

Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma – Application aux revêtements de barrières thermiques

Maude JIMENEZ^{1,2,3,4}, Sophie DUQUESNE^{1,2,3,4*}, Serge BOURBIGOT^{1,2,3,4}

¹ Univ Lille Nord de France, F-5900 Lille, France

² ENSCL, PERF-LSPES, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France

³ USTL, PERF-LSPES, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

⁴ CNRS, UMR8008, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France

* (auteur correspondant : sophie.duquesne@ensc-lille.fr)

Résumé - Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) permettent de réaliser des revêtements à la surface de matériaux où leurs propriétés, en particulier celle d'isolation thermique, s'expriment pleinement. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'amélioration des propriétés barrières thermiques de structures non-tissées revêtues. Il a été mis en évidence que la nature des fibres utilisées pour mettre en oeuvre le non-tissé influence de manière notable les transferts thermiques au sein des structures textiles. D'autre part, le dépôt d'un revêtement organo-silicé sur le non-tissé permet de limiter sa dégradation lors de sollicitations thermiques à hautes températures et /ou de maintenir sa structure.

1. Introduction

Les fibres de haute performance telles que les aramides ou les phénoliques présentent une combinaison de propriétés [1] qui leur permettent de répondre aux besoins spécifiques de différents domaines d'application tels que l'aéronautique, le génie civil, la construction ou encore le transport. La résistance à la chaleur et à la flamme est l'une des principales propriétés de ces fibres. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés au comportement de résistance à la chaleur de différents non-tissés mis en oeuvre à partir de ces fibres hautes performances. Une application potentielle de ces non-tissés concerne l'isolation thermique de différents substrats (polymères ou acier) notamment dans le domaine des transports (protection de pièces plastiques automobile sous capot moteur par exemple). L'utilisation de ce type de matériaux souples et légers dans le domaine des transports permettraient un allègement des structures et donc une diminution de la consommation en énergie. Cependant, les fibres hautes performances peuvent présenter des températures limites d'utilisation trop faibles pour certaines de ces applications où des niveaux de sollicitations thermiques élevées peuvent être atteints. Par conséquent, il peut être nécessaire d'améliorer la résistance à la chaleur de ce type de fibre. Les dépôts chimiques en phase vapeur (PECVD) permettent de réaliser des revêtements à la surface de matériaux où leurs propriétés, en particulier celle d'isolation thermique, s'expriment pleinement [2-4].

Dans cette étude, nous nous donc sommes intéressés à l'amélioration des propriétés barrières thermiques de structures non-tissées revêtues par un dépôt organo-silicé obtenu par traitement plasma post-décharge. Après avoir présenté les matériaux et techniques expérimentales utilisées dans cette étude, nous caractériserons le dépôt réalisé à la surface des NT puis nous détaillerons l'influence de la nature des fibres sur les propriétés de résistance à la chaleur des NT revêtus.

2. Partie expérimentale

2.1. Matériaux

Les structures non-tissées de cette étude ont été obtenues par cardage/aiguilletage. Le tableau 1 rassemble les caractéristiques des fibres et des NT étudiés. La densité des NT est relativement constante ce qui permet de négliger l'influence de ce paramètre.

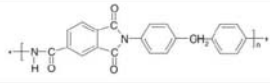
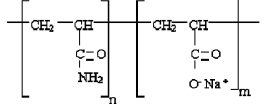
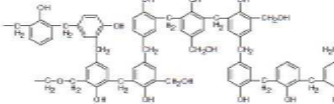
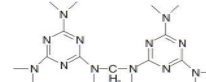
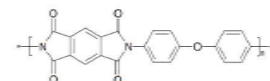
Nature de la fibre	Structure chimique	Densité du NT	LOI de la fibre*	T° d'utilisation en continu de la fibre*
-	-	<i>g/m²</i>	<i>(vol.-%)</i>	<i>°C</i>
Fibres méta-aramides (MA)		470	30-32	200
Fibres polyacrylates (PA)		505	40	Non défini
Fibres phénoliques (P)		570	30-34	200
Fibres mélamines (M)		535	30-32	200
Fibres polyimides (PI)		520	38	260

Tableau 1 : Caractéristiques des fibres et des NT étudiés (* données fournisseur)

2.2. Procédure de dépôt

Le dépôt par plasma froid est réalisé à l'aide du dispositif présenté en Figure 1. Celui-ci est composé de plusieurs éléments : un tube à décharge, un générateur, un coupleur micro-onde, une pompe primaire, une enceinte réactionnelle et des régulateurs de débit massique. La procédure de dépôt se déroule en deux étapes : un prétraitement et une étape de dépôt sans remise à l'air entre ces deux étapes. Le substrat plan est placé horizontalement dans l'enceinte réactionnelle sur le porte-substrat. La surface des textiles (échantillons 5 cm x 5 cm) est activée par un plasma micro-ondes (2,45GHz) post-décharge sous flux d'azote (4500 mL/min) pendant 10 minutes. Puis, dans une deuxième étape, un précurseur (TMDS, TétraMéthylDiSiloxane, débit = 15 mL/min) mélangé à de l'oxygène (débit = 150 mL/min) est envoyé dans le réacteur et le monomère « réagit » avec le plasma pour polymériser à la surface et autour des fibres. Le dépôt d'organo-silicé obtenu est homogène et enrobe les fibres.

2.3. Méthode de caractérisation du dépôt

Les dépôts organo-silicés obtenus par traitement plasma post-décharge ont été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB, Hitachi S4700), par microsonde électronique (Cameca SX-100) et enfin par Résonance Magnétique nucléaire à l'état solide (²⁹Si, Bruker Avance II 400).

2.4. Test feu – test à l'épiradiateur

Les textiles non traités et traités par plasma sont testés sous un flux de chaleur par un test appelé « test à l'épiradiateur ». Le textile est posé sur une plaque d'aluminium (5x5cm², épaisseur = 3mm) soumise à une chaleur radiante émise par un épiradiateur (diamètre 10 centimètres, quartz opaque). La mesure de la température au dos de l'échantillon est effectuée à l'aide d'un pyromètre infrarouge. Le dispositif expérimental est présenté dans la Figure 2. Le dos de la plaque est recouvert d'une peinture (Medtherm) thermiquement stable jusqu'à 800°C et d'émissivité connue et constante ($\epsilon=0,92$). Ce test est optimisé et les résultats obtenus sont parfaitement répétables, son utilité a été prouvée dans plusieurs autres études.

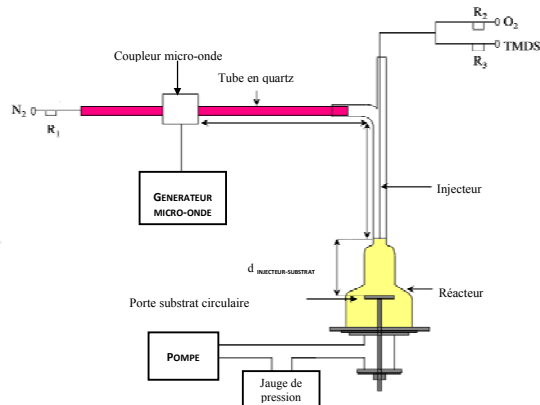


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental du plasma post-décharge

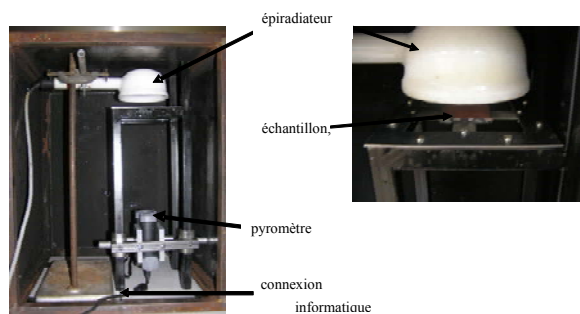


Figure 2 : Représentation du test à l'épiradiateur.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation du dépôt

Le dépôt a dans un premier temps été caractérisé par RMN à l'état solide. Le spectre obtenu est présenté en Figure 3. On observe plusieurs pics montrant la présence de structures de type M, D, T et Q. La réaction de polymérisation en phase gaz assistée par plasma froid est une réaction non sélective, d'où la grande variété des espèces formées. On constate la présence à -11 ppm de la structure chimique correspondant au précurseur TMSD, ce qui montre que la polymérisation est incomplète.

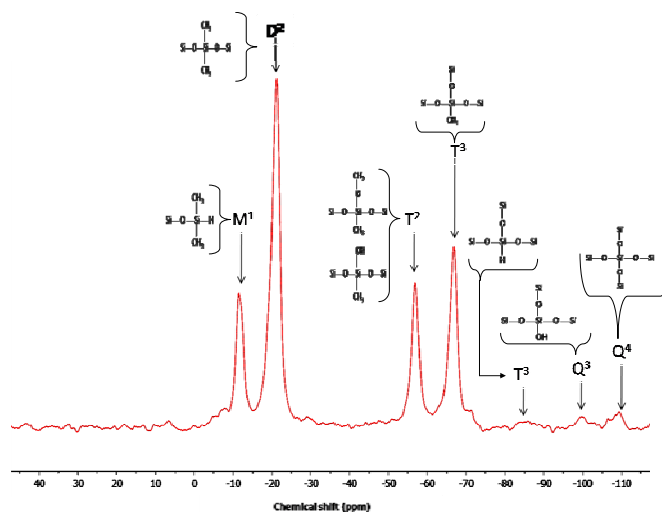


Figure 3 : Spectre RMN ²⁹Si (CP MAS) du dépôt organo-silicé.

La morphologie et la structure du dépôt ont ensuite été étudiées. Les analyses MEB montrent que le dépôt organo-silicé enrobe totalement la fibre (Figure 4 (a) et (b)). Le dépôt a une structure correspondant à une croissance de type « chou-fleur », spécifique des dépôts organo-silicés obtenus avec un précurseur TMDSO.

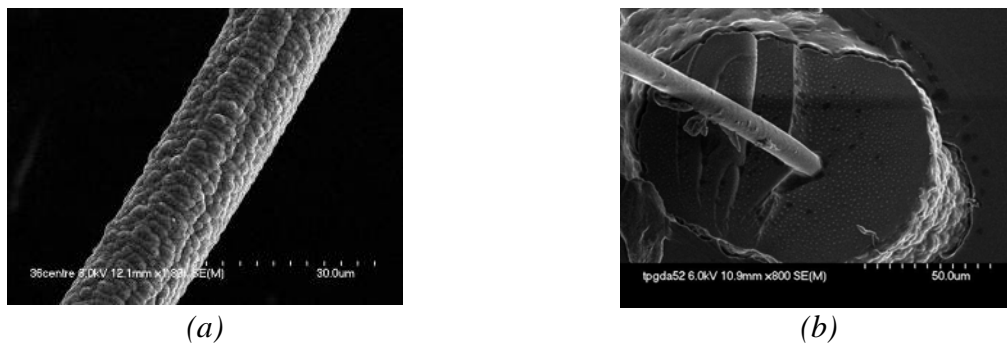


Figure 4 : Images MEB (a) d'une fibre enrobée et (b) d'une fibre en coupe

Le dépôt obtenu est dense et homogène; on peut cependant observer la présence de « particules » à l'intérieur de la matrice. Compte-tenu des résultats obtenus par analyses RMN, ces particules pourraient être constituées de monomère non polymérisé piégé dans la structure polysiloxane. Des analyses réalisées par microsonde électronique (EPMA) ont permis de confirmer cette hypothèse.

On peut conclure de ces analyses que le dépôt obtenu par PECVD est une structure homogène de type polysiloxane, enrobant totalement la fibre ; la polymérisation n'est cependant pas complète, le dépôt contenant encore du précurseur TMDSO non polymérisé piégé dans la structure sous forme de particules.

3.2. Résistance à la chaleur des NT traités

Les différents textiles sont traités selon le procédé décrit dans le paragraphe 2.2 et les profils de température sont mesurés pendant le test à l'épiradiateur. Pour références, les profils de température sont aussi mesurés sur les textiles vierges n'ayant pas été traités par plasma. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour la fibre de polyacrylate sont présentés dans la Figure 5.

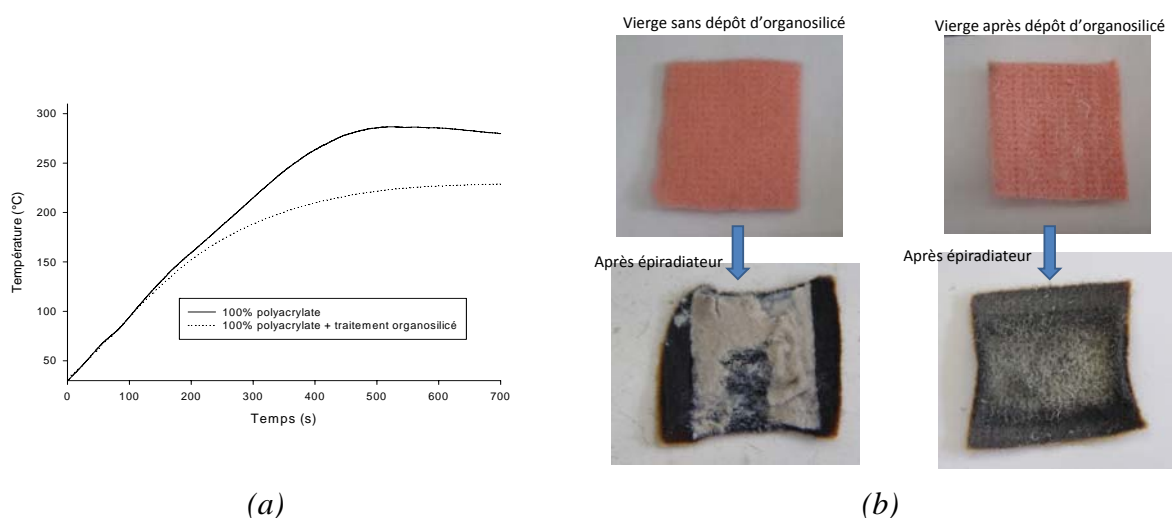


Figure 5 : Profils de température du NT de polyacrylate avec et sans dépôt d'organo-silicé et (b) photos du NT de polyacrylate avec et sans dépôt, avant et après test à l'épiradiateur.

Dans le cas du NT mis en œuvre à partir de fibres de polyacrylate, on observe une amélioration des propriétés d'isolation thermique et de résistance à la chaleur du NT. En effet, la température plateau atteinte lors de l'état stationnaire diminue de l'ordre de 40 à 60°C lorsqu'un dépôt est réalisé. D'autre part, le maintien de la structure du non tissé après essai est également observé. Sans le dépôt le non tissé ayant subit le test à l'épiradiateur s'effrite alors qu'en présence du dépôt, le non-tissé est protégé.

Les résultats obtenus pour les NT élaborés à partir des autres fibres haute performance sont présentés en termes de température plateau dans le tableau 2. Les images des échantillons avant et après essai sont également présentées. Ces résultats mettent évidence que l'amélioration des propriétés des NT par dépôt d'un revêtement organo-silicé dépend de la nature de la fibre constituant le NT. En effet, alors qu'une diminution notable de la température obtenue à l'état stationnaire est observé pour les fibres MA, PA et P, aucune amélioration n'est observé pour les fibres de mélamine alors que dans le cas des fibres PI, la détermination n'est pas possible du fait d'une rétractation trop importante de l'échantillon. La nature des fibres utilisées pour mettre en œuvre le non-tissé influence donc de manière notable l'influence du dépôt sur les transferts thermiques au sein des structures textiles.




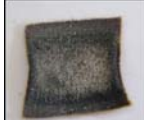






Nature de la fibre	T° plateau pour le NT non traité	T° plateau pour le NT traité	Photo du NT non traité après essai	Photo du NT non traité après essai
-	°C	°C	-	-
Fibres méta-aramides (MA)	252	234		
Fibres polyacrylates (PA)	275	225		
Fibres phénoliques (P)	280	240		
Fibres mélamines (M)	235	235		
Fibres polyimides (PI)	Non déterminé	Non déterminé		

Tableau 2 : Comparaison des températures plateau obtenue lors des tests à l'épiradiateur des NT traités et non traités et des images des échantillons après essai.

D'autre part, il est important de noter que dans le cas des NT à base de MA, PA et M, une très légère dégradation du NT est observé après essai lorsque celui-ci a subit un traitement plasma. Une amélioration de la résistance à la chaleur des NT à base de PI et de M est également observée mais cette amélioration n'a pas d'effet sur les propriétés barrières thermiques de ces NT.

Le transfert de chaleur dans les NT implique des modes combinés de transfert : rayonnement dans les fibres et entre les fibres, conduction à travers les fibres, et convection naturelle dans les espaces inter-fibres. Même si le mode d'action du dépôt organo-silicé n'est pas totalement élucidé, il est possible d'apporter plusieurs hypothèses.

Le dépôt présente une émissivité plus faible que les fibres utilisées pour élaborer les NT (sauf dans le cas des fibres de mélamine). Il est ainsi possible que, dans les conditions du test utilisé (transfert principalement radiatif), cette diminution d'émissivité influencerait de manière notable les transferts thermiques au sein du NT. D'autre part, les textiles ont donc été analysés au MEB après le test à l'épiradiateur. Les images MEB sont présentées dans la Figure 6. Les fibres sont toujours enrobées de façon homogène par une « croûte » qui cependant n'adhère plus à la fibre. La structure du dépôt après chauffage est très homogène, les particules observées avant le test ont disparu. Une structure de type céramique s'est formée, contenant essentiellement de la silice. Il est donc possible de supposer que le dépôt polysiloxane qui enrobait les fibres se transforme sous un flux de chaleur radiatif en une couche protectrice de type céramique qui isole et protège la fibre, empêchant sa dégradation. Les fibres de surface du textile étant protégées, le reste du textile conserve donc également ses propriétés structurelles et mécaniques.

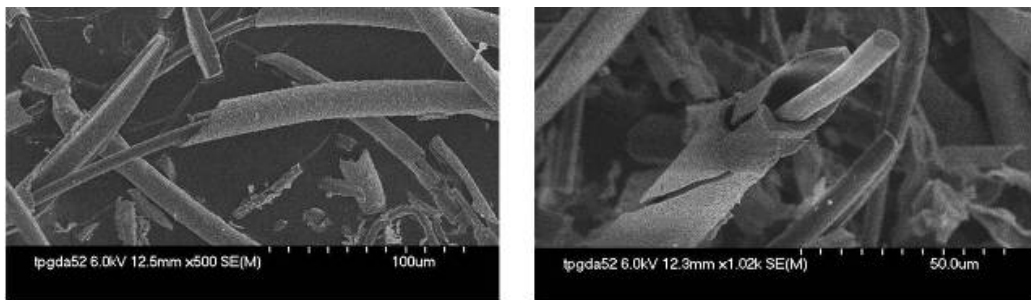


Figure 6 : Images MEB des fibres enrobées et chauffées à l'épiradiateur

4. Conclusion

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes donc intéressés à l'influence d'un dépôt de revêtements organo-silicés en couches minces sur les propriétés de résistance à la chaleur et d'isolation thermique de substrats non-tissés. Nous avons mis en évidence que la nature des fibres utilisées pour mettre en œuvre le non-tissé influence de manière notable les transferts thermiques au sein des structures textiles. L'amélioration des propriétés a été attribuée à une modification de l'émissivité de surface des NT par dépôt du revêtement organo-silicé, ainsi qu'à la formation, lors d'une exposition à une source radiative, d'une structure céramique protectrice autour de la fibre.

Références

- [1] S. Bourbigot, X. Flambard, Heat resistance and flammability of high performance fibres: A review, *Fire Mater.* 26(4-5) (2002) 155.
- [2] A. Quede, C. Jama, P. Supiot et al., Elaboration of fire retardant coatings on polyamide-6 using a cold plasma polymerization process, *Surf. Coat. Tech.* 151-152 (2002) 424.
- [3] B. Schartel, G. Kühn, R. Mix, Surface controlled fire retardancy of polymers using plasma polymerisation, *Macromol. Mater. Eng.* 287(9) (2002) 579.
- [4] B. Kilic, A.C. Aksit, M. Mutlu, Surface modification and characterization of cotton and polyamide fabrics by plasma polymerization of hexamethyldisilane and hexamethyldisiloxane, *Int. J. Clothing Sc. Techno.*, 21(2-3),137 (2009).