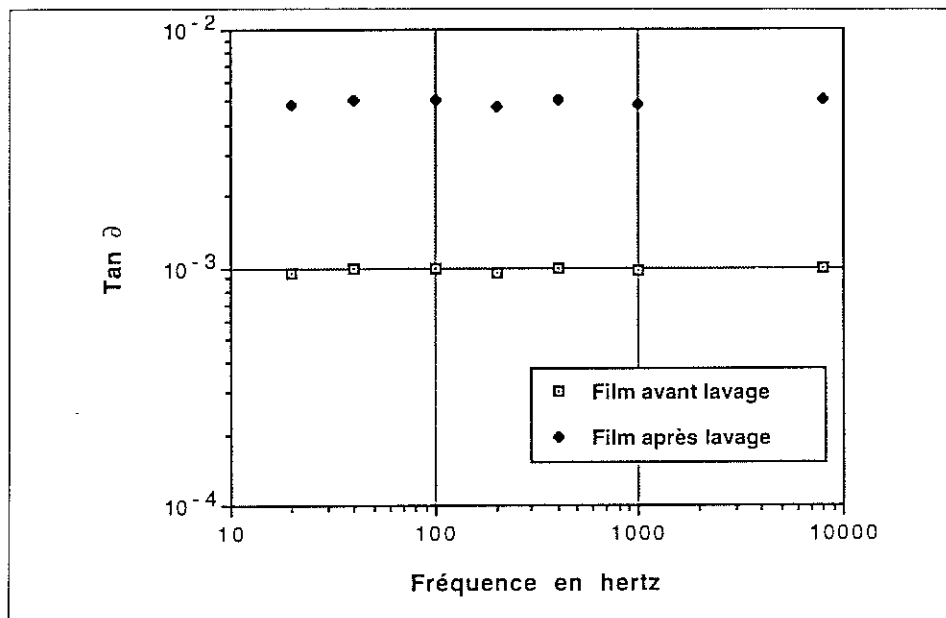


Figure 31 : Pertes d'un film polypropylène traité aux décharges électriques pendant 5 heures avant et après lavage au méthanol.

Le traitement aux décharges d'une durée de 5 heures a pour effet d'augmenter considérablement les pertes. Après traitement, ces pertes sont 60 fois plus importantes que celles d'un polymère sec ($5 \cdot 10^{-3}$). Nous remarquons que ces pertes diminuent au cours du temps pour se stabiliser après un jour à une valeur de $3 \cdot 10^{-3}$. Le lavage du film au méthanol, suivi d'un séchage à 80°C, permet de diminuer les pertes d'un facteur 5.

Le film avec époxyde se comporte de manière identique au film α . Ces mesures à température ambiante traduisent la formation de produits d'oxydation augmentant les pertes par conduction superficielle et/ou en volume.

IV.1.8. Mesures de tension de claquage

A l'état neuf, les trois films α , β , γ ont la même tension de claquage 8700 ± 800 V.

Après un traitement aux décharges d'une durée de cinq heures, nous constatons un abaissement de la rigidité diélectrique du film qui dépend de la durée de traitement.

La tension de claquage mesurée immédiatement après un traitement aux décharges de cinq heures est abaissée de 30 à 40 %.

Nous observons, d'une manière surprenante, une lente remontée de la tension de claquage en fonction du temps séparant l'arrêt du traitement aux décharges et la mesure de la tension de claquage. Cette remontée est présentée Figure 32.

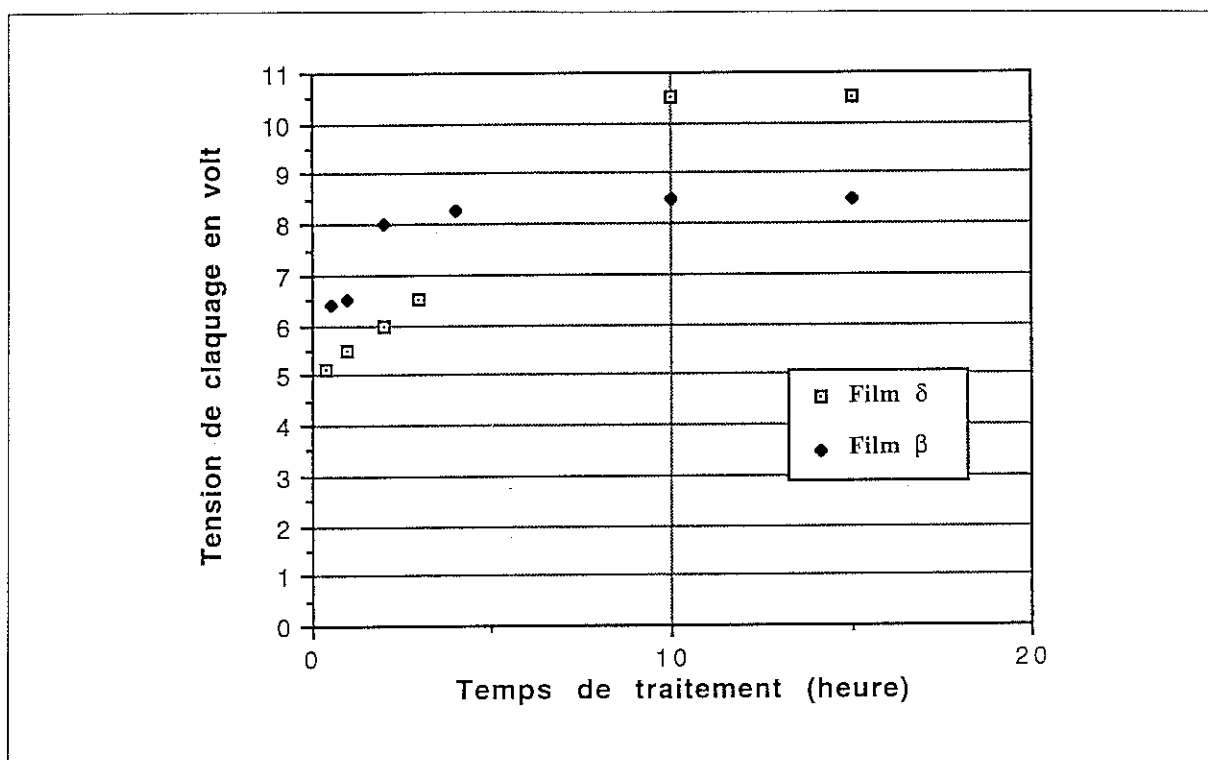


Figure 32 : Evolution de la tension de claquage de film de polypropylène après un traitement aux décharges pendant 5 heures.

Pour les films α et β , la tension de claquage atteint une valeur constante de 8 000 V après un temps d'arrêt de 4 heures.

Pour le film γ , la cinétique de remontée est plus lente et atteint 10 500 V.

Nous observons le même comportement :

- lorsque le film est rincé au méthanol,
- quelle que soit la face sur laquelle nous appliquons la haute tension.

Nous pensons que ce phénomène est dû à la pénétration forcée d'un électrolyte formé à partir des ions de la décharge et des chaînes oxydées de bas poids moléculaire, selon un mécanisme proposé par R. Tobazéon et N. Félici [16]. Ces auteurs observent, qu'après suppression du champ électrique, les ions retournent en solution. L'ordre de grandeur du temps de retour dans le liquide est de quelques heures à quelques jours, ce qui est aussi l'ordre de grandeur de la constante de temps de notre phénomène. Nous attribuons l'augmentation de la tension de claquage moyenne du film γ à l'oxydation de surface de la couche non soluble. R.J. Mammone et col. [17] ont montré qu'un traitement de la résine de polypropylène par un plasma $\text{CF}_4/\text{oxygène}$, pendant 4 minutes avant l'extrusion du film, augmentait sa tension de claquage de 20 %.

CONCLUSION

Le traitement d'un film de polypropylène par des décharges électriques a pour conséquence une oxydation préférentielle de la surface. Ce résultat a déjà été rapporté par Carlsson et Wiles lors de l'étude de la dégradation du polypropylène par des décharges couronne [18]. L'importante énergie des décharges – comparativement aux énergies mises en jeu dans une thermo-oxydation ou une photo-oxydation ($\lambda > 300$ nm) – conduit à la rupture non sélective des liaisons chimiques. Les fragments de chaînes se regroupent pour former les nodules observés, constitués de molécules à bas poids moléculaire à la surface du film.

Néanmoins, dans notre cas, la diminution de la masse macromoléculaire et de la température de fusion témoigne de scissions de chaînes en volume. L'invariance de l'indice de cristallinité, mesuré par analyse calorimétrique différentielle et diffraction X aux grands angles, montre que la dégradation en volume se produit essentiellement dans les parties amorphes. Cette oxydation du matériau a pour effet d'augmenter considérablement les pertes du polymère et de modifier la rigidité diélectrique du film. Deux phénomènes semblent contrôler sa tension de claquage :

- un phénomène de volume : l'absorption réversible d'un électrolyte abaisse momentanément la tension de claquage du film ;
- un phénomène de surface : quelques heures après arrêt du traitement, la tension de claquage prend des valeurs élevées et contrôlées par l'oxydation de la surface du film. La valeur la plus importante est obtenue pour le film γ dont la surface est plus oxydée que celle des films α et β .

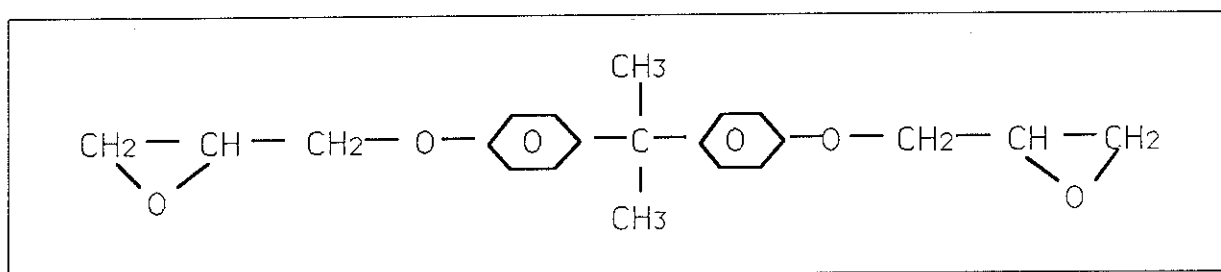
IV.2. PHOTODEGRADATION UV

Nous exposons dans ce paragraphe les résultats obtenus en créant des radicaux en volume dans les parties amorphes du polymère. Les radicaux sont créés en irradiant un film de polypropylène imprégné de toluène à 254 nm [19]. Nous avons caractérisé la dégradation par IRTF, par microscopie optique et par mesure de la tension de claquage.

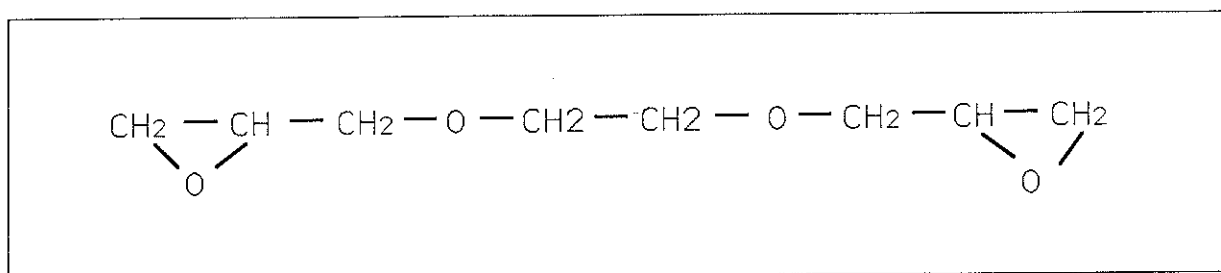
Nous comparons la dégradation obtenue avec le film imprégné de toluène à celle d'un film de polypropylène sec sans antioxydant et celle d'un film imprégné de toluène contenant $2 \cdot 10^{-2}$ M d'époxyde.

IV.2.1. Partie expérimentale

Le toluène de qualité HPLC provient de chez Aldrich. Les époxydes utilisés dans les condensateurs sont le diglycidyl éther du bisphenol A ou DGEBA.



Ces époxydes contiennent, entre les deux cycles oxiranes, une chaîne aromatique. Afin d'éviter toutes coupures de la chaîne par l'absorption de photons à 254 nm, nous avons utilisé le diglycidyl éther de l'éthylène glycol de chez Aldrich pur à 98 %. La chaîne intermédiaire de ce produit de longueur comparable à celle du DGEBA est aliphatique.



Le spectre d'absorption UV de ce produit (Figure 33) nous montre qu'il n'y a pas d'absorption notable à 254 nm.

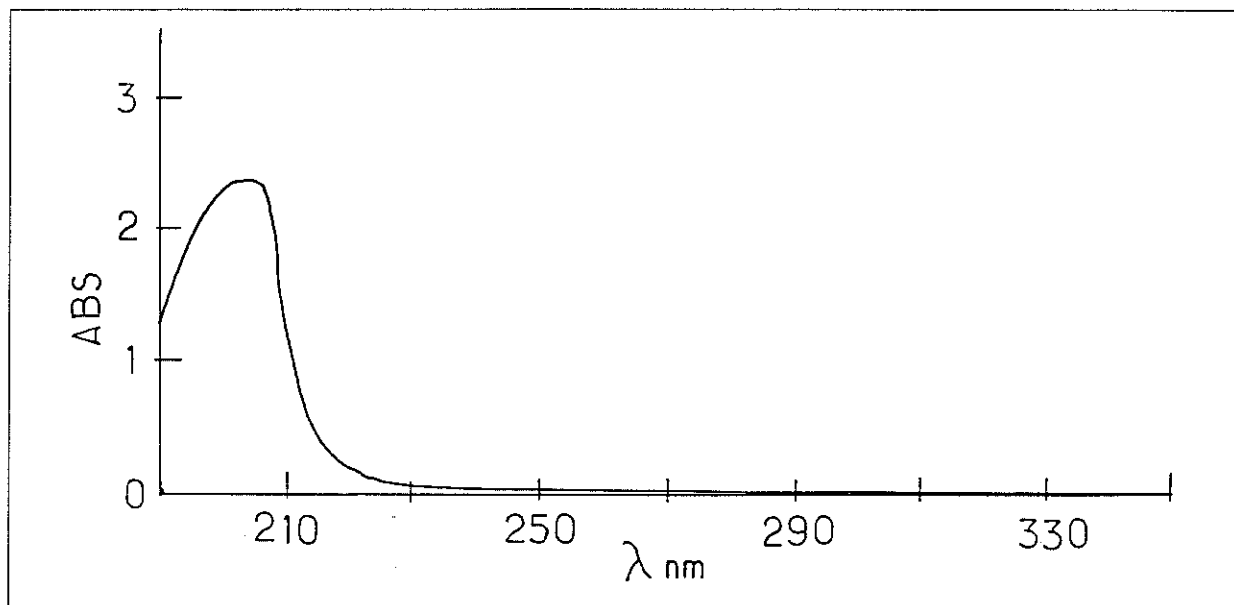


Figure 33 : Spectre UV d'absorption du diglycidyl éther de l'éthylène glycol.

Ces produits ont été utilisés sans purification ultérieure. Leurs caractéristiques sont données en annexe.

Les différentes expériences sont préparées à partir d'un film de polypropylène commercial analogue à celui utilisé pour la réalisation des condensateurs. Les films contenant du toluène ou du toluène additivé de $2 \cdot 10^{-2}$ M d'époxyde sont obtenus par imprégnation à 80°C pendant 24 heures sous atmosphère d'azote. Le film sans antioxydant est obtenu en séchant à 90°C sous vide un film imprégné de toluène. Nous avons vérifié la disparition de l'antioxydant en spectrophotométrie UV.

Les films sont irradiés dans un réacteur photochimique, Schéma 12, commercialisé par Photochemical Ltd. La lampe à faible pression de mercure, d'une puissance électrique de 16 Watt, émet 99 % de son énergie à 254 nm. Ses autres caractéristiques sont données dans ce Tableau XX.

Longueur totale (mm)	Longueur de la décharge (mm)	Diamètre (mm)	Intensité photons / s
380	275	20	$3 \cdot 10^{18}$

Tableau XX : Caractéristiques de la lampe.

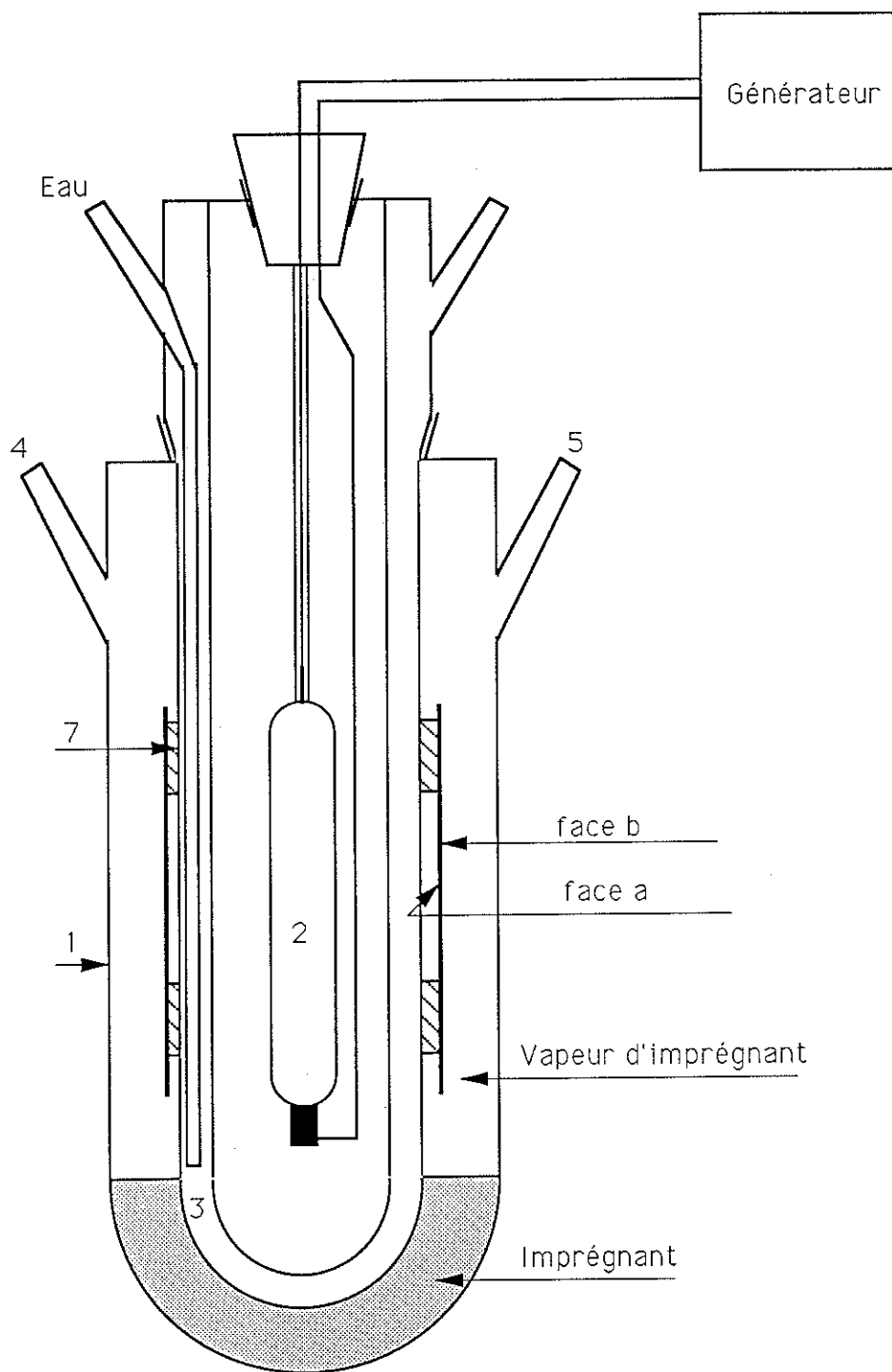


Schéma 12: Réacteur photochimique

La lampe est noyée dans une double enveloppe en quartz (transparente à 254 nm) qui permet son refroidissement par circulation d'eau. L'ensemble 2 + 3 est centré dans le corps 1 par un rodage. Les ouvertures 4 + 5 permettent soit la circulation d'un fluide, soit d'isoler l'atmosphère contenu dans 1. La géométrie de l'ensemble à symétrie cylindrique permet d'irradier, de manière homogène, le film, de dimensions 20 x 5 cm, enroulé sur deux bagues en téflon 7. Pour éviter l'évaporation de l'imprégnant, nous avons travaillé en vapeur saturée en toluène. Nous vérifions qu'après une irradiation de 18 h 30, le film contient encore du liquide.

L'évolution chimique et structurale des films est caractérisée par Infra-Rouge à Transformée de Fourier sur un appareil Nicolet de Modèle 505 avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le spectre UV des films est obtenu sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 2. La surface du film est contrôlée en microscopie optique. La tension de claquage est mesurée entre bille et plan, en appliquant la bille sur une face puis sur l'autre, car les deux faces du film ne voient pas les mêmes événements. Nous appelons a et b ces deux faces, comme indiqué sur la Schéma 12. Pour chaque film, deux échantillons sont testés sur la face a et deux autres sur la face b. Nous réalisons 52 mesures de tension de claquage par film.

IV.2.2. Modifications chimiques des films au cours de l'irradiation

A. Influence du solvant

Nous représentons respectivement sur les Figures 34-a, b et 35, les spectres UV et Infra-Rouge d'un film sans antioxydant et d'un film imprégné de toluène, à différents temps de vieillissement. Soulignons que nous n'avons jamais mis en évidence une influence significative des époxydes sur les caractéristiques physico-chimiques du film vieilli. Les résultats du film imprégné de toluène plus époxyde sont en tout point identiques à ceux obtenus avec le toluène. Nous ne présenterons donc pas ces résultats.

1. Film sans antioxydant :

Nous remarquons que les spectres UV et Infra-Rouge, correspondant au polypropylène sans antioxydant, ne présentent aucune absorption caractéristique de produits d'oxydation, même après des durées d'irradiation de 18 h 30 mn. Nous observons uniquement une absorption UV correspondant à un pic très certainement centré autour de 180 nm. De tels pics observés dans le polyéthylène ont été attribués à la présence de liaisons vinyliques par Charlesby et col. [20]. L'absence de bandes en Infra-Rouge est très certainement due à la faible quantité de ces produits.

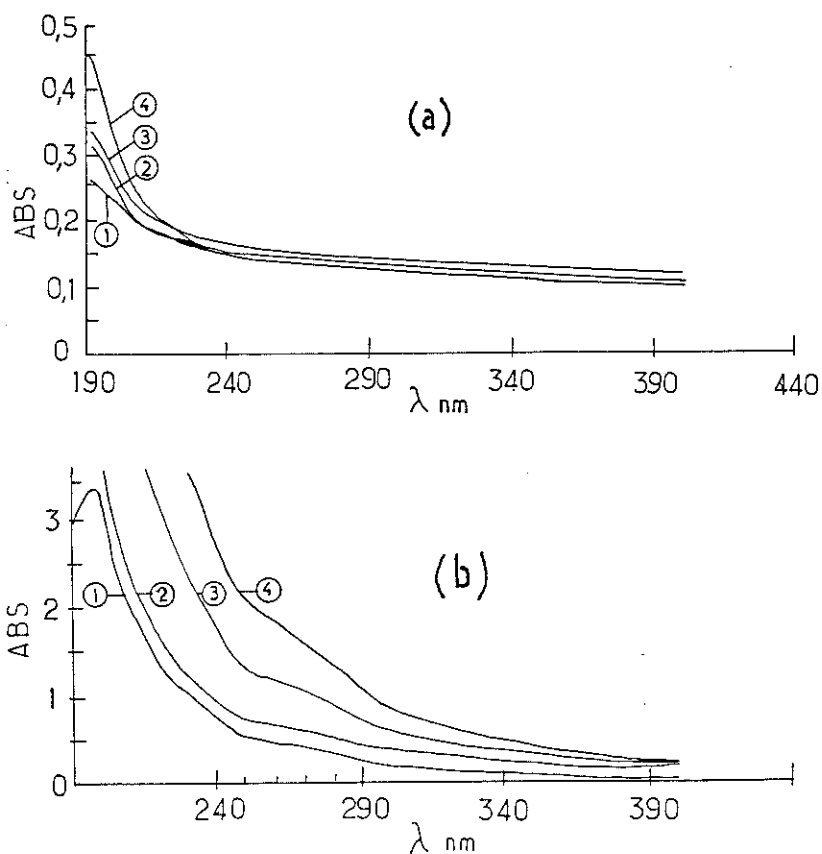


Fig 34 a, b : Spectres UV d'un film de polypropylène sans antioxydant (a), et d'un film de polypropylène contenant du toluène (b) pour plusieurs temps d'irradiation: 0,5; 2; 5; 8;14; 18 heures

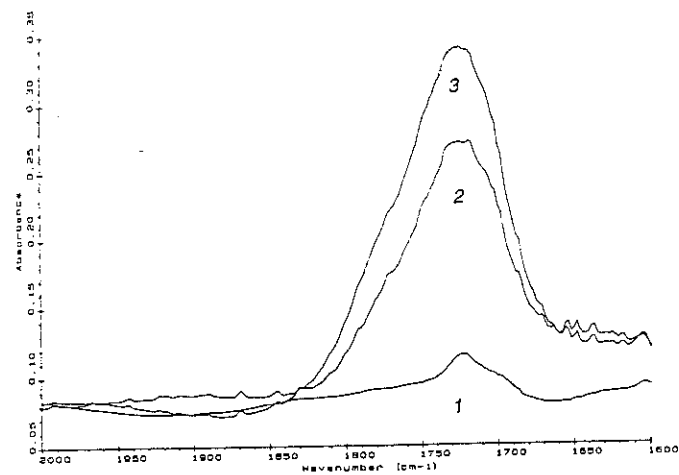
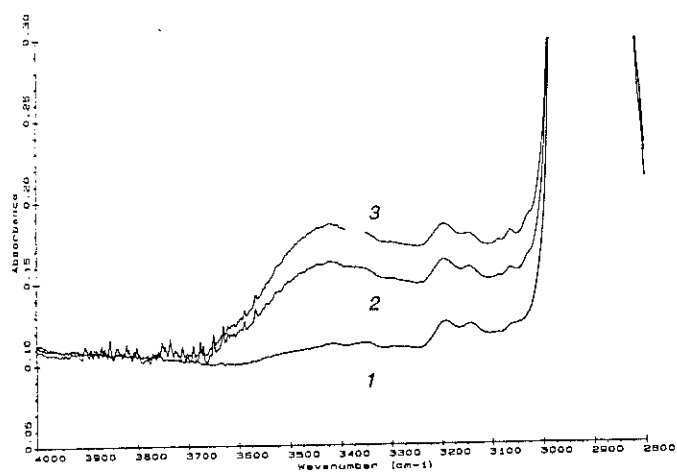


Fig 35 : Spectres IRTF d'un film de polypropylène contenant du toluène pour plusieurs temps d'irradiation: 0,5; 8; 14 heures

2. Film imprégné de toluène :

Par contre, le spectre Infra-Rouge après vieillissement du film imprégné de toluène présente une absorption complexe entre 1650 et 1800 cm^{-1} qui indique la présence de plusieurs composés carbonyles. Nous pouvons noter également :

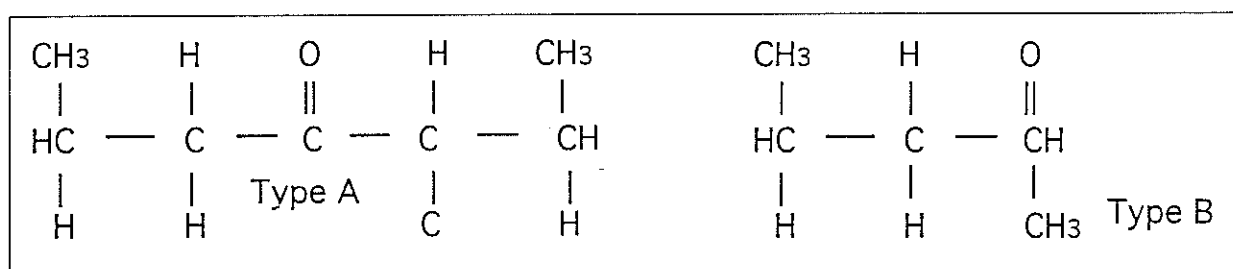
- une large absorption entre 3300 et 3700 cm^{-1} , caractéristique de groupements hydroxyls provenant d'alcool, d'hydroperoxyde et d'eau,
- une série de bandes moins intenses à 1074, 760, 718 et 700 cm^{-1} ,
- une large bande à 1645 cm^{-1} .

Nous attribuons l'essentiel des bandes d'absorption situées entre 1700 cm^{-1} et 1900 cm^{-1} à l'oxydation au polypropylène, et non au toluène, car les groupements carbonyles dérivés des composés aromatiques, comme le toluène, n'absorbent pas dans cette zone. Nous avons également vérifié par spectroscopie UV l'absence de groupements aromatiques dans le film dégradé.

Kato et col. [21], en déconvoluant l'absorption due aux composés carbonyles formés par photo-oxydation du polypropylène, ont mis en évidence la présence d'acide à 1710 cm^{-1} , d'ester à 1740 cm^{-1} de perester et de peracides à 1770 cm^{-1} parmi d'autres composés.

La large absorption que nous mesurons nous permet de penser que nous sommes en présence de certains de ces produits.

Pour des durées d'exposition de 30 mn, la bande associée aux groupements carbonyles est fortement dissymétrique et culmine à 1722 cm^{-1} . En nous référant au travail de D.J. Carlsson et D.M.Wiles [22], nous pensons que l'absorption à 1722 cm^{-1} peut être attribuée à des cétones du type A.



Cette bande se déplace à 1728 cm^{-1} lorsque le temps d'irradiation augmente (figure 35). Toujours selon les mêmes auteurs, cette bande serait attribuable à des cétones du type B.

Sur la Figure 36, nous avons représenté l'absorption à 1728 et 3400 cm^{-1} rapportée à l'absorption à 2840 cm^{-1} . Nous remarquons que l'accumulation de ces fonctionnalités est d'abord rapide pour atteindre un palier, après quelques dizaines d'heures d'irradiation.

Nous remarquons également, sur les spectres UV (Figure 34-b), la présence de composés carbonyles saturés et insaturés α , β . Les pics à 700, 718, 760 cm^{-1} , ne sont pas rapportés dans la littérature. Nous les attribuons à un résidu de composés aromatiques. La large bande à 1645 cm^{-1} est généralement attribuée à des groupements vinylns.

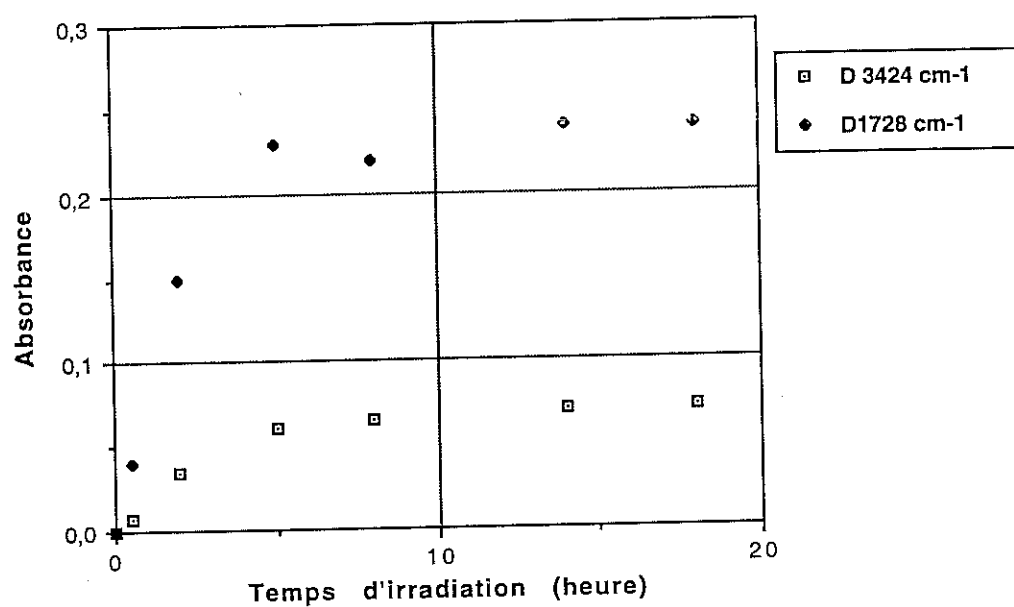


Fig 36: Evolution de l'absorption de groupement carbonyles (1728 cm⁻¹) et Hydroxyls (3424 cm⁻¹) en fonction du temps d'irradiation UV.

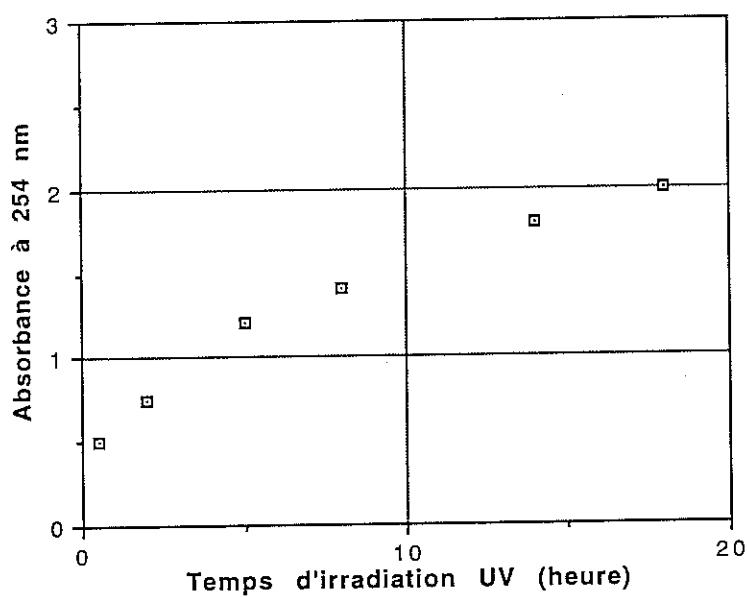


Fig 37 : Evolution de l'absorption à 254 nm en fonction du temps d'irradiation

Nous pouvons également attribuer certaines bandes (1074 cm^{-1}) à la présence de fonctions éthers qui donnent une forte absorption entre 1150 et 1050 cm^{-1} et une absorption moyenne entre 500 et 600 cm^{-1} .

Notons enfin qu'au cours de l'irradiation, l'absorption à 254 nm augmente, comme nous pouvons le voir sur la Figure 37. L'intensité de la lumière qui sort du film est :

- 3 fois plus petite que l'intensité incidente après 0,5 heure d'irradiation,
- 15 fois plus petite après 5 heures d'irradiation,
- 100 fois plus petite après 18,5 heures d'irradiation.

Nous pouvons donc penser, a priori, que les événements seront différents sur les deux faces, notamment la profondeur d'oxydation qui est limitée par la diffusion de l'oxygène et qui est d'autant plus petite que l'intensité de la lumière est grande.

3. Extraction des produits d'oxydation

L'extraction des produits d'oxydation par un traitement au soxhlet pendant 24 heures, avec de l'isopropanol bouillant, permet d'en extraire une grande quantité. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 38, plus aucune absorption due aux produits d'oxydation n'est visible en IRTF. Nous observons néanmoins une forte absorption UV centrée à 191 nm . Cette absorption est attribuée à la présence de diènes [23].

IV.2.3. Modifications physiques des films au cours de l'irradiation

A. Aspect général

Après une irradiation de quelques heures, nous observons un comportement très différent entre le film sec sans antioxydant et le film contenant du toluène. Après 5 heures de vieillissement, les films contenant du toluène jaunissent et deviennent fragiles. Une traction manuelle suffit à les casser. Ces films ont aussi tendance à s'enrouler du côté de la face b, comme montré sur le Schéma 13 ci-après. Cette caractéristique devient d'autant plus prononcée que le temps d'irradiation est important. Pour des temps d'irradiation supérieurs à 14 heures, il devient très difficile de dérouler le film en raison de sa fragilité. En plus, des craquelures se développent en surface suivant les directions d'étirement du film.

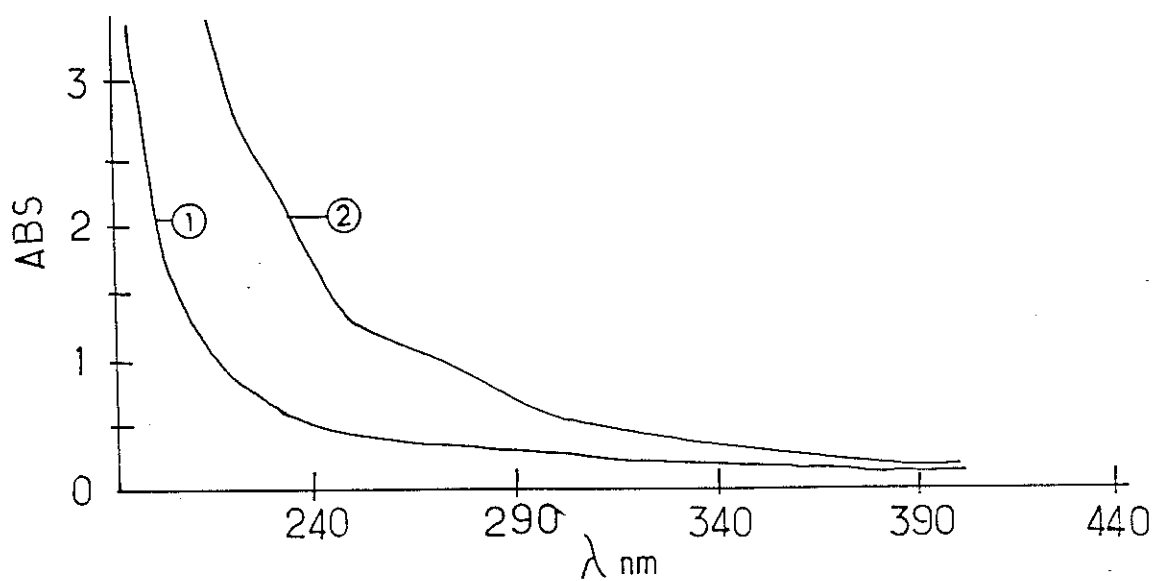


Fig 38 : Spectre UV d'un film de polypropylène irradié pendant 5 heures (2) avant et (1) après extraction au soxhlet par l'isopropanol.

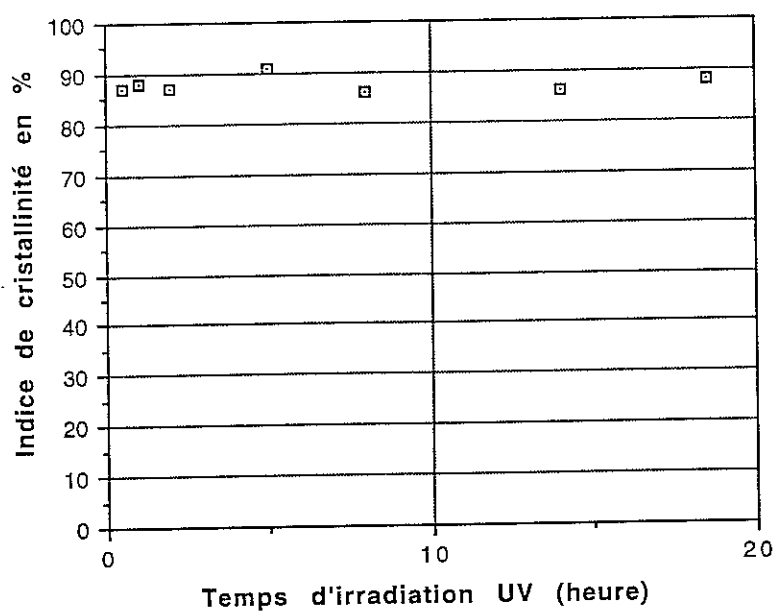


Fig 39 : Evolution de la cristallinité en fonction du temps d'irradiation

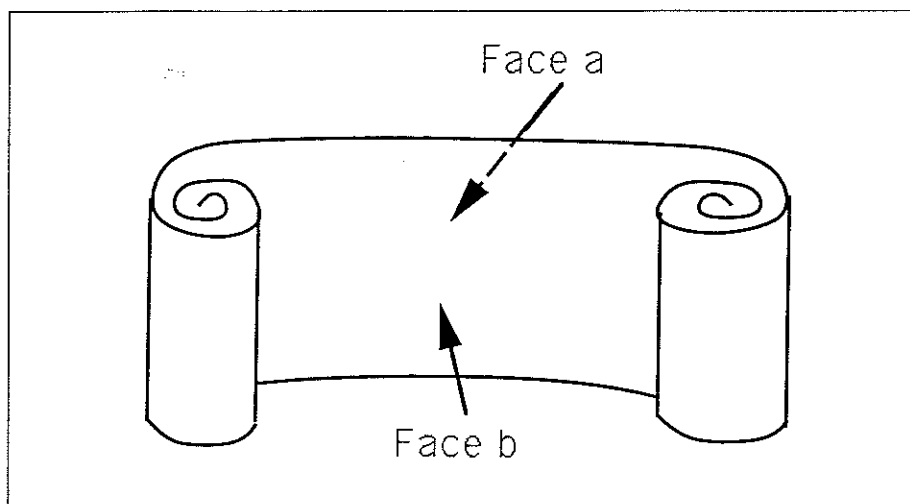


Schéma 13 : Enroulement du film après irradiation.

La coloration, ainsi que la perte des propriétés mécaniques plastiques, sont des manifestations bien connues de l'oxydation des polyoléfines. Carlsson et Wiles [22], lors de leur étude de la photodégradation du polypropylène, note une décroissance très marquée du taux d'allongement à la rupture après des temps d'irradiation de 20 heures. La dégradation des propriétés mécaniques a été attribuée:

- à l'oxydation du matériau sur une couche superficielle qui permet l'amorçage de fissures qui se propagent à travers l'échantillon ;
- à la scission dans le volume du matériau, des macromolécules assurant la cohésion des parties amorphes et cristallines.

B . Evolution de la cristallinité de l'échantillon

Nous mesurons la cristallinité de l'échantillon par Infra-Rouge par la technique de Heinen [24] à l'aide du rapport de l'absorption de la bande à 846 cm^{-1} – caractéristique de l'état cristallin – sur l'absorption de la bande à 1171 cm^{-1} (voir annexe IV B). L'évolution du taux de cristallinité au cours du temps est représentée Figure 39 pour le film sans antioxydant et le film imprégné de toluène.

Nous constatons qu'aux incertitudes de mesure près, il n'y a pas de variation significative du taux de cristallinité au cours du temps.

C . Variation de la tension de claquage

La tension moyenne de claquage d'un film neuf est de 8700 ± 500 volts. L'extraction de l'antioxydant, ou l'imprégnation du film avec du toluène, ne modifie pas cette valeur.

Nous avons étudié la tension de claquage des films en fonction du temps d'irradiation et de l'extraction à l'isopropanol après irradiation.

1. Effet de l'irradiation

Les valeurs moyennes de tension de claquage et leur coefficient de variation, ainsi que le nombre de points faibles estimés par les valeurs des probabilités cumulées de claquage à 5000 volts et 7000 volts, sont représentées dans le Tableau XXI.

FILM SANS ANTIOXYDANT						
Temps d'irradiation (en heure)	0,5	2	5	8	14	18,5
Tension de claquage moyenne en volts	9400	9800	9400	9600	9400	9500
CV %	6 %	8 %	9 %	9 %	6 %	10 %
Probabilité cumulée de claquage à 5000 volts	0	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02
Probabilité cumulée de claquage à 7000 volts	0,09	0,04	0,07	0,05	0,07	0,05
FILM IMPREGNE DE TOLUENE						
• FACE A						
Tension de claquage moyenne en volts	7400	8000	7000	6500	8000	7700
CV %	14 %	25 %	14 %	24 %	16 %	19 %
Probabilité cumulée de claquage à 5000 volts	0,07	0,08	0,11	0,17	0,06	0,07
Probabilité cumulée de claquage à 7000 volts	0,10	0,22	0,8	0,50	0,20	0,3
• FACE B						
Tension de claquage moyenne en volts	9600	9600	7900	7500		
CV %	12 %	10 %	11 %	12 %		
Probabilité cumulée de claquage à 5000 volts	0	0	0,04	0,02		
Probabilité cumulée de claquage à 7000 volts	0,05	0,06	0,11	0,35		

Tableau XXI : Effet de l'irradiation sur : la tension de claquage moyenne en volts, les probabilités cumulées de claquage à 5000 et 7000 V, pour un film sans antioxydant et un film imprégné de toluène.

Nous notons, pour le film sans antioxydant, que l'irradiation UV a pour effet d'augmenter la valeur moyenne de la tension de claquage d'environ 10 % après une durée d'exposition de seulement 30 minutes. Cette valeur demeure inchangée lorsque la durée d'exposition augmente jusqu'à 18 h 30. Une distribution de Weibull typique, obtenue pour ces expériences, est présentée Figure 40. Nous ne constatons pas d'apparition de points à faible valeur de tension de claquage. Par contre, nous voyons apparaître des points dont la tension de claquage a augmenté. Pour le film imprégné de toluène, notons tout d'abord que le résultat de la mesure de tension de claquage est différent selon que la bille est appuyée sur la face a ou sur la face b.

- Lorsque la bille est placée sur la face b, nous notons :
 - pour des temps d'irradiation de 0,5 et 2 heures, une augmentation de la tension de claquage analogue à celle constatée pour le film sans antioxydant ;
 - pour des temps d'irradiation supérieurs à 2 heures, une diminution de la tension de claquage moyenne et l'augmentation du nombre de points faibles.
- Lorsque la bille est placée sur la face a, le film présente des points dont la tension de claquage est abaissée et d'autres dont la tension de claquage est augmentée. Aussi, la valeur moyenne n'est pas le meilleur paramètre pour caractériser ce phénomène. Nous remarquons que le nombre de points faibles atteint un maximum pour une irradiation de 5 à 8 heures, avant de décroître à nouveau.

Il apparaît très nettement, à partir de ces expériences, que la tension de claquage est contrôlée par la surface du film.

2. Extraction des produits d'oxydation

Nous présentons les résultats concernant les films irradiés 5 et 14 heures, traités en soxhlet à l'isopropanol bouillant Figures 41 et 42. Les tensions de claquage obtenues en appuyant la bille sur la face a, sont données dans le Tableau XXII.

Temps d'irradiation en heures	5 h	14 h
Tension de claquage moyenne avant extraction	7 000 14 %	8 000 12 %
Tension de claquage moyenne après extraction	9 800 15 %	9 800 12 %

Tableau XXII : Influence de l'extraction des produits d'oxydation sur la tension de claquage moyenne.

Nous observons une augmentation très nette de la tension de claquage, après extraction des produits d'oxydation. Quelques points de faible tension de claquage subsistent. Si nous faisons abstraction de ces points, les distributions de Weibull sont identiques à celles des films sans antioxydant après irradiation.

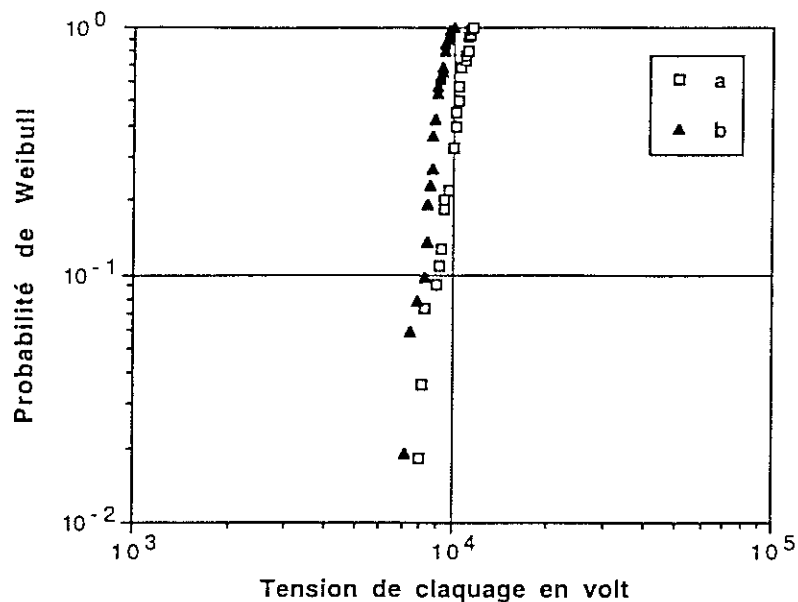


Fig 40 : Probabilité de claquage de Weibull pour (a) un film sans antioxydant et irradié 8 heures et (b) un film imprégné de toluène

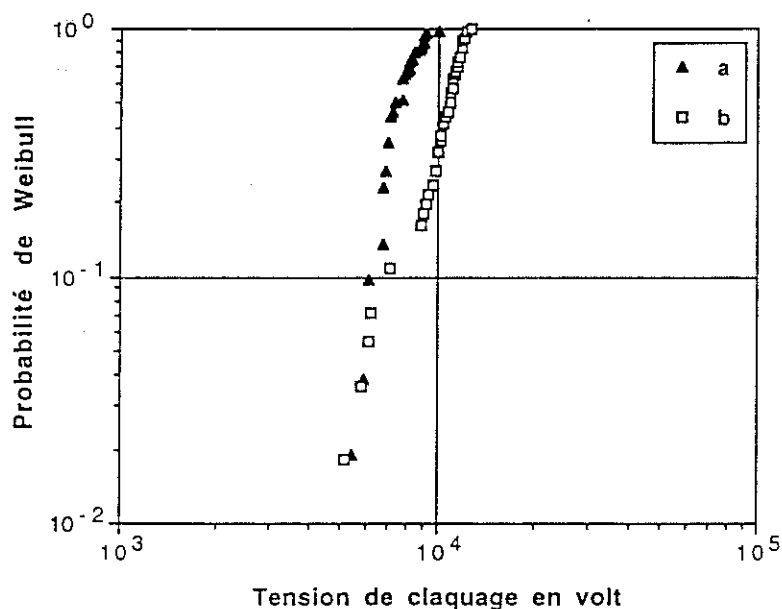


Fig 41 : Probabilité de claquage de Weibull pour un film irradié pendant 5 heures (a) avant et (b) après extraction des produits d'oxydation au soxhlet.

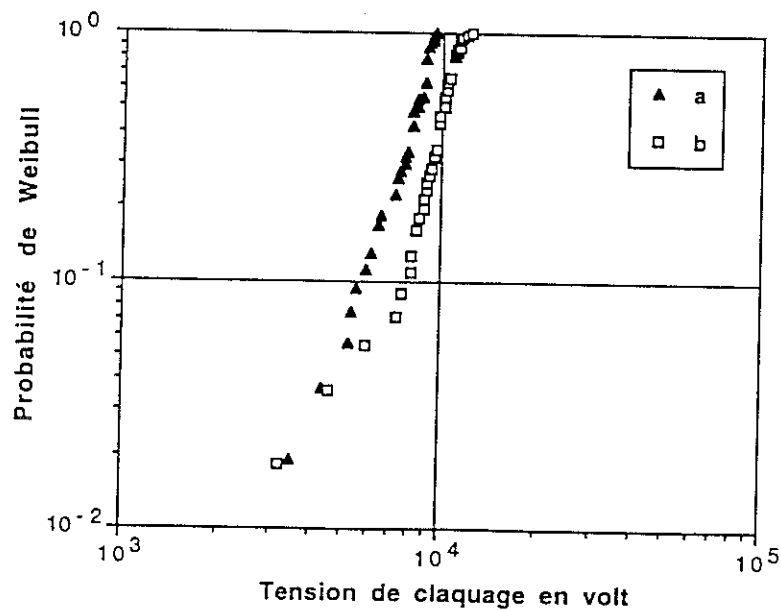
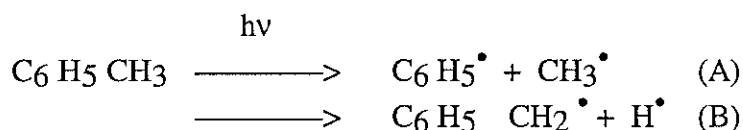


Fig 42: Probabilité de claquage de Weibull pour un film irradié pendant 14 heures (a) avant et (b) après extraction des produits d'oxydation au soxhlet.

DISCUSSION ET CONCLUSION

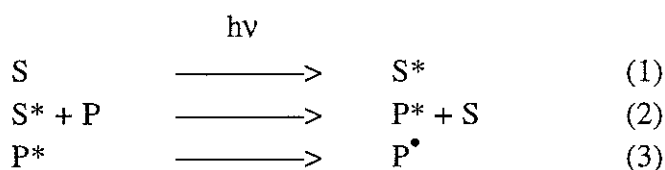
Nous montrons qu'il existe une différence de comportement notable selon que le film contienne ou non du toluène.

Hitoschi et col. [19] ont montré que l'irradiation d'un solvant aromatique comme le toluène, le p-xylène ou l'aniline par la lumière d'une lampe à haute pression de Mercure, (émettant des photons à 254 nm), ne produit de radicaux que lorsqu'il est en solution dans un liquide hydrocarboné. Ce résultat leur a permis d'écarter le rôle du toluène ou du p-xylène comme photo-amorceur de radicaux suivant les réactions :



En plus, l'étude des processus photophysiques de ces molécules irradiés à 254 nm montre que les réactions (A) et (B) se produisent avec un rendement quantique très faible [23].

Il paraît donc probable que les radicaux soient générés par transfert d'énergie du solvant au polymère suivant le mécanisme :



L'énergie mise en jeu par le toluène n'est pas suffisante pour créer des radicaux sur le polypropylène. Ce scénario paraît néanmoins envisageable pour une de ses impuretés. Le polypropylène, en présence de radicaux, se comporte comme décrit dans le Chapitre I.

En présence d'oxygène, le polymère s'oxyde selon le schéma classique pour donner essentiellement des cétones et des hydroperoxydes.

En l'absence d'oxygène, le polymère donne lieu à des réactions de scission et de réticulation.

L'absence de phase d'induction dans l'accumulation des produits d'oxydation témoigne d'une grande vitesse d'amorçage des chaînes radicalaires primaires.

Il est probable que, lorsque la concentration en produits photo-oxydés absorbant à 254 nm augmente, la photolyse de ces produits peut devenir une source de radicaux secondaires. D.J. Carlsson et D.M. Wiles, lors de leur étude de la photodégradation du polypropylène ont étudié la photolyse des hydroperoxydes et des cétones [22].

Ces auteurs montrent que la photolyse :

- des cétones A par un mécanisme de type Norrish I conduit à la formation de cétones de type B, de monoxyde de carbone de radicaux alkyls et de fins de chaînes insaturées ;
- des cétones B conduit à la formation d'acétone, de composés insaturés de monoxyde de carbone, de $\text{CH}_3^\bullet$ et d'éthanol ;
- des hydroperoxydes conduisent à la formation de $\text{RO}^\bullet$ et de $\text{OH}^\bullet$.

La photolyse des cétones A pourrait expliquer le déplacement du pic observé à 1722 cm^{-1} avec le temps d'irradiation. L'augmentation en UV des bandes d'absorption caractéristiques des composés carbonyles saturés et insaturés α , β , pourrait étayer un tel mécanisme.

Ces transformations physico-chimiques du film conduisent à sa fragilisation mécanique par la création de fissures en surfaces. Nous ne constatons aucune variation de la cristallinité de l'échantillon, ce qui est en accord avec une attaque préférentielle des parties amorphes.

En l'absence de toluène, la surface du film devrait s'oxyder légèrement sous irradiation UV en raison de traces pré-existantes de groupements carbonyles provenant de l'étape d'extrusion du film [25]. Cette couche d'oxydation, que nous n'observons pas en raison du faible coefficient d'extinction molaire des cétones dans la fenêtre spectrale 300-400 nm, pourrait expliquer l'augmentation de la tension de claquage comme nous l'avons déjà observé lors du traitement aux décharges électriques.

Par contre, en présence de toluène, la tension de claquage dépend à la fois de l'oxydation du film, en surface et en volume, la formation en volume de produits oxydés à bas poids moléculaires, expliquent les points à faible tension de claquage. L'extraction de ces produits d'oxydation par l'isopropanol bouillant permet d'obtenir un polymère dont la tension de claquage est identique à celle d'un film traité sans toluène.

Enfin, nous pouvons penser que les mécanismes de transformation des faces a et b sont identiques et que seule la cinétique diffère en raison d'une forte et rapide absorption de la lumière incidente par la face a.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Garcia, J. Sarlaboux, C. Mayoux.
IEEE Trans. Elec. Insul., EI-17, pp. 156-162 (1982).
- [2] M. Goldman, A. Goldman, J. Amouroux.
Journées d'Etudes "Electrostatique"
SEE, 1984, Gif-sur-Yvette (France).
- [3] K.D. Wolter, J.F. Johnson, J. Tanaka.
IEEE Trans. Elec. Insul., EI-13, pp. 327-336 (1978).
- [4] M. Gamez-Garcia, R. Bartnikas, M.R. Wertheimer.
Proc. of the 2nd Int. Conf. on Cond. and Breakdown in Solid Dielectrics, 1986,
Erlangen (RFA), IEEE Library of Congress, Catalog Card n° 85 60196, p. 170.
- [5] R.S. Sigmond, T. Sigmond, A. Goldman, M. Goldman.
Proc. of the 3rd Int. Conf. on Cond. and Breakdown in Solid Dielectrics, 1989,
Trondheim (Norvège), IEEE Library of Congress, Catalog Card n° 89 80526,
pp. 451-455.
- [6] N. Takahashi, J. Rault, A. Goldman, M. Goldman.
Proc. of the 2nd Int. Conf. on Cond. and Breakdown in Solid Dielectrics, 1986,
Erlangen (RFA).
- [7] A.R. Blythe, D. Briggs, C.R. Kendall, D.G. Rance, V.J.I. Zicky.
Polymer, 19, pp. 1273-1278 (1978).
- [8] E. Sébillotte, B. Gosse, J.P. Gosse, S. Théoleyre.
R.G.E., 26, 5, pp. 25-29 (1990).
- [9] T.C. Manley.
Trans. Electrochem. Soc., pp. 82-84 (1955).
- [10] N.A. Boye.
Rapport de DEA Energétique-Physique, Grenoble (1988).
- [11] Notice technique du polypropylène, Bolloré Technologies.
- [12] C. Kim, D.A. Goring.
Appl. Polym. Sc., 15, pp. 1357-1364 (1971).

- [13] T. Umemura, K. Akiyama.
IEEE Trans. Elec. Ins., EI-21, pp. 137-144 (1986).
- [14] M.G. Wyzowski.
J. Appl. Polym. Sc., vol. 26, pp. 1689-1704 (1981).
- [15] N.Y. Rapaport.
Polym. Sc. (USSR), 17 (4), p. 847 (1975).
- [16] N. Félici.
C.R.A.S., 281, C, pp. 805-808 (1975).
- [17] R.J. Mammone, W.L. Wade, M. Binder.
J. Appl. Polym. Sc., 46, pp. 1531-1534 (1992).
- [18] D.J. Carlsson, D.M. Wiles.
Macromolecules, 2, pp. 587-597 (1969).
- [19] K. Hitoshi, K. Manabu, O. Yoshitaka
Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition, Vol. 23, 21-25 (1985)
- [20] A. Charlesby, R.H. Partridge
Proc. Roy. Soc. A 283, 312-328, (1968)
- [21] Y. Kato, D.J. Carlsson, D.M. Wiles
Macromolecules, 1, 459, (1968)
- [22] D.J. Carlsson, D.M. Wiles
Macromolecules, 2, 587-597, (1969)
- [23] J.G. Calvert and J.N. Pitts
Ed John Wiley and Sons Inc, 1966
- [24] W. Heinen.
J. Polym. Sc., 38, p. 546 (1959).
- [25] K.B. Chakraborty, G. Scott
Polymer Letters, 18, p98-99, (1977)

Chapitre V

DISCUSSION

Les principaux résultats de notre étude montrent que la dégradation du film par un mécanisme radicalaire initié sous champ électrique conduit à un abaissement de sa rigidité diélectrique qui est responsable de la rupture du condensateur. Les condensateurs claquent lorsque le film présentent des points dont la valeur de la tension de claquage est de l'ordre de 2000-3000 volts.

La dégradation est fortement influencée, d'une part par la valeur du champ électrique et d'autre part la présence d'impuretés (comme l'oxygène, le tétrachlorure de carbone ou encore l'eau) lorsqu'elles sont en concentration suffisantes dans l'imprégnant. Dans tous les cas le vieillissement des condensateurs est caractérisé par une faible durée de vie (quelques dizaines à quelques centaines d'heures) et l'abaissement de la tension de claquage du film de polypropylène en certains points de la zone sous champ. Par contre, dans des conditions de vieillissement sévères (en présence d'oxygène sous $135 \text{ V}/\mu\text{m}$ avec une température de 80°C), lorsque l'imprégnant est oxydé ou lorsqu'il contient des additifs, la durée de vie des condensateurs est augmentée. Mais après claquage, l'analyse du film révèle un abaissement de tension de claquage dans la couronne C(7,10) ainsi que dans la zone centrale.

Nous allons à partir de ces résultats proposer un mécanisme de dégradation et discuter :

- le mécanisme de création de radicaux.
- le rôle de l'oxygène sur l'accélération de la cinétique de dégradation
- le rôle de l'oxydation sur l'abaissement de la tension de claquage.

Enfin, nous étudierons les différentes possibilités d'action des époxydes.

Pour expliquer l'oxydation du matériau sous champ électrique, il est nécessaire d'envisager un mécanisme de formation de radicaux aux électrodes.

Nous pouvons a priori écarter un mécanisme de création des radicaux par des décharges électriques supérieures à $0,1 \text{ pC}$. En effet, la tension d'apparition des décharges supérieures à $0,1 \text{ pC}$ est de l'ordre de 7 kVeff ce qui est bien supérieure à la tension de vieillissement des condensateurs.

En revanche, il est connu que sous l'influence de fort champ électrique, des électrons peuvent être émis par une électrode portée à une haute tension négative. Ce phénomène connu sous le nom d'émission de champ a été étudié par Fowler et Nordheim [1] dans le vide. Plus récemment des études d'émission de champ dans des liquides ultra-purifiés avec des pointes très accrées ont montré que des champs électriques de l'ordre de 10 MV/cm étaient nécessaires pour produire une émission électronique. Cependant dans nos expériences, les champs électriques harmoniques les plus élevés sont de l'ordre de 2 MV/cm . Pour expliquer un transfert électronique par ce mécanisme, il est donc nécessaire de faire l'hypothèse d'un renforcement de champ d'un facteur 4 ou 7 provoqué par des aspérités en surface d'électrode. Cette hypothèse semble valable. Les renforcements de champ sur des aspérités peuvent atteindre plusieurs dizaines de fois la valeur du champ moyen [2].

Par contre, la réaction d'extraction d'un électron d'une molécule du liquide au voisinage de l'électrode (ionisation de champ) requiert des champs électriques de l'ordre de 50 à 100 MV/cm [3]. Il est très improbable aux champs auxquels nous travaillons que ce mécanisme puissent générer des radicaux cations.

Un mécanisme électrochimique peut également être envisagé pour expliquer la création d'espèces radicalaires. La réaction chimique se produit dans une double couche au contact de l'électrode où règne un champ électrique beaucoup plus fort que le champ électrique appliqué. La quantité d'espèces formées augmentent avec le champ électrique et la conductibilité du liquide.

La nature et la quantité des espèces intermédiaires dépendent largement des conditions expérimentales. Il est difficile sans avoir fait de mesures spectroscopiques d'écrire le mécanisme réactionnel d'une réaction électrochimique. Nous devons cependant supposer que ces radicaux ions (formés par réduction ou oxydation aux électrodes) sont peu réactifs ou évoluent selon des chemins réactionnels non radicalaires, car en l'absence d'impuretés ou lorsque leurs concentrations sont faibles, nous n'observons pas de dégradation marquée du condensateur (les condensateurs industriels réalisés avec des produits identiques aux nôtres fonctionnent de manière satisfaisante pendant plusieurs années).

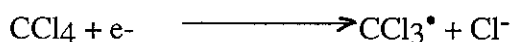
Par contre en présence d'oxygène nous montrons qu'une dégradation localisée dans la périphérie de la zone sous champ électrique se produit. Nous constatons par ailleurs que l'augmentation de

la pression partielle d'oxygène jusqu'à 40 bars ne conduit pas à un accroissement de la surface dégradée vers le centre de la zone sous champ électrique. Nous en concluons :

- que les radicaux responsables de l'amorçage du mécanisme radicalaire ne sont pas des anions superoxydes $O_2^{\bullet-}$
- que la génération de radicaux à l'électrode est contrôlée par la diffusion d'une impureté autre que l'oxygène, mais que nous n'avons pas formellement identifiée.

Lorsque de l'eau ou du tétrachlorure de carbone est présent en quantité suffisante dans l'imprégnant nous observons un abaissement de la tension de claquage dans toute la zone sous champ. Nous en déduisons contrairement à l'oxygène que le tétrachlorure de carbone et l'eau participent au mécanisme de création des radicaux aux électrodes.

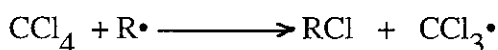
Nous proposons que le tétrachlorure de carbone forme à la cathode des radicaux par un attachement électronique dissociatif selon la réaction [4] :



Le radical trichlorométhyl est un radical réactif capable d'arracher un atome d'hydrogène au milieu environnant et conduire à une coupure en β selon la réaction :

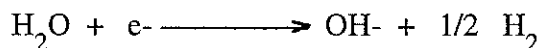


Notons également que le tétrachlorure de carbone peut réagir avec un radical dans une étape de propagation selon la réaction :



Ces réactions constituent une réaction radicalaire en chaîne.

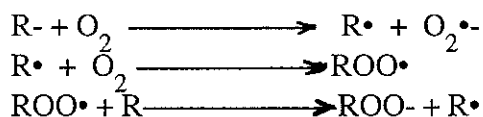
De même pour l'eau nous pouvons envisager la réaction d'électrolyse à la cathode :



Dans des solvants aprotiques, G.A Russell et Col.[5] ont montré qu'une base forte pouvait attaquer un hydrocarbure comme le diphenylméthane selon le mécanisme :



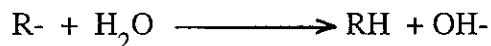
En présence d'oxygène, il se produit l'oxydation suivante :



L'addition de l'oxygène sur un carbanion étant rapide, la vitesse d'oxydation de l'hydrocarbure est en fait équivalente à sa vitesse d'ionisation.

A partir d'un tel schéma, nous pouvons expliquer l'attaque du polymère en présence d'eau. Cependant cette réaction reste à mettre en évidence dans notre système. Soulignons que la génération de bases fortes par une réaction de l'imprégnant ou de l'un de ses constituants par réaction électrochimique aux électrodes devrait également conduire à une dégradation rapide des

condensateurs si le mécanisme proposé ci-dessus était valable. La création d'ions hydroxyles peut également être envisagée par réaction de l'eau sur un carbanion:



Une telle réaction pourrait expliquer un appauvrissement en concentration en eau dans la zone centrale de l'électrode au temps court et par voie de conséquences l'absence de dégradation. Par contre, pour des vieillissements suffisamment longs pour que la zone centrale soit approvisionnée en eau par diffusion, nous observons un abaissement de la tension de claquage.

Puisque l'oxygène n'a pas d'influence sur la cinétique d'amorçageation des radicaux aux électrodes nous pensons qu'il agit directement sur l'étape de propagation radicalaire au niveau du film et/ou du liquide. En présence d'oxygène, il y a formation de radicaux peroxy qui par abstraction d'un atome d'hydrogène au milieu environnant (au polymère ou au liquide) conduisent à la formation d'hydroperoxydes qui par décomposition génèrent de nouvelles chaînes radicalaires. Lorsque la concentration en hydroperoxyde est suffisamment importante la réaction d'oxydation devient autocatalysée après une phase d'induction très lente qui correspond à leur accumulation au sein du matériau (voir chapitre I).

Il est cependant nécessaire d'expliquer pourquoi lorsque la concentration en oxygène est sept fois moins importante ($P_{O_2} = 0,2$ bar) la durée de vie du condensateur est plus de 75 fois supérieure à la durée de vie des essais conduits avec des pressions partielles supérieures ou égales à 1,5 bar. La différence de vitesse d'oxydation du film pour ces différentes pressions partielles n'est pas une explication plausible. En effet, nous avons montré dans le chapitre I que la vitesse d'oxydation augmente linéairement avec la concentration en oxygène (donc avec la pression partielle d'oxygène puisqu'aux faibles pressions la loi de Henry s'applique) pour devenir ensuite constante pour une certaine valeur P_0 qui est de l'ordre de quelques bars. Or la durée de vie des condensateurs pour $P_{O_2} = 0,2$ bar est bien supérieure à sept fois la durée de vie des condensateurs vieillis avec des pressions partielles d'oxygène supérieures à 1,5 bar. Nous devons donc imaginer un mécanisme qui présente un caractère fortement non linéaire en fonction de la concentration en oxygène. Nous avons vu au chapitre I que dans certaines conditions l'attaque du matériau est hétérogène. L'oxydation se développe essentiellement en surface sur une épaisseur dont l'amplitude dépend de la vitesse de diffusion de l'oxygène et du taux d'amorçage des sites radicalaires. Nous pouvons donc penser que pour une faible pression partielle d'oxygène, il y a consommation de la totalité de l'oxygène dans une réaction radicalaire qui se produit en surface du film. Le cœur du matériau est préservé.

Par contre, lorsque la concentration en oxygène au sein du film est suffisante le matériau est oxydé dans son volume et le condensateur claque rapidement. Cette dégradation en volume est étayée par les mesures de masse macromoléculaire et l'expérience du paragraphe II.2.2 qui montre que la dégradation se propage au travers d'un film de 4 μm . La cinétique d'oxydation est alors contrôlée par la vitesse des réactions radicalaires, et devient indépendante de la concentration en oxygène. Nous constatons expérimentalement que la durée de vie du condensateur reste constante lorsque la pression partielle en oxygène varie entre 1,5 et 40 bars, ce qui est en accord avec l'explication donnée. Ce modèle de la dégradation du film permet également d'expliquer la couche dégradée de 1 μm d'épaisseur, observée sur des films provenant de vieillissement d'une durée de 1800 heures avec un liquide contenant de faibles quantités d'eau et d'oxygène [6].

Enfin précisons que l'oxydation se développe dans les parties amorphes, là où la concentration en oxygène est la plus importante. C'est sans doute là une des deux raisons pour lesquelles nous n'avons pas mis en évidence de variation de cristallinité, l'autre étant la faible sensibilité de la technique.

A partir des analyses physico-chimiques de films vieillis dans des condensateurs, nous mettons en évidence qu'à l'abaissement de tension de claquage dans la couronne C(7,10) est associée une diminution de la masse macromoléculaire et l'apparition de produits d'oxydation localisés en

certain points. Nous pouvons à priori penser que l'abaissement de tension de claquage est dû à la présence de produits d'oxydation, ou à la diminution de la masse macromoléculaire. Le traitement d'un film par des décharges électriques permet de montrer que la diminution de la masse macromoléculaire ne peut rendre compte de l'abaissement de la tension de claquage enregistré dans la couronne C(7,10). En effet, par traitement d'un film aux décharges nous abaissons sa tension de claquage et sa masse macromoléculaire, mais nous montrons que l'abaissement de tension de claquage est momentané et qu'après quelques heures la tension de claquage reprend des valeurs voisines de celles d'un film neuf. Or la diminution de masse macromoléculaire mesurée sur ces films traités par des décharges électriques est plus importante que celle provoquée dans la couronne C(7,10) par un vieillissement dans un condensateur.

De même, l'abaissement de la tension de claquage dû à l'accumulation de produits d'oxydation dans le film semble improbable. En effet, pour les raisons suivantes, nous pouvons dire que la concentration en produits d'oxydation n'est pas le paramètre principal dont dépend l'abaissement de la tension de claquage de films de polypropylène vieillis dans les condensateurs:

- l'irradiation UV d'un film ne conduit à un abaissement de tension de claquage comparable à celui obtenu dans la couronne C(7,10) que lorsque la concentration en groupements carbonyles est environ 70 fois supérieure.

- pour des films dégradés sous UV, un traitement au soxhlet suffit pour extraire les composés de bas poids moléculaire et conduire à des tensions de claquage du film supérieures à celles d'un film neuf. Nous n'avons jamais observé de modifications de tension de claquage lorsqu'un film séjournait plusieurs jours dans le M/DBT à 80° C après que le condensateur ait claqué. Or ce temps était largement suffisant pour extraire par diffusion les composés de bas poids moléculaires.

- finalement, pour les essais de vieillissement avec de l'eau ou du CCl₄ dans l'imprégnant, nous obtenons un abaissement de tension de claquage dans la zone sous champ électrique sans que la concentration en oxygène soit suffisante pour oxyder le film.

Pour expliquer l'abaissement de tension de claquage, nous pensons qu'il se crée un chemin conducteur dans le polymère par dissolution dans l'imprégnant des fractions de bas poids moléculaires. La formation de ces fragments s'explique facilement par le mode de propagation intramoléculaire des sites radicalaires (chapitre I). Cette hypothèse des fragments oxydés de bas poids moléculaires permettrait d'expliquer la faible concentration en produits d'oxydation détectée quelles que soient les durées de vieillissement.

Wang et Col.[7] avancent également que le claquage de films de polypropylène (de 12 µm d'épaisseur) non imprégné et vieilli sous un vide de 10⁻³ Torr se produit lorsque le film présente un nombre de cavités (d'une taille moyenne de quelques centaines d'Angström) identiques quelle que soit la valeur du champ électrique comprise entre 80 et 180 V/µm. Dans notre cas, une étude de diffraction de rayons X ou de neutrons aux petits angles serait nécessaire pour mesurer la présence d'éventuelles micro-cavités.

Enfin, la question du mécanisme de claquage du film qui permettrait de proposer un critère de durée de vie est une question délicate à traiter en raison :

- de la possibilité d'un claquage par plusieurs mécanismes
- de l'absence de modèles théoriques bien établis

Nos connaissances du claquage des polymères imprégnés sont trop fragmentaires pour que nous puissions interpréter nos différents résultats de claquages.

Dans le modèle que nous proposons, la durée de vie est d'autant plus courte que le nombre de radicaux est important. Ce modèle est étayé par plusieurs faits expérimentaux:

- Lorsque le champ électrique augmente, le transfert de charges aux électrodes augmente selon une loi exponentielle du champ quel que soit le mécanisme et nous constatons une diminution de la durée de vie des condensateurs. Le comportement des condensateurs en fonction du champ électrique appelle deux remarques:

- *pour des champs de l'ordre de 200 V/µm nous mettons en évidence un changement de mécanisme de vieillissement. Les condensateurs claquent au bout de quelques minutes sans que la tension de claquage soit abaissée. A de tels champs, nous pensons que des décharges

suffisamment énergétiques peuvent percer le diélectrique et rendre compte des phénomènes observés.

*Aux faibles champs électriques, les durées de vie importante que nous observons sont dues au faible nombre de radicaux générés mais également à l'oxydation du liquide. Nous avons montré au § II.4.1 que l'oxydation du liquide conduit à un ralentissement de la cinétique de dégradation.

- En présence d'antioxydant, la stabilisation des radicaux et donc la diminution du nombre de radicaux actifs conduit à une augmentation de la durée de vie et un abaissement de tension de claquage plus faible.

Pour expliquer l'action des époxydes il nous faut soit supposer qu'elles empêchent la formation de radicaux, soit qu'elles réticulent le polymère. Nous examinons ci-après ces idées.

Les expériences de D.Benkirane [8] sur l'injection d'ions par des électrodes d'aluminium dans du monobenzyltoluène contenant ou non des époxydes, montrent que les époxydes ne forment pas une couche passivante aux électrodes empêchant le transfert de charges. De même les expériences de M. Nemamcha [9] corroborent ce résultat en mettant en évidence que les époxydes ne modifient pas le seuil d'apparition des décharges dans les condensateurs au M/DBT mais qu'au contraire elles favorisent l'apparition de décharges plus intenses.

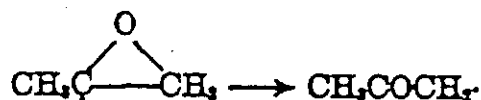
Les époxydes n'agissent donc pas par passivation des électrodes.

Au niveau du liquide, nous montrons que les époxydes accélèrent son oxydation thermique. Ceci nous permet d'exclure le rôle antioxydant des époxydes :

- comme piègeur de radicaux par un mécanisme analogue à celui d'un antioxydant phénolique,

- comme décomposeur d'hydroperoxyde par une voie non radicalaire.

Nous expliquons l'accélération de l'oxydation du liquide par les époxydes par un mécanisme de co-oxydation. Denisov et col.[10] montrent que lorsqu'une substance R_1H est ajoutée à un liquide R_2H , l'oxydation de R_2H est accélérée si les radicaux formés à partir de R_1H sont plus réactifs que ceux formés à partir de R_2H . R.J Gritter et T.J Wallace [11] ont étudié l'ouverture du polypropylène oxyde par des radicaux tert-butoxy dans plusieurs solvants dont le toluène. L'analyse des produits formés par chromatographie leur permet de proposer le mécanisme d'ouverture suivant:



Les kéto-radicaux formés à partir des époxydes étant plus réactifs que les radicaux du M/DBT (stabilisés par résonnance) il paraît donc probable que les époxydes accélèrent l'oxydation du liquide. Les mécanismes d'oxydation n'étant pas fondamentalement différents pour le polymère et le liquide nous pouvons penser que les époxydes accélèrent également l'oxydation du polypropylène. Une telle réaction serait en faveur de la formation d'une couche oxydée en surface du film de polypropylène qui consommerait la totalité de l'oxygène et préserverait l'attaque du film en volume. Ce mécanisme est aussi envisageable avec le triméthylolpropane triacrylate (TMPT). En effet l'addition de radicaux sur une fonction méthyl méthacrylate est une réaction rapide et les radicaux formés sont également réactifs. Nous attribuons la différence d'efficacité entre ces deux additifs à la différence de réactivité des fonctions époxydes et méthylméthacrylate et des radicaux qui en dérivent. Ce mécanisme, pour être retenu nécessite de vérifier plusieurs points:

- que la surface du polypropylène est beaucoup plus oxydée en présence d'époxyde, que le coeur du matériau n'est pas dégradé

- que l'addition de TMPT à l'imprégnant accélèrent son oxydation thermique.

Les époxydes étant utilisés dans l'industrie des thermodurcissables pour former des matrices tridimensionnelles, nous pouvons imaginer une action stabilisante des époxydes par un mécanisme de réticulation qui compenserait le mécanisme de coupure de chaînes.

Au vue de nos expériences, un tel mécanisme nous semble maintenant improbable. En effet, C.Decker et A.D.Jenkins [12] montrent qu'en présence d'oxygène, il est nécessaire pour qu'une réaction de polymérisation soit possible, que la probabilité d'addition d'un monomère sur un site radicalaire soit plus grande que la probabilité d'addition de l'oxygène sur le même site. Cette propriété se traduit par l'expression $k_2 [O_2] \ll k_p [M]$ où k_2 , k_p , sont respectivement les constantes de vitesse des réactions d'addition de l'oxygène et d'un monomère sur un centre actif et $[O_2]$, $[M]$ sont respectivement les concentrations en oxygène et en monomère (ie les époxydes ou le TMPT). Comme les constantes de vitesse des réactions de dégradation du polypropylène imprégné et des réactions d'addition des monomères n'existent pas dans la littérature, nous conduirons d'abord notre raisonnement dans le liquide et nous l'extrapolerons ensuite au polymère.

Dans un liquide la réaction d'addition de l'oxygène sur un site radicalaire est une réaction très rapide limitée par la diffusion, la valeur de la constante de vitesse est typiquement de l'ordre de $5 \cdot 10^8$ l / mole / s.[13]. La constante de vitesse de la réaction d'un monomère méthylméthacrylate sur un site radicalaire est typiquement de l'ordre de $3 \cdot 10^6$ l / mole / s [14]. Nous calculons que pour qu'il y ait réaction d'un monomère sur un radical alkyl il faut que la concentration en oxygène soit inférieure à $5 \cdot 10^{-5}$ M.

Les réactions radicalaires dans les polymères sont généralement beaucoup plus lentes que dans un liquide, mais le rapport des constantes de vitesse k_p/k_2 doit rester du même ordre de grandeur. En plus, la solubilité de l'oxygène dans un polymère est plus faible que dans un liquide. A.S Michaels et col. [15] donne $3.4 \cdot 10^{-3}$ M atm⁻¹ comme coefficient de Henry de l'oxygène dans les parties amorphes du polyéthylène. Pour une pression partielle d'oxygène de 1.5 bar nous calculons une solubilité d'environ $5 \cdot 10^{-3}$ M. Nous en concluons qu'une réaction de réticulation du polypropylène par le TMPT n'est possible que si la réaction de dégradation du film de polypropylène est contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Or nous avons montré que pour des pressions partielles de 1,5 bar ce n'était pas le cas. Par conséquent si l'action du TMPT comme réticulant du film de polypropylène est improbable, les époxydes n' agissent pas non plus comme réticulant du polypropylène. Par contre lorsque la vitesse d'amorçage en centre radicalaire est suffisamment grande pour consommer l'oxygène présent localement, il est possible de réticuler ou de greffer les époxydes sur le polypropylène. Dans nos expériences de traitement aux décharges, nous avons constaté un dépôt insoluble en surface que nous avons attribué au greffage ou à l'homopolymérisation des époxydes sur le film de polypropylène.

Finalement, nous pouvons envisager que le contrôle de la dégradation par les époxydes se fait par réaction de la fonction époxyde sur les espèces responsables de la dégradation. Cette hypothèse permettrait d'expliquer les résultats du § II.4.2 B concernant le comportement des condensateurs avec des concentrations variables en époxyde. Aux faibles concentrations les époxydes ralentissent la dégradation du condensateur et sont consommées essentiellement dans la périphérie de l'électrode. Les impuretés responsables de l'amorçage du mécanisme peuvent migrer au centre de la zone sous champ en plus grand nombre et conduire à sa dégradation. La stabilisation de la zone centrale nécessite une concentration locale en époxyde suffisante. Pour des concentrations en époxyde de $2,9 \cdot 10^{-2}$ M la dégradation dans la zone sous champ électrique est stabilisée. Nous pouvons penser que si les impuretés de la dégradation sont consommées sans être régénérées, les époxydes peuvent stopper la dégradation.

A ce point de notre travail, nous pouvons discuter de la représentativité de nos essais en atmosphère d'oxygène. Nous pouvons être surpris de l'accord de nos résultats avec ceux établis sur des condensateurs industriels (voir introduction générale page 10). Il semble vraisemblable que les mécanismes de claquage, de génération des espèces radicalaires ainsi que celui d'action des époxydes sont identiques dans les deux cas. Néanmoins, en raison du comportement non linéaire des condensateurs en fonction de la concentration d'oxygène et de l'effet de l'oxydation du liquide sur la durée de vie, il n'est pas possible d'utiliser les résultats de vieillissement en atmosphère d'oxygène pour établir une relation entre durée de vie et les facteurs d'influence et de vieillissement. Ces essais présentent l'avantage de tester le comportement de nouveaux additifs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.H Fowler, L. Nordheim
Proc.Roy.Soc (London), A, 119, 173 (1928)
- [2] N. Felici
Rev. Gén. Elec, 75 (1965), p 1145
- [3] W.F.Schmidt
IEEE. Trans. on. Elec. Ins EI 19 n°5 (1984), p389-418
- [4] W.F. Schmidt
Non polar liquids, photoconductivity and related phenomena
Ed J. Mort, D.M. Pai, Elsevier (1976), p335-388
- [5] G.A Russell, E.G Janzen, A.G Bemis, E.J Geels, A.J Moye, S. Mak and E.T Stom,
Adv chem 51, 112, (1965).
- [6] E. Sébillotte
Thèse de Doctorat, Grenoble (1989)
- [7] Wang Xin-Sheng, Tu De-Min, Liu Fu-Yi
Conference Record of the 1992 IEEE Int Symp on Elec. Insul, Baltimore, MD USA, June
7-10 (1992), p87-90.
- [8] D. Benkirane
rapport DEA Electrochimie-Grenoble (1988)
- [9] M. Nemamcha
Thèse d'Etat Alger (1993)
- [10] E.T. Denisov, N.M. Emanuel, Z.K. Maizus
Liquid phase oxidation of hydrocarbons, plenum Press. New York. 1967
- [11] R.J Gritter, T.J Wallace
J. Org. chem, 26, p282-283, (1961)
- [12] C. Decker, A.D Jenkins
Macromolécules, 18, (1985), p1241-1244
- [13] Free Radicals, Ed J.K. Kochi
Wiley Interscience Publication (1973)
- [14] G.R Tryson and A.R Schultz
J. Polym. Sci, Polymer Phys
Ed, 17, 2057 (1979)
- [15] A.S Michaels, H.J Bixler
J.Polym Sci, 50, p393, (1961)

CONCLUSION

Nous avons principalement étudié la dégradation de condensateurs dans une atmosphère d'oxygène à 80°C, sous un champ de 135 V/ μm afin d'accélérer les mécanismes pour rendre son étude possible à l'échelle du laboratoire.

Le mécanisme de production des radicaux à l'électrode n'est pas dû à des décharges supérieures à 0,1 pC. Nous montrons que pour que la dégradation se produise, la présence d'une impureté est nécessaire pour créer des radicaux à l'électrode. Des impuretés comme le CCl_4 ou l'eau sont capables de créer des radicaux aux électrodes et engendrer un abaissement de la tension de claquage sur toute la surface sous champ.

L'oxygène contrairement aux impuretés précédentes ne joue pas le rôle d'amorceur de radicaux. Il accélère la dégradation du film par un mécanisme classique d'oxydation. Nous montrons que la diminution de la masse macromoléculaire ou la présence de produits d'oxydation dans le film ne sont pas responsables de la baisse de la tension de claquage du film. Nous suggérons que la formation de cavités dans le film par dissolution de fragments de bas poids moléculaire est à l'origine de l'abaissement de la tension de claquage. Le vieillissement sous champ électrique en atmosphère d'oxygène est représentatif du mécanisme de dégradation des condensateurs industriels. L'oxygène ne dénature pas le mécanisme responsable de l'abaissement de la tension de claquage, mais accélère le mécanisme de coupure de chaînes.

L'étude des possibilités d'action des époxydes nous permet d'écarter leur rôle en tant qu'antioxydant, piègeur d'acide ou encore réticulant. Nous suggérons deux mécanismes en vue d'expliquer son action stabilisante.

- Par leur aptitude à accélérer l'oxydation les époxydes favorisent la formation d'une couche oxydée en surface qui va protéger le volume du matériau en consommant l'oxygène par des réactions radicalaires.

- Les époxydes agissent directement sur les espèces à l'origine de la dégradation pour les transformer en produits stables.

Nous montrons qu'un additif comportant des fonctions méthyle méthacrylate stabilise également la dégradation. Un bon antioxydant phénolique en concentration équivalente freine la dégradation sans pour autant la bloquer.

L'hypothèse de la dégradation du film par des ions OH^- restent à vérifier par une étude de leur réactivité.

ANNEXES

Pour les essais dont la pression d'oxygène est supérieure à 2 bars, nous avons utilisé une cellule de type 2 (figure 45) comportant 9 paires d'électrodes. Pour les deux modèles de cellule, les capacités avec deux feuilles de polypropylène sont :

- pour un diamètre d'électrode de 8 mm : 30 pF
- pour un diamètre d'électrode de 10 mm : 49 pF

Les électrodes : elles sont réalisées en Duralumin AU4G.

Après un usinage précis de la surface de travail, l'arête délimitant celle-ci est cassée par un arrondi d'environ 0,2 mm à 0,5 mm de rayon de courbure, afin d'annuler le phénomène de renforcement du champ électrique.

La surface de travail et l'arrondi sont polis, l'étape finale étant réalisée avec une pâte diamantée (granulométrie 1 μm) sur un feutre doux.

L'opération de polissage entraîne la création d'une légère convexité de la surface de travail.

Cette convexité peut atteindre 4 μm au centre.

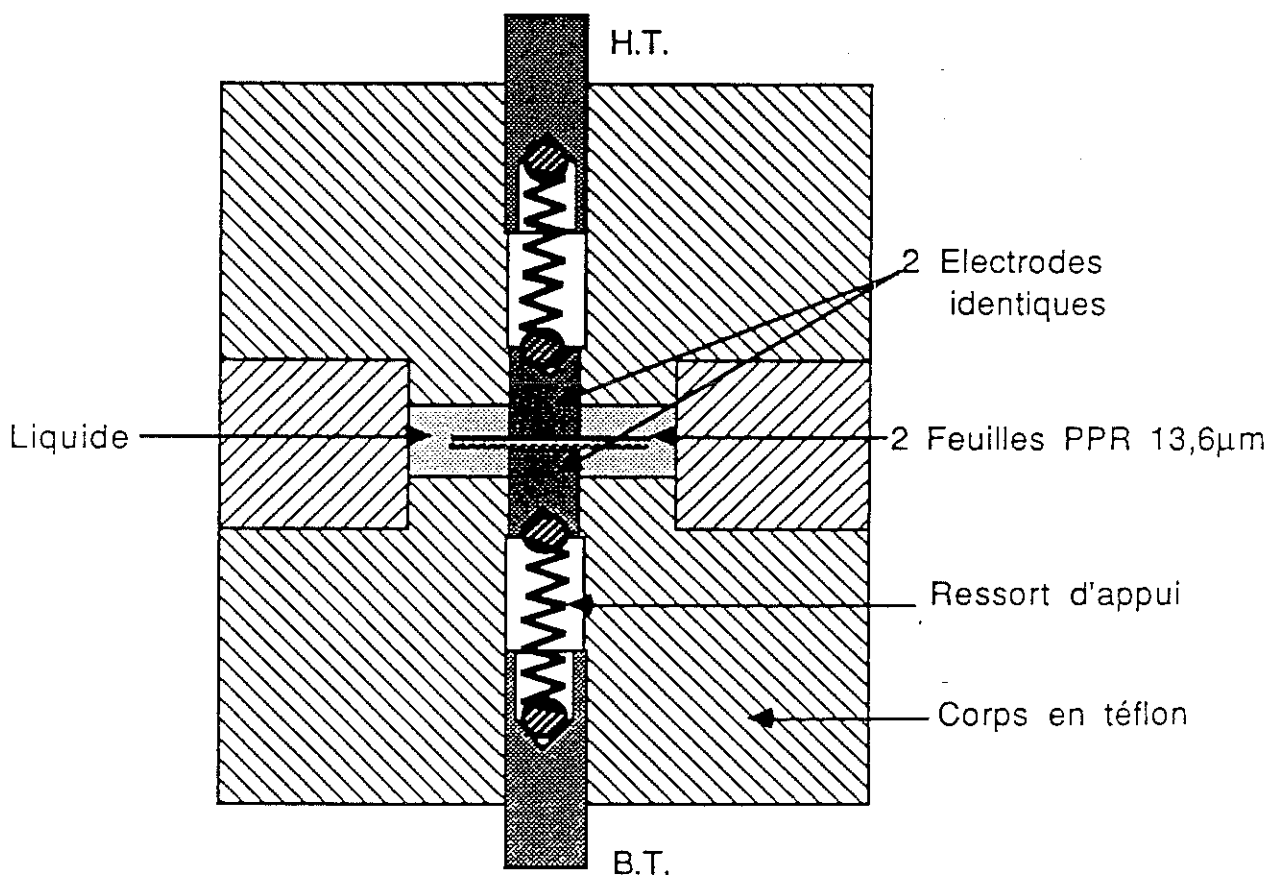


Figure 44 : Cellule de vieillissement de type I

ANNEXE I

CELLULES D'ÉTUDES DU VIEILLISSEMENT DES CONDENSATEURS :

A - CONDENSATEUR INDUSTRIEL:

A.1. Présentation d'un condensateur [1][2][3] :

Un condensateur de puissance moyenne tension à diélectrique tout film est constitué d'un certain nombre d'éléments montés en série et en parallèle. L'élément de base est un enroulement dans lequel alternent une couche de diélectrique et une couche métallique (Figure 43). Le diélectrique est constitué par 2 ou 3 épaisseurs de film de polypropylène rugueux de 15 ou 10 μm d'épaisseur. L'armature métallique est un film d'aluminium de 5 μm d'épaisseur. Les espaces libres compris entre ces différents films sont remplis par un liquide diélectrique.

Les films d'aluminium sont décalés par rapport aux films de polypropylène alternativement d'un côté puis de l'autre, afin de permettre les connexions électriques.

Leur extrémité située à l'intérieur de l'enroulement est généralement repliée sur elle-même : on augmente ainsi le rayon de courbure du bord de l'armature, ce qui évite le renforcement du champ électrique.

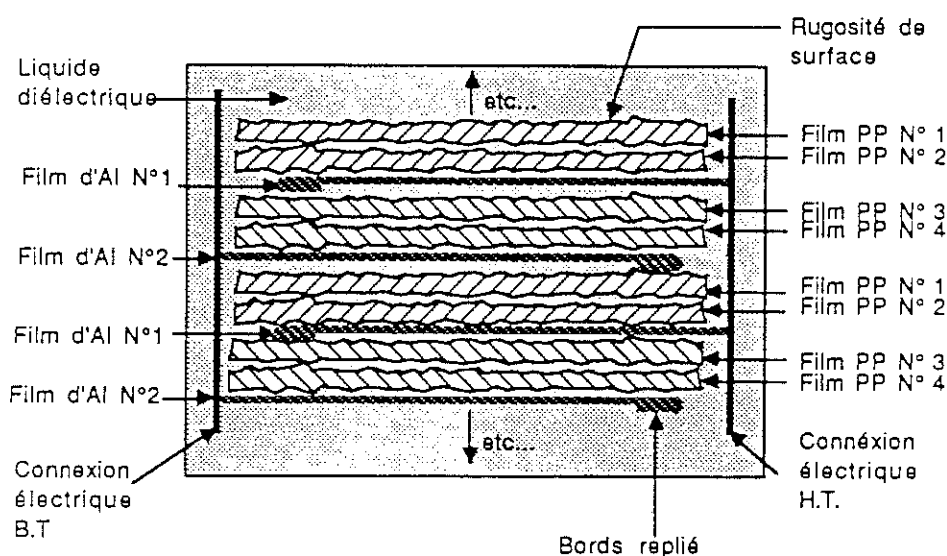


Figure 43 : Coupe schématique d'une bobine de condensateur industriel

B - MODELE DE CONDENSATEUR :

Les cellules réalisées en téflon (PTFE) sont de deux types :

Dans les deux modèles, les deux feuilles de polypropylène sont placées entre deux électrodes cylindriques identiques ($\varnothing 8$ et 10 mm). La pression d'appui exercée par deux ressorts est d'environ 2 bars. Dans les deux modèles de cellule, les électrodes sont montées coulissantes avec jeu dans le corps étanche de la cellule, afin d'avoir un parallélisme des surfaces des électrodes. L'espace entourant les feuilles de polymère et les électrodes est rempli sous vide par le liquide diélectrique.

Les cellules de type 1 figure 44 sont utilisées pour les essais basse pression ($P < 1,5$ bar).

Cellule pour essais en pression

-146-

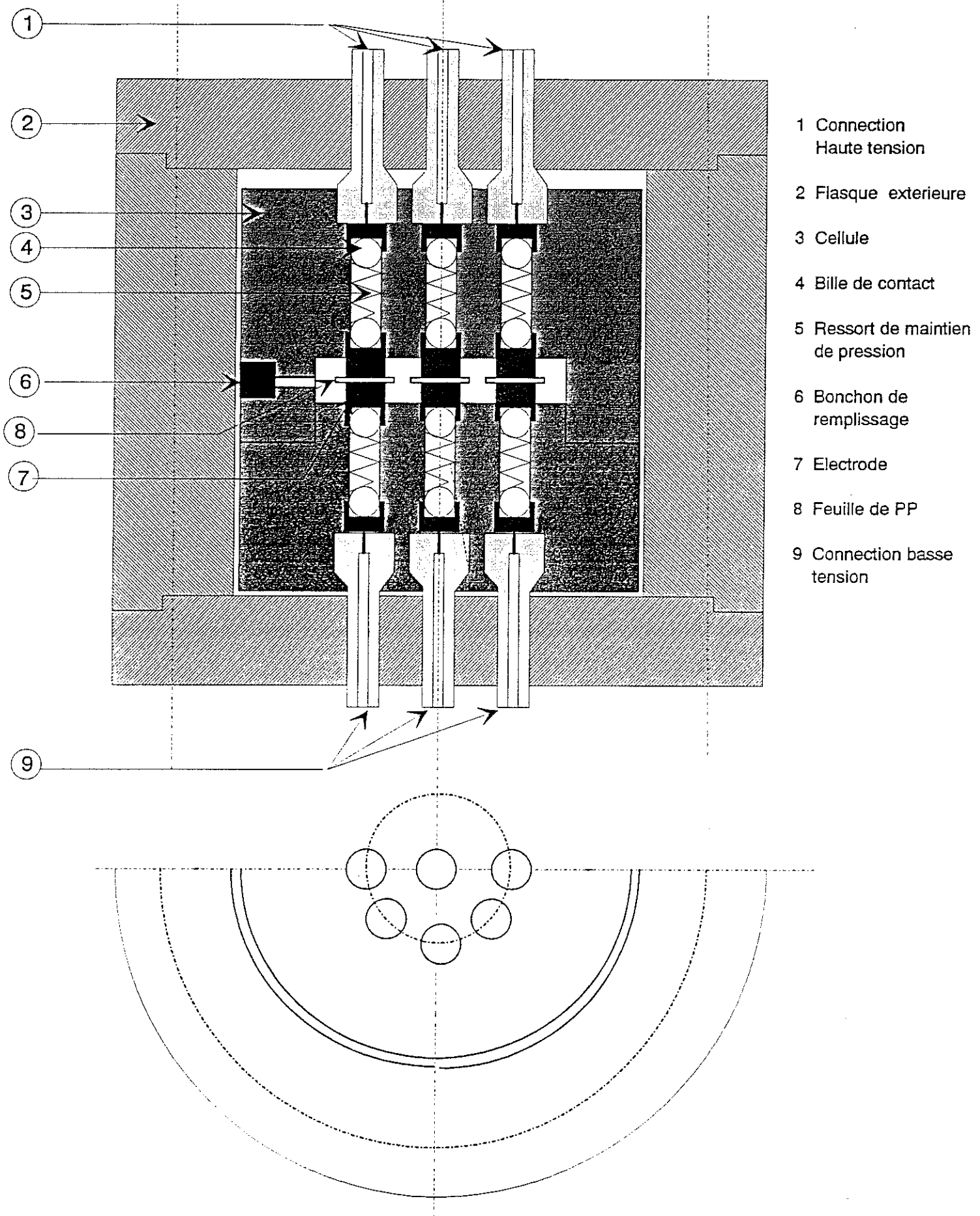


Figure 45 : Cellule pour des essais dont la pression est supérieure à 2 bars

ANNEXE II

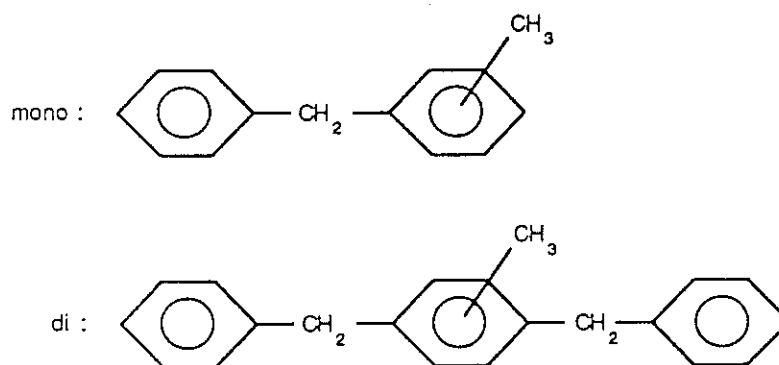
INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES CONCERNANT LE LIQUIDE ET LE FILM DE POLYPROPYLENE UTILISÉ POUR RÉALISER LE CONDENSATEUR :

A - LE LIQUIDE

A1 Composition du liquide :

Le liquide diélectrique d'imprégnation employé dans cette étude est un mélange d'isomères de mono-benzyltoluène, dibenzyltoluène (représentés ci-dessous) et de tribenzyltoluène, dont le nom commercial est JARILEC C100, fabriqué en France par la Société PRODELEC.

La concentration en tribenzyltoluène étant faible, ce liquide est désigné sous le sigle M/DBT (Mono-dibenzyltoluène)



La figure 46 présente un chromatogramme de ce liquide.

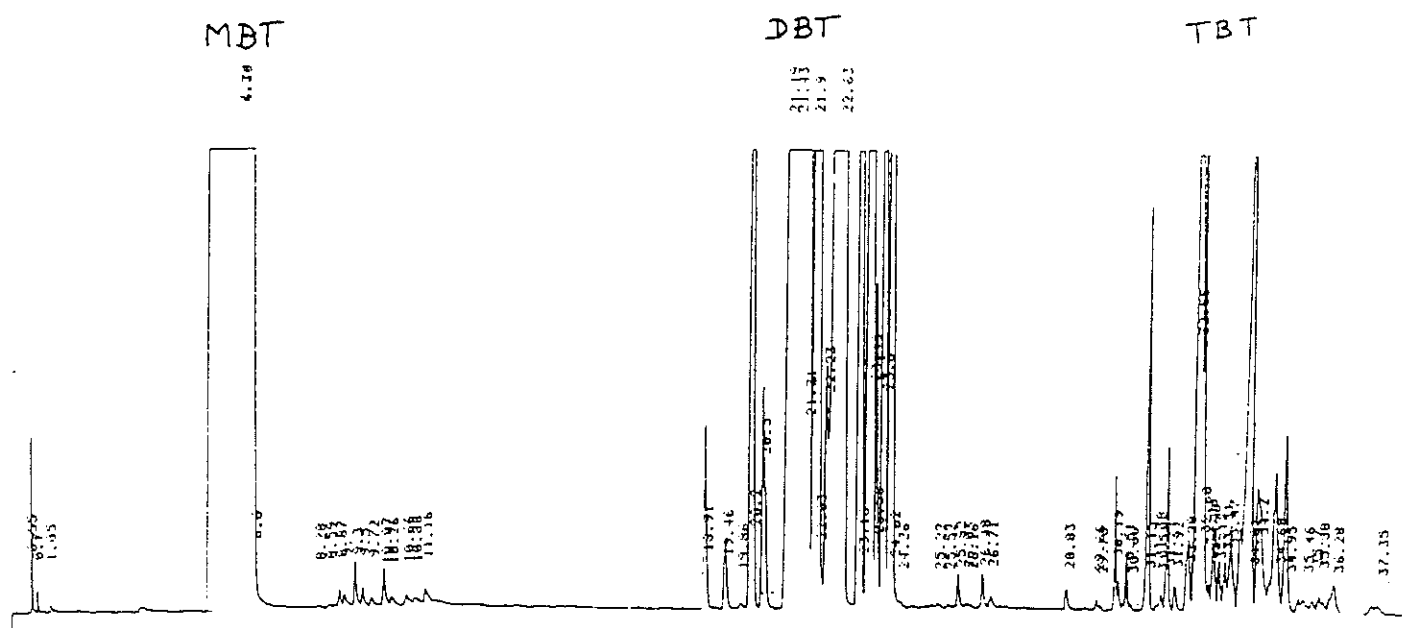


Figure 46: Chromatogramme du C100

Le premier pic correspond au mono-benzyltoluène, le deuxième et troisième groupe de pics sont attribués au di-benzyltoluène et tri-benzyltoluène, avec les isomères correspondants. Compte-tenu du nombre important de composés qui constituent le liquide nous n'avons pas cherché à analyser plus en détail ce chromatogramme et à exploiter cette technique pour suivre la composition du liquide en cours de vieillissement.

A2 Caractéristiques :

Caractéristiques	Valeur moyenne	Unité
Masse volumique à 20°C à 100°C	1,006 0,948	g/cm ³
Viscosité cinématique à 20°C	6,5	Cst
Constante diélectrique à 25°C	2,66	-
Pertes diélectriques à 50° Hz - 100°C	< 4.10 ⁻³	-
Résistivité volumique à 100°C	> 9.10 ¹⁴	Ω cm
Rigidité diélectrique à 25°C	> 70	kV sur 2 mm

A3 Purification des liquides :

- Les liquides sont purifiés selon le procédé préconisé par le fabricant, par brassage du liquide avec une terre rare fournie avec les liquides, dont le nom est Atapulgit. Les conditions requises sont les suivantes :
 - 4% en poids d'Atapulgit, séchée à 150°C, pendant au moins 12 heures.
 - Brassage à 50°C sous atmosphère d'azote déshydratée.
- Dans le cas du C101, l'Atapulgit retient une partie des époxydes, égale en poids à 10% du poids l'Atapulgit présente.
 - Aussi avant purification du C101, on augmente sa teneur en époxyde, en lui ajoutant une certaine quantité de C100 à 15% d'époxyde fourni par PRODELEC.
- Puis le liquide subit deux filtrations, dont la dernière sur filtre en cellulose de porosité 0,2 µm. Avant toute utilisation, le liquide est dégazé pendant au moins 12 heures sous 10⁻² mbar.

B - LE FILM DE POLYPROPYLENE :**B1 Caractéristiques :**

Caractéristiques physiques	Densité - isotactique - atactique - film	0,936 0,855 0,90 - 0,91
	Indice de réfraction	1,502 - 1,508
	Température fusion °C - isotactique - syndiotactique - atactique - film	176 138 80 165 - 170
	Masse moléculaire moyenne	4,3 x 10 ⁵
	Cristallinité %	75
	Fraction atactique %	3
	Fraction syndiotactique %	2
	Fraction isotactique %	95
	Température de transition vitreuse (Tg)°C	- 40
	Paramètre de solubilité (J/M ³) ^{1/2}	16,6 x 10 ⁻³
Caractéristiques électriques	Constante diélectrique à 25°C	2,2
	Angles de pertes à 3 volts et 1kHz à 25°C	< 2 x 10 ⁻⁴
	Résistivité Ω cm	10 ¹⁵

ANNEXE III

MESURE DE LA RIGIDITE DIELECTRIQUE DES FEUILLES DE POLYPROPYLENE

A - DISPOSITIF DE MESURE :

Ces mesures ont été effectuées en soumettant les feuilles de polypropylène à une rampe de tension continue, de vitesse de montée de 500 V.s^{-1} , entre une électrode plane polie en acier inoxydable et une bille de diamètre 2mm (haute tension négative) en acier inoxydable (Figure 47). Par le déplacement de la bille dans un plan horizontal suivant 2 axes perpendiculaires x et y, on peut mesurer la rigidité diélectrique de la feuille de polypropylène en de nombreux points.

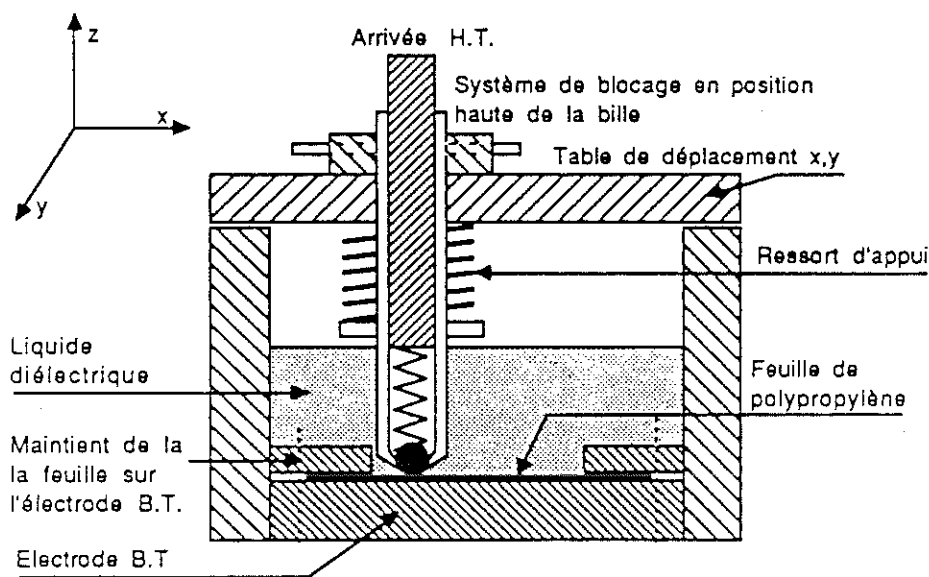


Figure 47 : Coupe schématique de la cellule de mesure de la rigidité diélectrique du polypropylène.

On effectue en général 52 claquages par feuille. Les points de claquage sont distants de 1,5 mm.

Après l'essai, l'observation de la feuille permet de répartir les tentions de claquage en trois groupes : celles correspondant à la couronne C (0,7), celles correspondant à la couronne C (7,10) et enfin celles correspondant à la couronne C (10,24).

B - TRAITEMENT STATISTIQUE :

La théorie de Weibull [4], développée dans le domaine de la rupture mécanique a été appliquée au cas des défaillances des isolations électriques [5][6].

Quand un champ électrique E constant est appliqué au matériau (expérience de durée de vie), la probabilité de claquage F pendant l'intervalle de temps $[t_i, t_i + \Delta t_i]$ peut s'écrire $F_i = \alpha_i \Delta t_i$ ($F_i \ll 1$) ou α_i est la fréquence de l'évènement sur Δt_i pour t_i .

La probabilité de non-claquage dans l'intervalle de temps choisi est donc $P_i = 1 - F_i = 1 - \alpha_i \Delta t_i$ pour une intervalle de temps $[0, t]$ découpé en $n \Delta t_i$.

$$P = \prod_{i=1}^n (1 - \alpha_i \Delta t_i)$$

pour $\Delta t_i \rightarrow 0$ on peut écrire $P(t) = \exp \left[- \int_0^t \alpha(t) dt \right]$

Weibull a proposé pour $\alpha(t)$ l'expression :

$$\alpha = \alpha_0 t^n \text{ avec } \alpha_0 \text{ et } n \text{ indépendant de } t, \text{ d'où}$$

$$P(t) = \exp \left[- \int_0^t \alpha_0 t^n dt \right] = \exp \left[- \frac{\alpha_0}{n+1} t^{n+1} \right]$$

Dans le cas du claquage d'une isolation électr
 $P(t, E) = \exp(-Ct^a E^b)$ avec C, a, b constantes.

La probabilité cumulée de claquage est donc :

$$F(t, E) = 1 - P(t, E) = 1 - \exp(-Ct^a E^b)$$

Dans le cas du claquage en ampe de tension V, de vitesse de montée v, on a $V = v \times t$
 (Si d est l'épaisseur de diélectrique à claquer $V = d \times E$)

$$\text{d'où } F(V) = 1 - \exp(-c'V^a)$$

$$\text{et } \text{Ln} \frac{1}{1 - F(V)} = c'V^a$$

$$\text{et } \log_{10} \left(\text{Ln} \frac{1}{1 - F(V)} \right) = \log_{10} c' + a' \log_{10} V$$

Cette représentation donne une droite en fonction de la tension, si les mécanismes de claquage restent identiques sur la gamme de tension envisagée.

Expérimentalement, on fait n mesures de tensions de claquage V_i . On les classe par ordre croissant, ainsi pour la tension V_i on a n_i tensions de claquage inférieures ou égales à V_i . La probabilité cumulée d'avoir claquage à la tension V_i est

$$Pc_i = \frac{n_i}{n} \approx \frac{n_i}{n+1} \text{ si } n \text{ est grand}$$

$$\text{on trace } \log \left(\text{Ln} \frac{1}{1 - \frac{n_i}{n+1}} \right) \text{ en fonction de } \log V_i$$

Si on obtient une droite, on peut supposer que le système suit une statistique de Weibull, et la valeur la plus probable de la tension de claquage $\bar{V}$ est donnée par : $\text{Ln} \frac{1}{1 - \frac{n_i}{n+1}}$, ce qui

correspond à une probabilité cumulée de claquage de 0,632.

Dans notre cas, la tension de claquage $\bar{V}$ obtenue ainsi est supérieure (de 0 à 20 %) à la moyenne arithmétique des tension de claquage enregistrées V_m . Nous avons plutôt retenue cette dernière valeur, qui met plus en évidence l'existence de faibles tensions de claquage.

ANNEXE IV COMPLEMENTS D'INFORMATION SUR LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES

A - DOSAGE POTENTIOMETRIQUE DES ACIDES DANS LE M/BDT :

A1 Principe de la méthode :

Le dosage consiste à neutraliser les acides contenus dans le M/BDT oxydé, par une solution d'hydroxyde de potassium. On titre la base en retour par potentiométrie à l'aide d'une solution alcoolique d'acide picrique.

A2 Conditions expérimentales :

On mélange un volume x de MBDT oxydé (5cc x 20 cc) à une solution de 20 cc d'éthanol 20 cc de toluène et 2 cc de KOH ($8 \cdot 10^{-4}$ N).

La base est dosée par une solution d'acide picrique 10^{-3} N dans l'éthanol.

En cours de titrage, le potentiel de la solution est mesurée par une électrode de verre rempli d'acétonitrite par rapport à une électrode de référence Ag/AgT dans du carbonate de propylène. Le point d'équilibre est calculé par la méthode des tangentes.

On vérifie le virage de la solution en ajoutant à la solution initiale 2 gouttes d'un indicateur coloré : le bleu de bromophénol.

La solution initiale, 20cc d'éthanol et 20 cc de toluène est basique. Son titre est de $6 \cdot 10^{-4}$ N.

Le titre du Jarylec oxydé est calculé par la formule :

$$\tau_{\text{MDBT}} = \frac{6 \cdot 10^{-4} + \chi_{\text{KOH}} \tau_{\text{KOH}} - \chi_{\text{HPI}} \tau_{\text{HPI}}}{\chi_{\text{MDBT}}}$$

où x_i = sont les volumes versés.

La sensibilité de la méthode est de l'ordre de 10^{-6} N.

B - MESURE DE CRISTALLINITE ET D'ISOTACTICITÉ ET D'HELICOÏDALICITE PAR INFRA-ROUGE :

Lorsque une radiation infra-rouge traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorption situées dans la région 2 - 25 μm qui sont dues à des vibrations particulières des groupes atomiques.

Comme seules sont actives en IR, les vibrations entraînant une variation du moment dipolaire électrique, il existe des règles de sélection quantique qui dépendent de la symétrie de la molécule.

Dans des composés parfaitement cristallisés, ces règles de sélection conduisent à un spectre d'absorption relativement simple par suite des nombreuses symétries. Cependant, d'autres types de bandes peuvent apparaître dans les macromolécules possédant une grande régularité structurale, par suite d'interaction intermoléculaires et intramoléculaires. C'est précisément le cas de l'état cristallisé et de la configuration des molécules en hélice.

Par contre, dans les polymères amorphes où les chaînes sont en pelotes statistiques, les symétries disparaissent et un certain nombre de vibrations interdites dans l'état cristallin peuvent devenir permises.

Aussi, le spectre d'absorption d'un polymère peut présenter des bandes caractéristiques soit de l'état amorphe, soit de l'état cristallin. (D'une manière générale, les bandes relatives aux parties cristallines sont fines et bien définies alors que celles des parties amorphes sont beaucoup plus larges).

Un certain nombre de méthodes s'appuient sur les bandes caractéristiques pour mesurer la cristallinité, l'isotacticité ou encore le pourcentage de chaînes dans une configuration hélicoïdale. Deux démarches sont couramment employées pour établir ces méthodes.

- L'une s'attache à établir empiriquement l'existence d'une corrélation entre le taux de cristallinité ou d'isotacticité (calibré par une autre méthode) et l'intensité des bandes qui varie lorsque ces taux changent. Ces bandes sont choisies en comparant les spectres d'échantillons fortement amorphes ou cristallins, fortement atactique ou isotactique ...

Par cette approche Heinen [7] propose une méthode pour déterminer la cristallinité de l'échantillon en mesurant l'intensité d'une bande à 846 cm^{-1} sensible à la cristallinité normalisée par rapport à, une bande à 1171 cm^{-1} . Quynn et Riley [8] mesure la cristallinité par le rapport de bandes sensibles à la cristallinité et l'amorphicité. Ils proposent la relation

$$X\% = 109 \frac{A(10,03) - A(10,90)}{A(10,29) - A(10,90)} - 31,4$$

où X % est le taux de cristallinité

A(l) désigne la densité optique à la longueur d'onde λ , l'absorption à $10,90\text{ }\mu\text{m}$ étant utilisée comme référence dans la détermination de la densité optique des deux autres bandes. J.P. Luongo [9] attribue l'absorption à 995 cm^{-1} à la phase cristalline isotactique et l'absorption à 974 cm^{-1} à toutes les autres formes. Il utilise le rapport de ces bandes pour mesurer le taux d'isotacticité d'un échantillon de polypropylène en employant un protocole soigneusement défini et une courbe de calibration établie en utilisant des échantillons de référence de taux d'isotacticité connu. Si cette démarche empirique est facile à mettre en place, en revanche elle ne permet pas de distinguer clairement l'isotacticité, la cristallinité et le pourcentage de configuration hélicoïdale. Aussi certaines erreurs d'interprétation sont possibles, d'autant que seules les macromolécules d'une grande stéréo-régularité participent à la phase cristalline ou peuvent avoir une configuration hélicoïdale. R.H. Hughes [10] rapporte que pour des échantillons fortement isotactique, la méthode proposée par Luongo pour mesurer le taux d'isotacticité tombe en défaut si l'échantillon n'est pas recuit au préalable.

- La deuxième démarche, plus rigoureuse identifie formellement les bandes relatives aux différentes phases. Elle relie le taux de tacticité, d'hélicité ou de cristallinité au rapport de deux bandes, l'une caractéristique de ces phases, l'autre étant un bande de référence permettant d'avoir le 100%. G. Natta et col. [11] montre que la bande à 974 cm^{-1} est caractéristique de fonctionnalités chimiques du type $\text{R}-(\text{CH}_2)_{n_1}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{n_2}-\text{R}$. Selon les valeurs de n_1, n_2 (n_1, n_2 étant entiers) cette bande subit un déplacement chimique entre 930 et 975 cm^{-1} . Cette bande est caractéristique de l'enchaînement tête à tête ou tête à queue des unités monomériques et peut donc servir à caractériser la régularité des enchaînements. T. Miyamoto et col. [12] mettent en évidence que la bande d'absorption à 997 cm^{-1} est attribuable à la conformation hélicoïdale de la macromolécule et que seules 10 unités monomériques consécutives peuvent contribuer à son absorption de la bande à 997 cm^{-1} . Il apparait donc que le rapport $997 / 974\text{ cm}^{-1}$ proposé par J.P. Luongo est caractéristique du pourcentage de chaînes à caractère hélicoïdale. Or seule les chaînes isotactiques peuvent atteindre cette configuration. Pour des échantillons de PP recuits suffisamment longtemps, toutes les chaînes isotactiques peuvent se configurer en hélices.

NB: Sur des spectromètres utilisant des optiques cristallines susceptibles de polariser le faisceau, il est important lorsque l'on travaille avec des échantillons biorientés (donc possédant deux axes optiques) de repérer la direction de l'échantillon car un effet dichroïque peut se produire.

C - MESURE DE L'INDICE DE CRISTALLINITE PAR DIFFRACTION X AUX GRANDS ANGLES.

Lorsqu'un faisceau monochromatique frappe un solide polycristallin, chaque atome atteint par l'onde incidente devient la source d'une onde diffusée de même longueur d'onde (rayonnement cohérent). L'onde totale diffusée dans une direction est la résultante des ondes issues des atomes régulièrement espacés. Si toutes ces ondes régulièrement espacées sont en phases, leurs intensités s'ajoutent et l'intensité résultante est grande. Par contre s'il existe une différence de marche même petite entre les ondes diffusées, les ondes élémentaires s'annulent totalement par interférences à cause du grand nombre de centres diffusants régulièrement espacés. Il s'ensuit qu'un cristal donne naissance à des faisceaux diffractés dans des directions bien définies. La condition de diffraction pour une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) est donnée par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

où d est la famille de plans réticulaires d'indices (h,k,l)

θ est le demi angle de deviation du faisceau par rapport à la direction incidente

λ la longueur d'onde du rayonnement

n un nombre entier appelé ordre d'interférence

L'absence d'organisation de la matière, comme par exemple les liquides ou les verres donne lieu à un ou deux halos diffus. De tels comportements sont également rencontrés dans des composés macromoléculaires 100 % amorphes. Lorsque sur le cliché de diffraction d'un polymère amorphe il existe un maximum d'intensité correspondant à un angle de diffraction θ , ceci signifie qu'une distance entre deux macromolécules se produit souvent. Cette distance de répétition peut être calculée. Si l'on considère une paire de macromolécules séparées par une distance D et se trouvant dans une direction quelconque par rapport au faisceau incident monochromatique, on montre que le maximum de diffraction est donné par :

$$1,22 \lambda = 2D \sin \theta$$

Pour les polymères semi-cristallins comme le polypropylène que nous utilisons, le diffractogramme se compose d'un fond continu caractéristique de la matière mal organisée auquel se superposent des raies bien définies caractéristiques de la phase cristalline. Lorsque l'on étudie la diffraction d'un ensemble de cristaux orientés de manière aléatoire les uns par rapport aux autres, ils s'en trouvent certains dont les plans réticulaires (h,k,l) font l'angle θ avec le faisceau incident et donne un faisceau diffracté sous l'angle 2θ . L'orientation de ces cristaux étant quelconque, les rayons diffractés par l'ensemble des plans réticulaires de la famille (h,k,l) couvrent la surface d'un cône d'angle au sommet 4θ . L'intersection du cône par un plan orthogonal à la direction du faisceau incident est un cercle. Pour l'ensemble des familles de plans (h,k,l) du cristal, on obtient dans un plan orthogonal au faisceau incident des cercles concentriques. Lorsque l'échantillon est étiré dans une direction, les régions cristallines au lieu d'être orienté au hasard comme dans les composés non étirés sont disposées de telle sorte qu'un même axe cristallographique soit orienté dans l'axe d'étirement. Il s'ensuit que l'ensemble des rayons diffractés par la famille (h,k,l) ne donne plus un cercle d'égale intensité, mais des tâches réparties sur un cercle fictif de même rayon que celui obtenu dans le cas de cristaux aléatoires. Aussi, lorsque pour un échantillon orienté, on enregistre l'intensité des rayons diffractés le long de la strate équatoriale, on obtient des pics plus ou moins intenses, soit l'absence de pics par rapport à un échantillon non orienté. Dans sa thèse P. Corsi [13] compare les spectres de diffraction d'un échantillon de polypropylène isotrope à celui d'un échantillon mono et biorienté identique au film que nous utilisons. Il montre que le long de la strate équatoriale, l'intensité de la raie [0,4,0] est exacerbée. Par contre, l'intensité des raies [1,1,1]; [1,3,1] et [0,4,1] s'annule. Cet auteur montre également qu'en tressant de fines lanières découpées dans des directions différentes, il est possible d'annuler l'effet de texture du matériau et

obtenir un spectre identique à celui d'un film isotrope.

Les différences entre les spectres de diffraction de composés amorphes et cristallins peuvent être utilisées pour mesurer le taux de cristallinité d'échantillons de polymère. Si l'on suppose que l'intensité diffusée par une macromolécule est la même quel que soit l'état cristallin ou amorphe et que les aires du diffractogramme, caractéristiques des phases cristallines et amorphes sont respectivement proportionnelles aux taux des phases cristallines et amorphes, alors l'indice de cristallinité peut être déterminé par comparaison des aires sous les pics de diffraction avec les aires sous le halo diffus. Dans le polypropylène C. Smadja [14] montre que la loi proposée par P.H. Hermans et A. Weidinger et col.[15] permet de retrouver les résultats mesurés par Natta si l'on remplace le facteur 1,297 par 1,1. Il s'ensuit que le taux de cristallinité est donné par la

formule $X \% = \frac{A_c}{A_c + 1,1A_a}$ où A_c et A_a sont respectivement les aires sous les pics de diffraction et

le halo diffus. Cette méthode simple se heurte en fait à plusieurs difficultés. Tout d'abord, la diffraction due à la phase cristalline et amorphe est souvent superposée ; et la déconvolution de chacune des composantes est une affaire délicate. En plus, il est nécessaire de tenir compte de l'augmentation du fond continu due à l'agitation thermique. Pour le polypropylène, G. Natta [11] propose une méthode (établie de manière empirique) pour exploiter les spectres.

Lorsque la taille des grains devient nettement inférieure au micron, le nombre de plans cohérents participant à une réflexion hkl devient suffisamment petit pour que l'on observe un relâchement des conditions de diffraction qui provoque l'élargissement des raies du diagramme. Pour une désorientation statistique des cristallites, la taille des grains est donnée par la formule :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

où θ est l'angle de W.L. Bragg pour une réflexion hkl choisie,

β est la largeur à mi-hauteur ou largeur intégrale,

K une constante voisine de l'unité,

L_{hkl} la dimension des cristallites perpendiculaires au plan de la famille hkl.

Notons que, la simple mesure de la largeur de pics de diffraction donne une valeur de la taille moyenne des grains s'il n'y a pas d'autres causes d'élargissement et si le pic est symétrique. Dans notre étude en raison de la biorientation, certaines raies peuvent être exacerbées. La largeur à mi-hauteur mesurée est donc très précise. Il n'en reste pas moins que l'application de la formule de Bragg-Scherrer permet de calculer un ordre de grandeur de la taille des cristallites.

D - MESURE DES MASSES MACROMOLECULAIRES PAR GPC:

D1 Rappels :

Les composés macromoléculaires qu'ils soient naturels ou synthétiques présentent généralement une hétérogénéité de masse macromoléculaire. On définit un certain nombre de grandeurs caractéristiques. La taille des chaînes est caractérisée par le degré de polymérisation que l'on peut définir par rapport au nombre de motifs élémentaires constituant les chaînes ou la masse macromoléculaire comportant i unités élémentaires.

Si on note :

- M_0 la masse du motif élémentaire
- i l'ensemble des molécules comportant i monomères
- $M_i = i M_0$ la masse moléculaire d'une macromolécule comportant i monomères
- N_i le nombre de macromolécules comportant i monomères
- $W_i = N_i M_i = i N_i M_0$ la masse de l'ensemble des chaînes comportant i monomères.

Le degré de polymérisation en nombre est défini par : $\overline{DP}_n = \sum_i i \left(\frac{N_i}{\sum_i N_i} \right)$

Le degré de polymérisation en poids est défini par : $\overline{DP}_w = \sum_i i \left(\frac{W_i}{\sum_i W_i} \right)$

Le degré de polymérisation définit une longueur moyenne de chaînes. On peut définir également une masse moléculaire moyenne par rapport au nombre d'unités élémentaires ou la masse d'une espèce i .

$$\overline{M}_n = \sum_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i i M_o \left(\frac{N_i}{\sum_i N_i} \right) = M_o \overline{DP}_n$$

$$\overline{M}_w = \sum_i \frac{N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i i M_o \left(\frac{W_i}{\sum_i W_i} \right) = M_o \overline{DP}_w$$

Il convient de remarquer que :

- la masse moléculaire en nombre est très sensible à la présence de petites quantités de macromolécules de faible masse. Expérimentalement, les moyennes en nombre s'évaluent à l'aide de méthodes qui permettent de compter les molécules présentes dans une masse connue du composé macromoléculaire. C'est notamment le cas des techniques qui s'appuient sur les propriétés colligatives des liquides, comme l'ébulométrie ou l'osmométrie. On peut également mesurer par dosage les groupes terminaux.

- la masse moléculaire en poids fait intervenir les grandeurs moléculaires élevées au carré. Ce sont maintenant les macromolécules de forte masse qui ont une influence prépondérante. Expérimentalement, les masses macromoléculaires en poids peuvent être définies par diffusion de lumière ou chromatographie sur gel. Les grandeurs définies précédemment donnent une information sur la polymolécularité de l'échantillon étudié. Afin de comparer les hétérogénéités moléculaires de divers composés, on définit l'indice de polymolécularité p comme le rapport de la

masse en poids à celle en nombre $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$. Cette valeur est égale à 1 pour une population

homogène et toujours supérieure à 1 pour les systèmes polymoléculaires et ceci d'autant plus que l'hétérogénéité est plus grande.

BIBIOGRAPHIE

- [1] J. Samat, J.J. Courtet, G. Bernard, P. Jay, P. Bernard,
CIGRE (1986) W.G. 15.06
- [2] G. Bernard, M. Nicolas,
SEE (1987) p 83
- [3] D.G. Shaw, S.W. Cichanowski, A.Ya Lisis,
IEEE Trans. on. Elec. Insul. EI 16, 5, 399 (1981)
- [4] W. Weibull,
J.A. Melch. 18, 293 (1951)
- [5] J.M. Oudin, Y. Rerolle, M. Thevenon,
Rev. Gen. de l'électricité 77, 430 (1968)
- [6] S. Chinba
Thèse de 3ème cycle - Grenoble (1984)
- [7] W. Heinen,
J. of Polymer. Sci., 38, 546 (1959)
- [8] R.G. Quynn and J.L. Riley,
J. Appl. Sci. II (5), 166 (1959)
- [9] J.P. Luongo,
J. Appl. Polym. Sci., 3, 302 (1960)
- [10] R.H. Hughes,
J. Appl. Polym. Sci., 13, 417 (1969)
- [11] G. Natta, A. Valvassor, F. Ciampelli and G. Mazzanti,
J. Polym. Sci. A, 3, 1 (1965)
- [12] T. Miyanoto and H. Inagaki,
J. Polym. Sci. A-2, 7, 963 (1969)
- [13] P. Corsi,
Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon (1980)
- [14] C. Smadja,
Thèse Docteur Ingénieur, Lyon (1967)
- [15] A. Weidinger and P.H. Hermans,
Makromol. chem., 50, 98 (1961)

RESUME

Ce travail concerne le mécanisme de dégradation de condensateurs moyenne tension au polypropylène imprégné en présence d'oxygène.

Cette étude a été réalisée sur des modèles de condensateurs en géométrie plane, avec des conditions expérimentales (champ électrique alternatif compris entre 66 V/ μ m-200 V/ μ m, atmosphère d'oxygène, température de 80° C) qui nous ont permis d'obtenir des résultats proches de la réalité industrielle.

Le vieillissement des condensateurs est essentiellement évalué par leur durée de vie et l'évolution des caractéristiques physico-chimiques du polymère et de l'imprégnant. Le polymère est caractérisé par sa rigidité diélectrique, ses pertes en basse tension, sa masse macromoléculaire (déterminée par chromatographie sur gel), son absorption Infra-Rouge, sa cristallinité (mesurée par diffraction $\bar{X}$ aux grands angles) et l'observation microscopique de sa surface. Le liquide est caractérisé par ses pertes diélectriques, son indice d'acidité, son absorption Ultra-Violet et Infra-Rouge.

Nous montrons que la dégradation du film par un mécanisme radicalaire conduit à un abaissement de sa rigidité diélectrique qui est responsable du claquage du condensateur. La présence de tétrachlorure de carbone et d'eau dans l'imprégnant accélère le mécanisme de dégradation du polypropylène en créant aux électrodes des espèces capables d'initier une réaction radicalaire. L'accélération de la dégradation en présence d'oxygène s'explique par le schéma classique de l'oxydation du film. Nous attribuons l'abaissement de la tension de claquage à la mise en solution de fragments de bas poids moléculaires. L'analyse de l'action des époxydes sur les différentes étapes du mécanisme de dégradation que nous proposons, nous permet d'écarter son action comme antioxydant, piègeur d'acide ou encore comme réticulant du polypropylène. Pour interpréter leur action stabilisatrice dans la dégradation des condensateurs, nous suggérons que les époxydes agissent sur les espèces formées aux électrodes.

ABSTRACT

The concern of this body of work is the mechanism of degradation of impregnated polypropylene film capacitors in an oxygen blanket. This study is carried out on plane electrode capacitor models with experimental parameters (AC electrical field in the range 66 V/ μ m-200 V/ μ m, oxygen blanket, temperature 80°C) which have enabled us to obtain results in good agreement with industrial capacitor behaviour.

Capacitor ageing is mainly assessed by its mean life-time and the change in the physico-chemical characteristics of the polymer and the liquid. The polymer is characterised according to its dielectric breakdown voltage, its low voltage losses, its macromolecular weight (determined by gel permeation chromatography), its Infra-Red absorption, its cristallinity (deduced from wide angle X ray scattering) and its microscopic surface analysis. The liquid is characterised according to its low voltage dielectric losses, its acidic index and its UV and Infra-Red absorptions.

We show that polypropylene ageing by a radical mechanism leads to a decrease of its dielectric strength, which is responsible for the capacitor breakdown. The addition of carbon tetrachloride or water to the impregnant increases the kinetics of the polypropylene films by creating at the electrodes species that can initiate a radical reaction. the increase of ageing in an oxygen blanket is accounted for the classical polypropylene degradation scheme. We show that accelerated capacitor ageing in an oxygen blanket is representative for reality. We ascribe the decrease of the film breakdown voltage to the dissolution of low molecular weight fraction due to chain scissions. The study of specific action of epoxydes on the different steps of the degradation mechanism we propose, enables us to write that this additive is unlikely to be an antioxidant, an acid trappor or a polypropylene crosslinker. In order to interpret its stabilising action, we suggest that epoxydes interact with species created at the electrodes.

