

Etude de la polymérisation du styrolène dans le champ électrique à 50 périodes, et de la polymérisation de l'huile dans les condensateurs électriques

Autor(en): **Liechti, Albert**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **11 (1938)**

Heft VI

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110862>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Etude de la polymérisation du styrolène dans le champ électrique à 50 périodes, et de la polymérisation de l'huile dans les condensateurs électriques

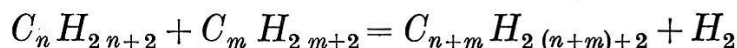
par Albert Liechti.

(6. X. 38.)

I. Introduction.

Depuis quelque temps déjà, il a été constaté que l'huile employée comme diélectrique pour l'imprégnation des câbles ou des condensateurs électriques subit, par suite de l'action d'un champ électrique trop fort, une modification dans sa constitution. Le produit de réaction, dénommé généralement « cire X » ou « masse X », peut être considéré comme un signe précurseur de l'altération du diélectrique, et n'est autre chose qu'un produit de polymérisation.

D'après les nombreuses recherches effectuées jusqu'à ce jour¹⁾ ce phénomène pourrait être expliqué de la façon suivante: à partir d'un certain gradient de tension, les bulles ou pellicules d'air ou de gaz qui se trouvent en suspension dans l'huile et qu'il est impossible d'éliminer complètement, sont soumises à des décharges obscures. Par le bombardement électronique, le produit d'imprégnation polymérise; dans le cas des huiles utilisées généralement et qui, toutes, sont des hydrocarbures saturés, il se produit une condensation, c'est-à-dire que la formation de polymères s'effectue avec production de gaz. Pour le cas des huiles de paraffines, BECKER²⁾ a pu établir la formule de réaction suivante:



ce gaz devient le foyer de nouvelles décharges obscures et le phénomène se poursuit jusqu'à la détérioration complète du diélectrique.

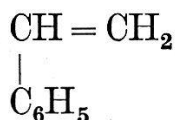
Le but des présentes recherches, entreprises à l'Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, était d'obtenir une idée plus précise du mécanisme de cette polymérisation et, si possible, de fixer les moyens de la retarder ou de l'empêcher*).

*) Ces recherches furent entreprises à la suite d'un entretien entre M. le Prof. Dr P. SCHERRER et M. le Prof. IMHOF de la « Micafil S.A., Altstetten », au cours duquel il fut décidé de faire une étude approfondie de la formation de la « cire X ».

II. Nouvel aspect du problème.

A notre avis, cette polymérisation devait déjà se produire sous l'action directe du champ électrique, sans que la présence de gaz en soit la cause essentielle, et le dégagement de gaz observé devait déjà correspondre à une phase secondaire du processus de transformation.

Les huiles industrielles étant des mélanges très complexes d'hydrocarbures et ne polymérisant que très lentement sous l'action du champ électrique, il nous paraissait indiqué de vérifier nos hypothèses au moyen d'un corps simple, de constitution chimique bien connue, polymérisant rapidement, et d'envisager une théorie générale pouvant être appliquée également aux substances intéressant l'industrie. A cet effet, nous avons choisi le styrolène:



dont la polymérisation thermique a déjà été étudiée longuement^{3) 8)}.

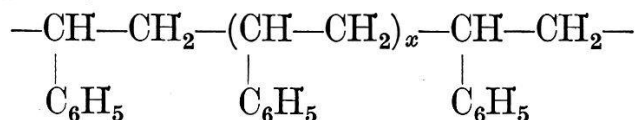
III. Considérations générales sur la polymérisation thermique.

a) Mécanisme de la polymérisation.

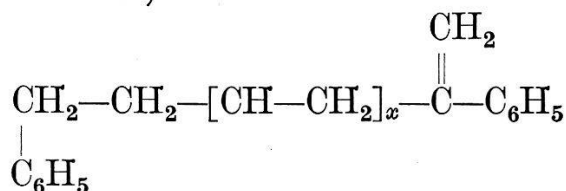
Le mécanisme de la polymérisation a déjà été étudié de toute part³⁾ et, à l'heure actuelle, il est décomposé en trois phases très distinctes:

1) *Réaction A.* Production de noyaux par une activation des molécules monomères: la molécule monomère passe dans un état d'activation qui la rend susceptible de se lier avec une deuxième molécule.

2) *Réaction B.* Croissance de ces noyaux et formation d'une chaîne, sans qu'il y ait saturation des valences libres:



3) *Réaction C.* Arrêt de la croissance et saturation des valences latérales libres³⁾



Ces trois phases peuvent être exprimées de la façon suivante⁴⁾:

- A) $x = x^*$
 B) $x_n x^* + x = x_{n+1} x^* \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$
 C) $x_n x^* + x = x_{n+2}$

ou, pour le cas où l'activation passerait à une autre molécule:

$$x_n x^* + x = x_{n+1} + x^*.$$

Les constantes de réaction sont déterminées par les équations suivantes:

- A') $\frac{d}{dt}[x^*] = k_A [x]$
 B') $\frac{d}{dt}[x_{n+1} x^*] = k_B [x][x_n x^*]$
 C') $\frac{d}{dt}[x_{n+2}] = k_C [x][x_n x^*].$

Le rapport des vitesses de réaction B et C ne dépend donc, d'après les équations qui précèdent, que du rapport des constantes de réaction correspondantes:

$$\frac{v_C}{v_B} = \frac{k_C}{k_B} = x.$$

STAUDINGER et FROST⁵⁾ ont démontré que pendant tout le processus de la polymérisation, le poids moléculaire reste pratiquement constant, que le processus de croissance est très rapide et que la vitesse de polymérisation est conditionnée par le processus primaire d'activation qui est beaucoup plus lent.

Le produit de réaction est un composé d'homologues polymères dont le degré moyen de polymérisation est de (4)

$$\bar{P} = \frac{1}{x} = \frac{k_B}{k_C}.$$

La longueur moyenne de la molécule polymère ne dépend donc que des deux vitesses de réaction V_B et V_C , et est indépendante de la vitesse d'activation V_A .

b) *Processus primaire A.*

La réaction d'activation ou réaction primaire A n'a lieu qu'avec la $1/\bar{P}$ partie des molécules polymérisées.

Si l'on désigne par a la quantité de monomère au début de la polymérisation, et par x la quantité de polymère au temps t , la réaction primaire peut s'exprimer comme suit⁶⁾:

$$\frac{1}{\bar{P}} \cdot \frac{dx}{dt} = k_I (a - x).$$

\bar{P} étant pratiquement constant durant tout le processus de la polymérisation, la proportion de polymère, en fonction du temps, est donnée par:

$$\frac{x}{a} = (1 - e^{-k_I \cdot \bar{P} \cdot t}).$$

c) *Processus secondaire B et tertiaire C.*

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le rapport des vitesses de réaction V_B et V_C détermine le degré moyen de polymérisation.

$$\bar{P} = \frac{1}{x} = \frac{v_B}{v_C} = \frac{k_B}{k_C}.$$

Cette équation n'est naturellement valable que pour le cas d'une molécule filiforme. Pour le cas du styrolène où la molécule polymère est formée de différents embranchements³⁾, la longueur de la chaîne n'est plus proportionnelle au poids moléculaire moyen, mais dépend encore du degré d'embranchement V . Ce dernier a été déterminé⁶⁾ et varie avec la température de polymérisation. Il est de $V = 2,9$ pour une température de polymérisation de 80° C.

Les vitesses de réaction V_B et V_C dépendant différemment de la température, le degré moyen de polymérisation \bar{P} varie également avec celle-ci⁶⁾. Il atteint une valeur de 2500 pour une température de polymérisation de 80° C et une proportion de 0 à 20% de polymère.

d) *Détermination du degré moyen de Polymérisation \bar{P} .*

SCHULZ⁴⁾ a démontré que le poids moléculaire moyen \bar{M} d'une substance polymère non fractionnée pouvait être déterminé au moyen de l'équation de STAUDINGER⁷⁾.

$$\bar{M} = \bar{P} \cdot m = \frac{1}{2 k_m} \frac{\eta_{\text{spec}}}{C_{\text{gm}}}$$

m = poids moléculaire monomère.

η_{spec} = viscosité spécifique.

C_{gm} = concentration en mol par litre.

Les valeurs de k_m ont été déterminées³⁾ et permettent de calculer le poids moléculaire moyen \bar{M} .

e) *Détermination de la proportion de polymère au cours de la polymérisation.*

La proportion de polymère peut être déterminée en tout temps par distillation de la quantité de monomère, après addition d'un peu d'hydroquinone. Le résidu après distillation du monomère correspond en tenant compte de la quantité d'hydroquinone ajoutée, à la quantité de polymère.

Une deuxième méthode, utilisée déjà par MARK et RAFF⁸⁾ pour le styrolène en solution concentrée, permet de déterminer la proportion de polymère au cours des essais, au moyen de l'indice de réfraction n_D , la quantité de polymère en fonction de l'indice de réfraction ayant été déterminée une fois pour toutes d'après la première méthode. Ce procédé se révèle très agréable au cours des essais.

IV. Méthode expérimentale.

Le styrolène qui a été mis gracieusement à notre disposition par la SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE à Bâle et qui possède un indice de réfraction de $n_D = 1,5434$ fut placé dans des éprouvettes en verre. Comme la polymérisation est beaucoup plus régulière à l'abri de l'air, celles-ci furent évacuées préalablement avec un vide très poussée (10^{-4} à 10^{-5} mm. Hg). Les éprouvettes furent traitées thermiquement dans un bain d'huile où la température fut maintenue constante à $\pm 0,15^\circ$ C. d'exactitude, au moyen d'un thermostat. Une partie des éprouvettes furent, en plus, traitées au champ électrique. La comparaison de la polymérisation au cours du processus entre les éprouvettes traitées thermiquement (les témoins) et les éprouvettes traitées électriquement (les sujets) devait nous permettre de contrôler l'influence du champ électrique sur le processus de la polymérisation. Notons qu'il ne fut pas possible d'obtenir, dès le début, des valeurs reproductibles et que ce ne fut qu'après des essais excessivement minutieux que nous y arrivâmes; toute impureté avait une influence catalysatrice positive ou négative sur le résultat final. Pour chaque essai, les témoins et les sujets furent identiques; la comparaison des résultats éliminant toute influence catalysatrice éventuelle des électrodes, toute différence sensible de la polymérisation entre ceux-ci ne pouvait provenir que de l'influence du champ électrique.

V. Polymérisation en solution concentrée.

Une série d'essais fut effectuée avec du styrolène en solution concentrée dans du toluène, à raison de un mol de styrolène pour 4 mol de toluène, à une température de 67° C. La polymérisation fut contrôlée au cours du processus au moyen de l'indice de réfraction, donnant directement en fig. N° 1 la concentration en % de polymère⁸).

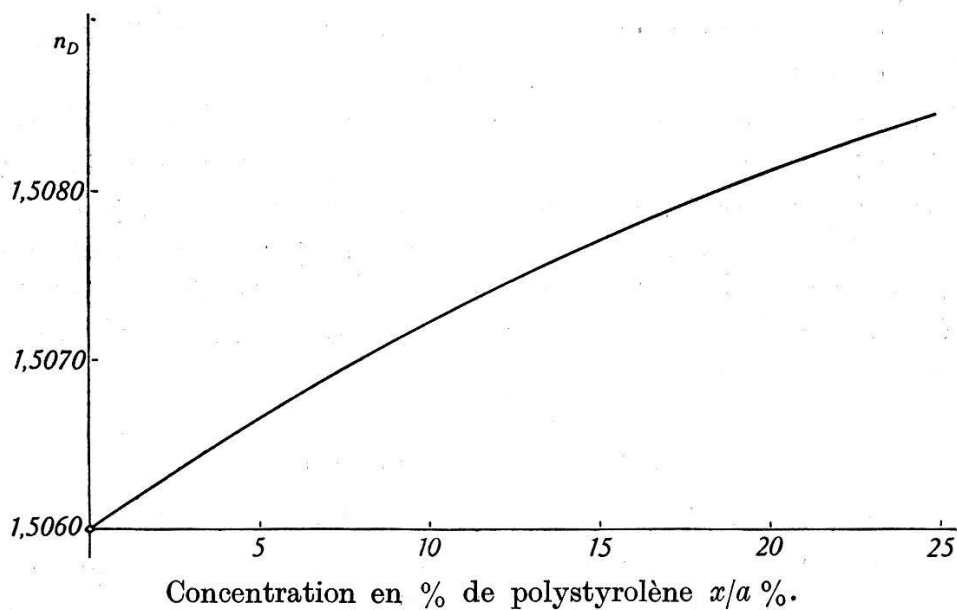


Fig. 1.

Courbe d'étalonnage du styrolène en solution concentrée $n_D = f(x/a\%)$.

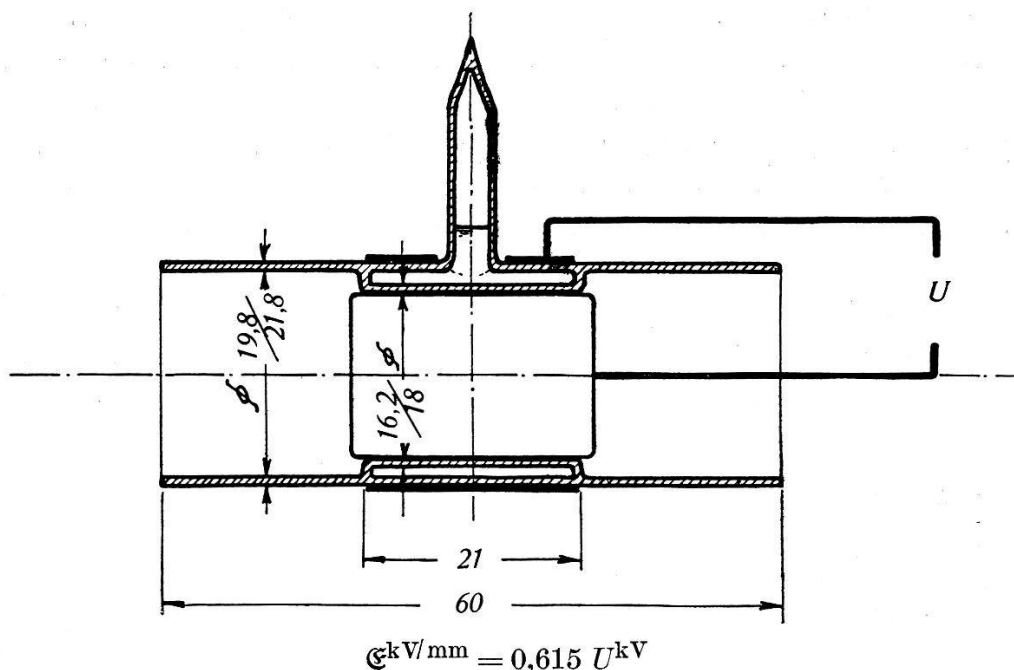


Fig. 2.

Eprouvette avec répartition uniforme du champ électrique dans le liquide.

a) *Traitements électrique et thermique simultanés.*

Afin d'obtenir une répartition uniforme du champ électrique dans le liquide, les éprouvettes furent construites selon la fig. N° 2. Un tiers des éprouvettes fut utilisé comme témoin, le deuxième tiers fut traité au champ électrique continu, le troisième au champ alternatif à 50 périodes par seconde. Le gradient de tension dans le liquide atteignait:

pour le courant continu $\mathcal{E} = 13,8 \text{ kV/mm.}$

pour le courant alternatif $\hat{\mathcal{E}} = 13,8 \text{ k}\hat{\text{V}}/\text{mm.}$

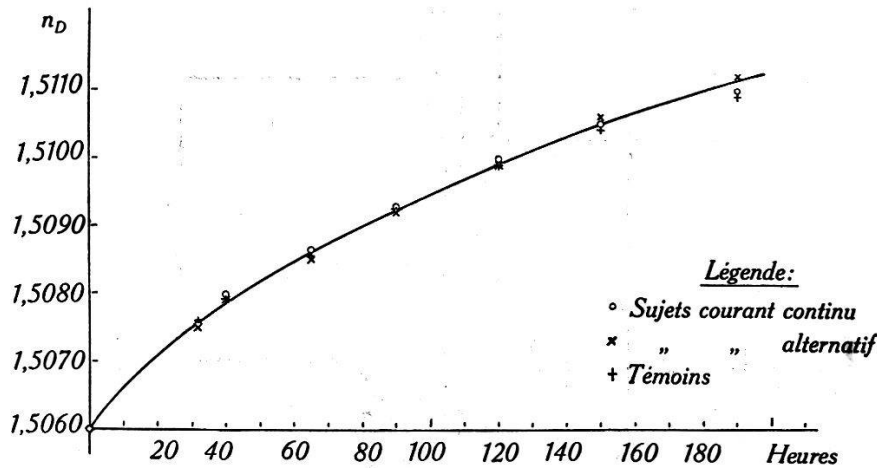


Fig. 3.

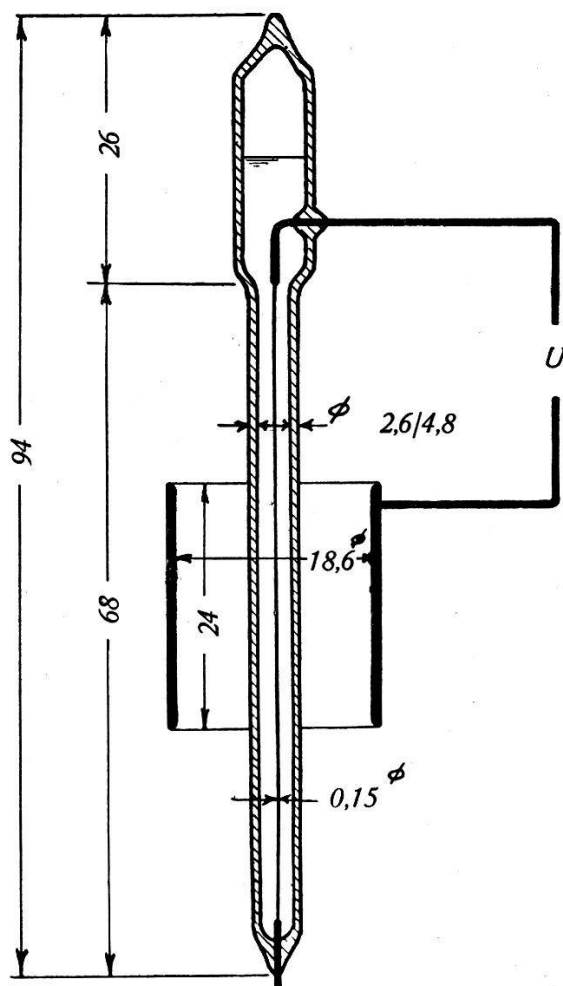
Polymérisation sous un champ électrique homogène.

Durée Heures	Indice de réfraction		
	Sujets C. C.	Sujets ~	Témoins
0	1,5060	1,5060	1,5060
32	1,50755	1,5075	1,5076
40	1,5080	1,5079	1,5079
65	1,50865	1,5085	1,50855
90	1,5093	1,5092	1,5092
120	1,5100	1,5099	1,5099
150	1,5105	1,5106	1,5104
190	1,5110	1,5112	1,5109

Nous remarquons, selon la table ci-dessus et les courbes correspondantes de la fig. N° 3, que ni le champ continu, ni le champ alternatif à 50 périodes par seconde n'ont une influence sensible sur la polymérisation.

Nous fûmes dès lors amenés à faire la supposition que le champ électrique ne pouvait avoir une influence sur la polymérisation

qu'à partir d'une valeur critique que nous n'avions pas encore atteinte. Un nouveau genre d'éprouvettes, permettant d'atteindre dans le liquide des gradients de tension beaucoup plus élevés sans avoir de rupture, s'imposait. La polymérisation du styrolène pur étant, d'autre part, plus facilement contrôlable, les essais en solution concentrée furent abandonnés.



$$E_{\max}^{\text{kV/mm}} = 2,90 U^{\text{kV}}.$$

Fig. 4.

Eprouvette avec répartition hyperbolique du champ électrique dans le liquide.

VI. Polymérisation du styrolène pur sans dissolvant.

De nouveaux essais furent effectués avec du styrolène pur, à une température de 80° C., avec un autre genre d'éprouvettes. Celles-ci furent réalisées selon la fig. N° 4, avec l'une des électrodes à l'intérieur, composée d'un fil métallique très mince et l'autre, cylindrique, à l'extérieur; le tout immergé dans l'huile. La répartition hyperbolique du champ électrique dans le liquide nous

permet d'obtenir, à la surface du fil métallique, des gradients de tension \mathcal{E}_{\max} très élevés, sans avoir de rupture.

Le gradient max. de tension fut déterminé en fonction de la tension appliquée, selon la formule suivante:

$$\mathcal{E}_{\max} = \frac{U}{r_3 \varepsilon_3 \left[\frac{\ln \frac{r_a}{r_1}}{\varepsilon_1} + \frac{\ln \frac{r_1}{r_2}}{\varepsilon_2} + \frac{\ln \frac{r_2}{r_3}}{\varepsilon_3} \right]}$$

ε_1 = constante diélectrique du bain d'huile = 2,2

ε_2 = constante diélectrique du verre = 6,2

ε_3 = constante diélectrique du styrolène = 2,45

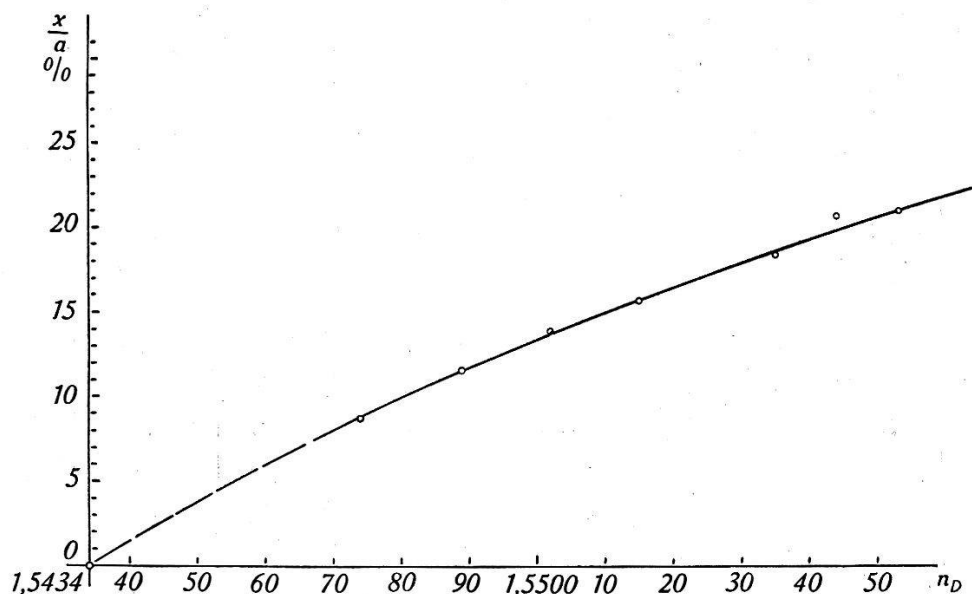


Fig. 5.

Courbe d'étalonnage du styrolène pur sans dissolvant $x/a\% = f(n_D)$.

a) Courbe d'étalonnage $x/a\% = f(n_D)$.

La polymérisation fut également contrôlée au cours du processus au moyen de l'indice de réfraction, la courbe d'étalonnage $x/a\% = f(n_D)$ de la fig. N° 5 ayant été déterminée comme nous l'avons indiqué plus haut, selon la table qui suit:

n_D	$x/a\%$
1,5434	0
1,5474	8,65
1,5489	11,55
1,5502	13,90
1,5515	15,70
1,5535	18,40
1,5544	20,70
1,5553	21,00

b) *Traitements thermique et électrique simultanés.*

Les sujets furent traités simultanément au champ électrique et à une température de 80° C., en présence des témoins. La table qui suit nous donne dans les deux cas l'indice de réfraction, respectivement la quantité de polymère en fonction de la tension appliquée aux sujets, après un traitement de 24 heures. Jusqu'à 43,5 kV/mm, le champ électrique n'a aucune influence sur la polymérisation. Au dessus de cette valeur, c.-à-d. à partir d'un gradient de tension critique, la polymérisation est tout à coup accélérée; lorsque la tension est encore augmentée, cette accélération est ralentie et la polymérisation se rapproche de plus en plus de la polymérisation thermique pure.

KV \hat{U}	KV/mm \hat{E}_{\max}	Heures Durée	Sujets		Témoins		%
			n_D	$\frac{x_1}{a}$ %	n_D	$\frac{x_0}{a}$ %	
4	11,6	24.00	1,5510	14,9	1,5510	14,9	0
8	23,2	24.00	1,5509	14,8	1,5510	14,9	-0,67
12	34,8	24.00	1,5510	14,9	1,5511	15,1	-1,32
15	43,5	24.00	1,5510	14,9	1,5509	14,8	0,67
17,5	51,8	24.00	1,5518	16,1	1,5511	15,1	6,62
20	58	24.00	1,5514	15,5	1,5510	14,9	4,03
20	58	24.00	1,5512	15,2	1,5510	14,9	2,01
22	63,8	24.00	1,5511	15,1	1,5509	14,8	2,03
22	63,8	24.00	1,5508	14,6	1,5506	14,3	2,1
23,6	68,5	24.00	1,5515	15,7	1,5511	15,1	3,98
23,6	68,5	24.00	1,5512	15,2	1,5510	14,9	2,02

L'augmentation relative de la polymérisation

$$\Delta \% = \frac{\frac{x_1}{a} - \frac{x_0}{a}}{\frac{x_0}{a}} \cdot 100$$

causée par le champ électrique, après 24 heures de traitement, est représentée en fig. N° 6, en fonction du gradient de tension max. dans le liquide. Il découle des résultats obtenus, qu'à partir d'une valeur critique du champ électrique, la substance est activée et que, de ce fait, la polymérisation devient plus rapide. Il est toutefois invraisemblable que cette activation diminue lorsque la tension est encore augmentée; il semble plutôt que le champ électrique a un deuxième effet sur la polymérisation: à savoir qu'il empêche la croissance de la molécule activée. Lorsque la tension est très élevée, les deux effets se compensent presque totalement et l'influence du champ électrique devient très faible.

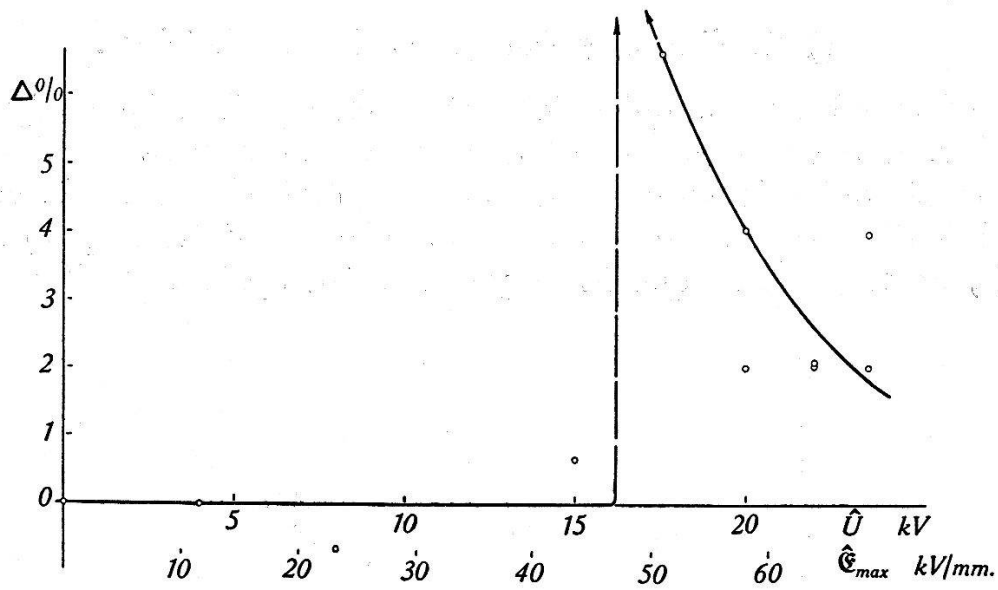


Fig. 6.

Augmentation de la polymérisation: $\Delta\% = f(\hat{C}_{max})$.

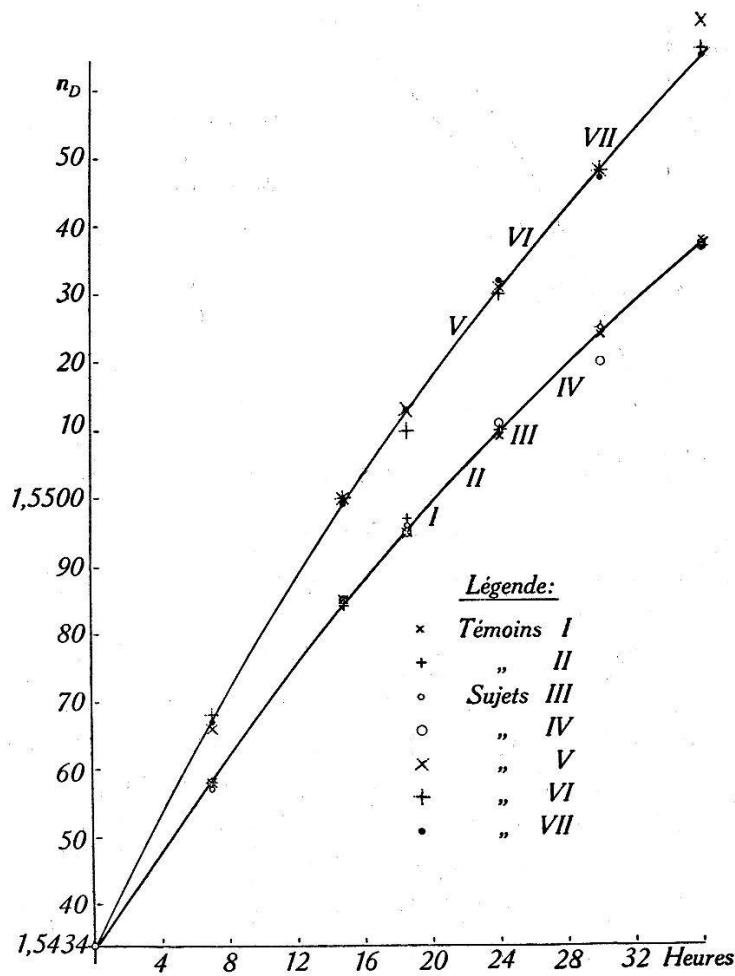


Fig. 7.

Polymérisation du styrolène activé préalablement: $n_D = f(t)$.

c) *Traitement préalable au champ électrique.*

D'après les essais qui précèdent, le champ électrique est susceptible à partir d'une certaine valeur, d'activer la substance. Les essais qui suivent devaient nous permettre de voir s'il était possible d'activer la substance par un traitement électrique préalable, de façon à ce que la polymérisation, après le traitement,

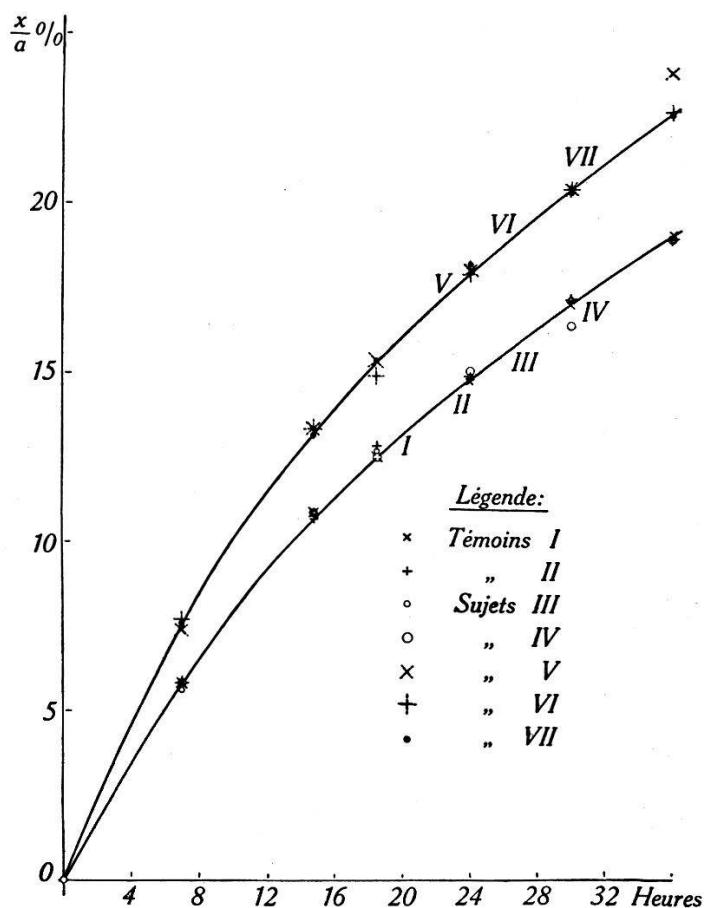


Fig. 8.

Polymérisation du styrène activé préalablement: $x/a \% = f(t)$.

soit plus rapide que la polymérisation thermique pure. A cet effet nous utilisâmes le genre d'éprouvette de la fig. N° 4. Les sujets furent soumis pendant 24 heures à un champ électrique à 50 périodes, puis traités thermiquement à 80° C. en présence des témoins. Les résultats des essais sont portés dans les tables qui suivent et les courbes de la fig. N° 7. La courbe d'étalonnage $x/a \% = f(n_D)$ de la fig. N° 5 établie précédemment, nous permet de porter directement pour les différentes valeurs du gradient max. de tension à l'intérieur du liquide, la quantité de polymère en fonction de la durée du traitement thermique (v. fig. 8).

Durée du Trait. therm.	Sujets												Témoins			
	III		IV		V		VI		VII		I		II			
	$\hat{U} = 10 \text{ kV}$ $\hat{C}_{\text{max}} = 29 \text{ kV/mm}$		$\hat{U} = 16 \text{ kV}$ $\hat{C}_{\text{max}} = 46,4 \text{ kV/mm}$		$\hat{U} = 17 \text{ kV}$ $\hat{C}_{\text{max}} = 49,3 \text{ kV/mm}$		$\hat{U} = 19 \text{ kV}$ $\hat{C}_{\text{max}} = 55,2 \text{ kV/mm}$		$\hat{U} = 22,5 \text{ kV}$ $\hat{C}_{\text{max}} = 65,3 \text{ kV/mm}$		$\hat{U} = 0$		$\hat{U} = 0$			
	n_D	$\frac{x}{a} \%$	n_D	$\frac{x}{a} \%$	n_D	$\frac{x}{a} \%$	n_D	$\frac{x}{a} \%$	n_D	$\frac{x}{a} \%$	n_D	$\frac{x}{a} \%$	n_D	$\frac{x}{a} \%$		
0	1,5434	0	0	1,5434	0	1,5434	0	1,5434	0	1,5434	0	1,5434	0			
6.55	1,5457	5,6	5,8	1,5466	7,35	1,5468	7,70	1,5467	7,55	1,5458	5,8	1,5458	5,8			
14.45	1,5485	10,85	10,85	1,5500	13,35	1,5500	13,35	1,5499	13,15	1,5485	10,85	1,5484	10,65			
18.30	1,5496	12,70	12,50	1,5513	15,35	1,5510	14,9	1,5513	15,35	1,5495	12,50	1,5497	12,85			
24.00	1,5510	14,90	15,05	1,5531	18,0	1,5530	17,9	1,5532	18,20	1,5509	14,75	1,5510	14,90			
30.00	1,5525	17,15	16,40	1,5548	20,4	1,5548	20,4	1,5547	20,3	1,5524	17,00	1,5525	17,15			
36.00	1,5537	18,90	18,90	1,5570	23,8	1,5566	22,7	1,5565	22,6	1,5538	19,05	1,5537	18,90			

Nous remarquons que, jusqu'à un certain gradient critique de tension de 46 kV/mm. environ, un traitement préalable au champ électrique n'a aucune influence sur la polymérisation. Celle-ci est identique à la polymérisation pure. Les courbes III et IV des sujets coïncident exactement avec les courbes I et II des témoins. Après un traitement préalable avec un gradient de tension supérieur à cette valeur critique, la polymérisation se fait beaucoup plus rapidement et les courbes de polymérisation des sujets V, VI et VII coïncident de nouveau entre elles. La polymérisation serait donc accélérée par une activation des molécules par le champ électrique.

Des essais semblables, que nous nous abstenons d'indiquer ici, démontrèrent également que cette activation atteint un maximum, et le même, après un traitement préalable de 12 heures déjà, quelle que soit la valeur de la tension, supérieure à la tension critique.

La diminution de la viscosité observée pour la substance traitée préalablement au champ électrique, nous indique que la substance se comporte après traitement, comme si elle était polymérisée en présence d'un catalyseur; en augmentant le nombre des molécules activées, un catalyseur augmente aussi la probabilité selon laquelle elles réagiront entre elles, autrement dit la vitesse d'arrêt de la croissance v_C)⁹).

Ainsi par une activation préalable, le champ électrique facilite la formation de noyaux; la réaction primaire est accélérée et la valeur de

$$k_I = - \frac{\ln \left(1 - \frac{x}{a} \right)}{\bar{P} \cdot t}$$

est augmentée.

Les courbes de la fig. N° 8 nous permettent de déterminer pour les sujets et les témoins, les valeurs de k_I au cours de la polymérisation. A cet effet \bar{P} fut admis constant, et égal dans les deux cas.

Heures	Sujets			Heures	Témoins			$\frac{k_{IS}}{k_{IT}}$
	$\frac{x}{a}$ %	$\bar{P} \leq$	$k_{IS} \geq$		$\frac{x}{a}$ %	\bar{P}	k_{IT}	
			10^{-9}				10^{-9}	
6	6,65	2500	1,280	6	5,1	2500	0,984	1,300
12	11,5	2500	1,135	12	9,1	2500	0,900	1,260
18	15,05	2500	1,012	18	12,25	2500	0,814	1,245
24	18,0	2500	0,921	24	14,8	2500	0,750	1,230
30	20,4	2500	0,848	30	17,0	2500	0,694	1,225
36	22,6	2500	0,794	36	19,0	2500	0,656	1,210

La diminution de k_T au cours des essais peut provenir d'une action catalytique négative des électrodes. Les sujets et les témoins étant identiques, le rapport des deux constantes est pratiquement invariable et atteint 1,25 en moyenne.

Afin de savoir si l'activation par le champ électrique pouvait subsister un certain temps, quelques sujets ne furent traités thermiquement qu'une semaine après le traitement électrique. La polymérisation fut la même que pour les sujets polymérisés immédiatement après.

d) *Traitement électrique préalable à 50 périodes, maintenu sur une partie des sujets pendant le traitement thermique.*

Pour déterminer l'action retardatrice du champ électrique, observée déjà précédemment, nous appliquâmes pendant le traite-

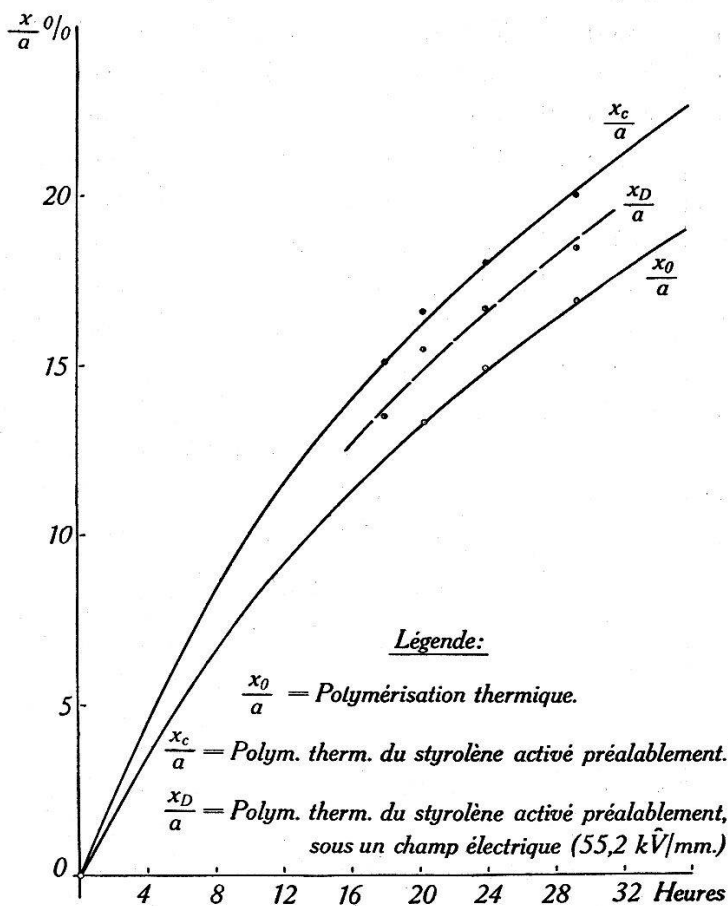


Fig. 9.

Polymérisation du styrolène activé préalablement, sous un champ électrique:
 $x/a \% = f(t)$.

ment thermique à 80° C., une tension sur une partie des sujets activés préalablement. Désignons par *C* les sujets qui se rapportent au chap. précédent, c.-à-d. ceux activés préalablement et

traités ensuite thermiquement, et par *D* les sujets activés préalablement et maintenus sous tension pendant le traitement thermique.

Nous portons en regard des mesures de l'indice de réfraction les valeurs correspondantes de la proportion de polymère. Les courbes complètes de la polymérisation (voir fig. N° 9) ne furent relevées que pour un gradient max. de tension de 55 kV/mm., les autres mesures ne furent effectuées qu'après un traitement thermique de 24 heures.

\hat{U} kV	\hat{E}_{\max} kV/mm	Heures	Sujets C		Sujets D		Témoins		<i>R</i> %
			n_D	$\frac{x_C}{a}$ %	n_D	$\frac{x_D}{a}$ %	n_D	$\frac{x_0}{a}$ %	
15,8	45,8	24.00	1,5511	15,1	1,5511	15,1	1,5511	15,1	0
16,2	47,0	24.00	1,5533	18,3	1,5532	18,2	1,5510	14,9	3,2
17,0	49,3	24.00	1,5531	18,05	1,5524	17,0	1,5510	14,9	33,8
17,0	49,3	24.00	1,5531	18,05	1,5527	17,5	1,5509	14,8	17,8
18,0	52,2	24.00	1,5532	18,20	1,5524	17,0	1,5511	15,1	38,7
18,0	52,2	24.00	1,5532	18,20	1,5523	16,9	1,5510	14,9	42,0
19,0	55,2	18.00	1,5511	15,10	1,5501	13,5	—	—	—
19,0	55,2	20.20	1,5521	16,60	1,5514	15,5	1,5500	13,35	—
19,0	55,2	24.00	1,5531	18,05	1,5522	16,7	1,5510	14,9	43,6
19,0	55,2	29.20	1,5545	20,00	1,5534	18,45	1,5523	16,9	—
20,5	59,5	24.00	1,5529	17,80	1,5520	16,40	1,5510	14,9	45,2
20,5	59,5	24.00	1,5531	18,05	1,5521	16,60	1,5511	15,1	46,8
22,0	63,8	24.00	1,5533	18,30	1,5521	16,60	1,5511	15,1	54,8
22,0	63,8	24.00	1,5531	18,05	1,5520	16,40	1,5510	14,9	53,2
23,0	66,8	24.00	1,5533	18,30	1,5521	16,60	1,5511	15,1	54,8
23,0	66,8	24.00	1,5533	18,30	1,5517	16,00	1,5510	14,9	74,2

Nous remarquons que le champ électrique empêche la polymérisation de la substance activée préalablement. Cet empêchement est produit à partir d'un gradient max. de tension, pratiquement égal au gradient critique pour l'activation, et croît avec lui. Il semble toutefois que cet empêchement peut tout au plus compenser l'activation préalable par le champ électrique, et la courbe de polymérisation de la substance traitée électriquement ne sera jamais inférieure à la courbe de polymérisation pure. La courbe de la fig. N° 10 représente, en fonction du gradient max. de tension appliqué à l'éprouvette, la diminution de la polymérisation par le champ électrique sur un sujet activé pré-

ablement en proportion de l'augmentation produite par un traitement préalable, c.-à-d.

$$R\% = \frac{\frac{x_c}{a} - \frac{x_D}{a}}{\frac{x_c}{a} - \frac{x_0}{a}} \cdot 100 = f(\hat{\mathcal{E}}_{\max}).$$

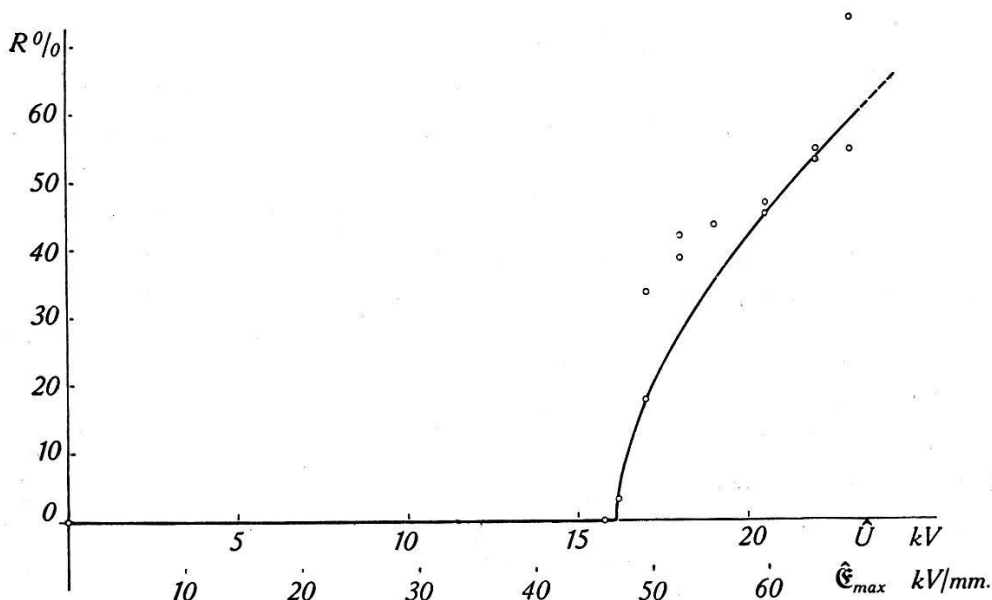


Fig. 10.

Diminution de la polymérisation: $R\% + f(\hat{\mathcal{E}}_{\max})$.

Les différences observées entre les mesures exécutées à une même tension proviennent certainement des irrégularités de la surface des électrodes intérieures. Celles-ci peuvent produire des champs électriques très forts, mais très limités spatialement à l'intérieur du liquide. Les fortes variations observées pour une tension déterminée nous font supposer que l'empêchement de la polymérisation ne dépend pas de l'action momentanée du champ électrique; celle-ci serait comparable à celle d'un catalyseur négatif.

Les résultats qui précèdent sont à considérer qualitativement, car, outre la répartition hyperbolique du champ dans le liquide, une grande proportion de ce dernier, à la partie supérieure de l'éprouvette, ne se trouve pas sous son action directe.

e) *Polymérisation de la substance activée, sous un champ électrique homogène.*

Afin d'avoir la fonction exacte de la diminution de la polymérisation pour la substance activée préalablement, il fallait traiter cette dernière au moyen d'un champ électrique homogène.

Le styrolène fut activé préalablement dans des éprouvettes selon fig. N° 4, puis polymérisé à 80° C. et à l'abri de l'air, dans des éprouvettes selon fig. N° 2, sous l'action d'un champ électrique homogène. Avec le gradient de tension max. que nous pûmes appliquer (15 kV/mm.) sans avoir de rupture, aucune diminution de la polymérisation ne fut observée. Or, nous avons vu qu'avec une répartition hyperbolique du champ électrique dans le liquide et un gradient max. de tension sur l'électrode intérieure de 59,5 kV/mm., la diminution atteint au minimum 45%. Si l'action du champ électrique était momentanée, il faudrait donc que la polymérisation de 45% des molécules activées soit empêchée, c.-à-d. que toutes les valeurs du champ électrique à l'intérieur du cylindre enveloppant l'électrode intérieure et représentant 45% du volume total, devraient empêcher la polymérisation. Le champ électrique à la surface de ce cylindre n'atteint que 5,1 kV/mm., valeur plus faible que celle du champ homogène appliqué précédemment.

Notre hypothèse de la page N° 493, selon laquelle la diminution de la polymérisation ne dépend pas d'une action momentanée du champ électrique, se trouve ainsi confirmée.

VII. Essais complémentaires.

a) *Traitement au champ électrique continu.*

Une série d'essais, semblables à ceux qui précèdent, furent effectués avec un champ électrique continu. Aucune influence sur la polymérisation ne fut observée.

b) *Traitement au champ électrique haute fréquence.*

Des essais avec un champ électrique de $26 \cdot 10^6$ périodes par seconde mirent en évidence une influence du champ électrique sur la polymérisation. Comme il ne nous fut pas possible de séparer l'influence du champ électrique de celle de l'échauffement résultant des pertes diélectriques, nous nous abstenons d'en communiquer les résultats.

c) *Traitement préalable de la substance par les rayons X.*

Un certain nombre d'éprouvettes furent traitées aux rayons X, puis polymérisées à 80° C. en présence de témoins. Comme nous le prévoyions, aucune influence sur la polymérisation ne

fut observée: en supposant que chaque photo-électron et ses électrons secondaires résultant de l'absorption des rayons X par le liquide eût été capable d'activer complètement une molécule, la différence dans la polymérisation eût encore été inférieure à 0,1 %.

VIII. Remarques sur la polymérisation de l'huile dans les condensateurs électriques à papier imprégné.

Différents phénomènes que nous avons observés en pratique et qui nous paraissaient étranges sont maintenant très facilement explicables, et correspondent exactement aux résultats de nos recherches.

Le phénomène de la polymérisation de l'huile dans les condensateurs électriques à papier imprégné ne fut observé qu'à partir du moment où la sollicitation du diélectrique dépassa 14,5 kV_{eff}/mm. En admettant que l'épaisseur des couches d'huile entre les papiers est négligeable par rapport à l'épaisseur totale du papier, et en admettant pour ceux-ci des constantes diélectriques de 2,2 respectivement de 4,8, le gradient de tension effectif dans l'huile atteint

$$\mathcal{E}_{\text{huile}} \cong \frac{\epsilon_{\text{papier}}}{\epsilon_{\text{huile}}} \cdot \mathcal{E}_{\text{papier}} \cong 31,6 \text{ kV}_{\text{eff}}/\text{mm}.$$

respectivement 44,7 kV̂/mm.

Cette valeur correspond assez exactement à celle du gradient de tension critique d'activation que nous avons observé pour le styrolène. Sous un tel gradient, les molécules d'huile sont activées et deviennent susceptibles de polymériser thermiquement. Lorsque les condensateurs sont en service, il y a activation des molécules, mais la croissance de celles-ci est retardée par la présence du champ. Par contre, lorsque pour des raisons de service, les condensateurs sont déclenchés, les molécules activées peuvent polymériser librement, et d'autant plus rapidement que la température provoquée par les pertes diélectriques est élevée.

Nous avons connaissance d'une installation où les condensateurs sont surchargés depuis plusieurs années déjà, avec le double de leur tension normale de service. Le gradient de tension dans l'huile atteint

$$\hat{\mathcal{E}}_{\text{huile}} = 75 \text{ kV}/\text{mm}.$$

et aucun signe de polymérisation n'a été observé, quoique la température de l'huile atteigne 50° C. en moyenne. Il est nécessaire de dire toutefois que les condensateurs sont maintenus sous

tension continuellement. Avec un tel gradient de tension il y a activation des molécules; celles-ci étant continuellement sous l'action d'un champ tellement élevé, leur croissance est quasi empêchée.

Ces recherches nous furent rendues possible par l'attribution du Fonds de l'Aluminium de Neuhausen. Nous exprimons ici tous nos remerciements pour cette aide.

Institut de physique de l'E.P.F. Zurich.

Littérature.

- 1) HANS STÄGER: Elektrotechnische Isoliermaterialien. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft HBH, Stuttgart 1931.
 - 2) Wissenschaftliche Veröffentlichung aus dem Siemens-Konzern 8/2, 1929.
 - 3) STAUDINGER: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Verlag von Julius-Springer, Berlin 1932.
 - 4) G. V. SCHULTZ: Zeitschrift für Physikalische Chemie B **30**, 1935.
 - 5) STAUDINGER und FROST: Bericht dtsch. chem. Ges. **2351**, 1935.
 - 6) G. V. SCHULZ: Zeitschrift für Physikalische Chemie B **34**, 1936.
 - 7) STAUDINGER: Zeitschrift für Physikalische Chemie A **153**, 391, 1931.
 - 8) MARK und RAFF: Die Kinetik der therm. Polymerisation von Styrol. Zeitschrift für Physikalische Chemie B **31**, 1936.
 - 9) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN: Zeitschrift für Physikalische Chemie B **36**, 1937.
-