

✕ Pour étudier la dégradation des films de PP imprégné d'un liquide isolant nous les avons soumis à des contraintes électriques, thermiques et d'environnement très sévères.

La saturation du liquide en oxygène sous 1.5 bar et porté à $T=80^{\circ}\text{C}$ conduit rapidement à son oxydation accélérée encore par la contrainte électrique. L'oxydation du polymère est également observée mais uniquement dans les zones sous champ électrique. Le vieillissement sous $135 \text{ Veff}/\mu\text{m}$ des films de PP imprégné d'un liquide saturé en oxygène sous 1.5 bar, nous a donc permis de montrer que la tension alternative engendre des phénomènes électrochimiques. Des ions ou radicaux-ions sont formés aux électrodes et amorcent la dégradation du liquide et du polymère. Leur nature et donc leur réactivité est fonction de la nature de l'imprégnant et de sa composition.

En utilisant comme critère d'évaluation de la dégradation la rigidité diélectrique des films imprégnés, nous avons analysé l'influence des produits formés lors de l'oxydation du liquide sur la cinétique de la dégradation. Dans le cas du BT l'influence est négligeable alors que dans le cas du liquide industriel, le Jarylec C100, l'oxydation élimine une impureté donc l'action s'avère néfaste.

L'oxydation du polymère, au contraire, conduit très rapidement à une baisse de la rigidité diélectrique des films. Or il est généralement admis que l'oxydation du PP conduit essentiellement à une coupure β des macromolécules et à la formation de produits oxydés à bas poids moléculaire. Dans la dégradation du PP en absence d'oxygène il a été montré que la coupure des macromolécules prédominent également sur la réticulation. Il apparaît donc que la dégradation à long terme du PP se traduit dans tous les cas par une dissolution du film dans l'imprégnant. L'oxygène joue essentiellement le rôle d'un accélérateur de la dégradation.

L'oxydation du PP sous champ électrique est amorcée par des ions ou radicaux-ions et donc des espèces chargées électriquement. En particulier, nous avons montré que l'ion OH^- réagit très rapidement sur le BT et le PP en amorçant l'oxydation du liquide et l'abaissement de la tension de claquage du film. Des ions OH^- peuvent se former par réduction électrochimique de l'eau résiduelle. Un tel mécanisme peut expliquer la très grande sensibilité à l'eau résiduelle de nos modèles de condensateurs, même dans un milieu à faible teneur en oxygène.

D'une manière générale nous avons montré que la tenue sous champ électrique du PP imprégné est conditionnée par la nature et la composition du liquide d'imprégnation. Un liquide facilement oxydable comme le PXE ralentit la dégradation du PP sous oxygène et en absence de décharges. Des additifs tels que des composés polyaromatiques comme l'anthracène, le phénanthrène réagissent réversiblement aux électrodes en formant des radicaux-ions stables, susceptibles de se décharger à l'alternance suivante. La présence de ces molécules peut également stabiliser les carbanions formés et diminuer

ainsi la cinétique de dégradation du liquide et du polymère. La probabilité à former des cations ou radicaux cations est très faible vu le caractère très oxydable des électrodes en aluminium.

Nos résultats montrent donc que le mécanisme de dégradation d'un condensateur ou de toute autre isolation au PP imprégné doit conduire à la dislocation progressive du polymère et sa dissolution dans le liquide.

Les époxydes agissent sur les ions et radicaux-ions et se polymérisent en formant une couche protectrice sur le film de PP. Après un vieillissement prolongé on ne détecte aucune dégradation du PP alors que la couche d'époxyde est fortement oxydée sans toutefois présenter des groupements carboxyliques. Les époxydes agissent à la fois en favorisant l'oxydation du liquide (et donc appauvrir le milieu en oxygène), en empêchant la formation de groupements carboxyliques et en formant une couche qui isole le film de l'environnement liquide. Comme le DGEBA est un stabilisant de la dégradation en présence mais aussi en absence d'oxygène son action principale est donc d'empêcher la scission des macromolécules du PP.

Nous avons également montré qu'un effet similaire peut être reproduit avec d'autres molécules polymérisables. Les additifs dont la molécule présente au moins deux groupements réactifs sont les plus efficaces. Le degré de réticulation et le taux de gonflement par le solvant du polymère formé jouent également dans l'efficacité de l'additif. Parmi toutes les molécules polymérisables testées, le DGEBA présente toujours les meilleures performances et ceci, tant que le vieillissement se fait en absence de décharges électriques.

Sous décharges électriques l'action du DGEBA dépend fortement de la présence ou non de l'oxygène: dans le cas d'un liquide saturé en azote la présence ou non de DGEBA ne change pas la durée de vie des modèles de condensateurs, alors qu'en présence d'oxygène on observe le claquage quasi-instantané de l'isolant. L'origine de ce comportement a été attribuée à l'intensité des décharges électriques qui est beaucoup plus forte en présence de DGEBA. En présence d'oxygène il y a création d'espèces très réactives. Il en résulte que même sous décharges électriques, le claquage de l'isolant est encore sous la dépendance de phénomènes chimiques et non pas mécaniques.

Le vieillissement accéléré dans nos conditions opératoires et suivi de la mesure de la rigidité diélectrique des films constituent une méthode rapide pour tester des nouveaux matériaux ou additifs avant leur utilisation dans les isolations au PP imprégné. X