HAL open science

Fonctionnalisation du chitosane : vers un nouveau revêtement biosourcé pour la protection des métaux contre la corrosion

Clément Coquery

▶ To cite this version:

Clément Coquery. Fonctionnalisation du chitosane : vers un nouveau revêtement biosourcé pour la protection des métaux contre la corrosion. Matériaux. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2018. Français. NNT : 2018ENCM0003 . tel-03623530

HAL Id: tel-03623530

https://theses.hal.science/tel-03623530v1

Submitted on 29 Mar 2022

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

Pour obtenir le grade de Docteur

Délivré par **E.N.S.C.M.**

Préparée au sein de l'école doctorale **Sciences Chimiques Balard**

Et de l'unité de recherche **UMR 5253**

Spécialité : **Chimie et Physico-Chimie des Matériaux**

Présentée par **Clément COQUERY**

Fonctionnalisation du chitosane : vers un revêtement biosourcé pour la protection des métaux contre la corrosion

Sera soutenue le 4 octobre 2018 devant le jury composé de :

M. L. DAVID, Professeur, UCBL, Lyon	Rapporteur
M. H. GOMES DE MELO, Professeur, USP, São Paulo	Rapporteur
Mme C. JÉROME, Professeure, CERM, Liège	Présidente
M. G. DAVID, Maître de Conférences, ENSCM, Montpellier	Directeur de thèse
Mme N. PÉBÈRE, Directrice de Recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse	Directrice de thèse
Mme C. NEGRELL, Docteur-Ingénieur, ICGM, Montpellier	Examinateur
M. N. CAUSSÉ, Maître de Conférences, CIRIMAT, Toulouse	Examinateur
M. F. CAROSIO, Maître de Conférences, Politecnico di Torino, Turin	Examinateur
M. D. BARREAU, Ingénieur, DGA, Toulouse	Invité

Remerciements

Ces travaux de recherches ont été menés en partie à l'Institut Charles Gerhards de Montpellier (ICGM, UMR 5253) au sein de l'équipe d'Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (IAM) ainsi qu'au Centre Interuniversitaire de Recherche de d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) à Toulouse au sein de l'équipe SURFaces : réactivité-protection. Ce projet a été financé par la Direction générale de l'Armement et suivi par M. Didier Barreau.

Je tiens en premier à adresser mes remerciements à mes directeurs de thèse Ghislain David et Nadine Pébère qui m'ont permis de réaliser mon travail de thèse en autonomie tout en m'apportant un encradrement de qualité. Leurs compétences scientifiques, leurs qualités humaines et leur rigueur ont contribué à l'aboutissement de ce travail de thèse. J'ai beaucoup apprécié ces trois années durant lesquelles nous avons travaillé ensemble que se soit sur Montpellier ou sur Toulouse.

Je remercie Mme. Christine Jerôme, professeure au « Center for Education and Research on Macromolecules » (CERM) à l'université de Liège d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je tiens également à remercier M. Laurent David, professeur à l'Université Université Claude Bernard Lyon 1 et M. Gomez De Melo, professeur au département de génie métallurgique et des matériaux de l'école polytechnique de Sao Paolo de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail de thèse.

Je remercie également Claire Negrell, docteur-ingénieur au sein de l'équipe IAM, pour son encadrement et son implication dans mon travail de thèse tout au long de ces trois ans. Ses conseils et son expertise ont contribué à la réalisation de ce travail de thèse.

Pour nos échanges sur différentes problématiques et ses conseils tout au long de la thèse, je tiens à remercie Nicolas Caussé qui a également accepté de prendre part à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier M. Federico Carosio et toute son équipe qui m'ont très bien intégré dans leur ville Alessandria pendant 3 mois.

Je remercie toute l'équipe IAM et en particulier Anthony, Benoit, Emeline, Yvan, Marc-Adrien, Anne-Sophie, Céline, Vincent, David, Camille, Romain, Lucas, Fabien, Panayotis, Lérys et Samantha mais aussi les anciens Marine, Adrien, Thibaut, Marc, Axel et Andrès avec qui j'ai pu partager d'excellents moments, des débats interminables et de longues discussions.

Je remercie également les post doc Ibrahima, Mélanie, et Guillaume avec qui j'ai pu énormement discuter sur la « chimie du chitosane » mais aussi passé d'excellents moments.

Je remercie également toute l'équipe SURF et en particulier Jordane, Samuel, Laura, et Emilie avec qui j'ai pu échanger, passer de bons moments lors de mes déplacements à Toulouse.

Je terminerai par remercier ma famille et mes amis pour leur soutien sans faille ainsi que Juliette qui a été présente à mes côtés durant ces trois années de thèse sans qui cette expérience aurait été certainement plus difficile.

Table des matières

Liste des abréviations xi

Introduction générale 1

Chapitre I : Utilisation du chitosane en anticorrosion : étude bibliographique 7

Introduction 8

1. Le chitosane : structure et caractéristiques 8

1.1 Structure chimique 8

1.2 Origine et extraction du chitosane 9

1.3 Propriétés physico-chimiques du chitosane 10

1.3.1 Degrée d'acétylation du chitosane 11

1.3.2 Solubilité 11

1.3.3 Masse molaire moyenne 11

2. Le chitosane : un inhibiteur de corrosion pour la protection des métaux 13

2.1 Chitosane natif 15

2.2 Les dérivés de chitosane 17

2.2.1 Ajout de centres actifs porteur d'oxygène sur le chitosane 17

2.2.2 Ajout de centres actifs porteur d'azote sur le chitosane 19

2.2.3 Ajout de centres actifs porteur de soufre sur le chitosane 23

2.2.4 Autres dérivés du chitosane 26

3. Revêtements à base de chitosane pour la protection des métaux 30

3.1 Techniques d'élaboration de revêtements à partir de chitosane 31

3.1.1 Enduction 31

3.1.2 Electrodéposition 32

3.1.3 Layer-by-Layer 33

3.2 Les propriétés d'adhésion 35

3.3 Les propriétés barrière 38

3.3.1 Hydrophobisation du revêtement 39

3.3.2 Réticulation du chitosane 41

3.4 Les propriétés d'inhibition 45

3.4.1 Inhibiteurs inorganiques 45

3.4.2 Inhibiteurs organiques 46

4. Stratégies de la thèse 48

4.1 Amélioration de l'adhésion du chitosane 48

4.2 Amélioration des propriétés barrières 53

Conclusions 54

Chapitre II : Matériels et méthodes 57

1. Matériels 58

1.1 Composés chimiques 58

1.2 Substrats métalliques 58

2. Synthèses 60

2.1 Synthèses du chapitre III 60

2.1.1 Synthèse du Pchitosane via la réaction de Moedrizer-Irani 60

2.1.2 Synthèse du Pchitosane via la réaction de Kabachnik-Fields 61

2.1.3 Synthèse du N-caféique chitosane 62

2.2 Synthèses du chapitre V 63

2.2.1 Réaction modèle entre l'anhydride phtalique et la cyclohexylamine 63

2.2.2 Réaction entre l'anhydride phtalique et le cyclohexylméthanol 64

2.2.3 Synthèse du N,O-Pht chitosane 64

2.2.4 Synthèse du N,O-phtalimidofluoro chitosane 64

2.2.5 Synthèse du N-phtalimidoalkyl chitosane 65

2.2.6 Réaction entre le N,O-Pht chitosane et des chlorures d'acyle aliphatiques 65

3. Mise en œuvre des revêtements à base de chitosane 65

3.1 Solution de trempage 65
3.2 Par dip-coating 66
3.3 Par Layer-by-Layer 66
4. Méthodes de caractérisation 67
4.1 Techniques de caractérisation des polymères 67
4.1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) 67
4.1.2 Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FTIR) 68
4.1.3 Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) 68
4.1.4 Rhéomètre 69
4.1.5 Potentiel zéta 69
4.1.6 Analyse thermogravimétrique 69
4.2 Techniques de caractérisation des surfaces 69
4.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) 69
4.2.2 Profilométrie 70
4.2.3 Spectroscopie confoncale Raman 70
4.2.4 Goniomètre 70
4.3 Technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique 71
4.3.1 Montage expérimental 71
4.3.2 Analyse des diagrammes d'impédance 72

Chapitre III : Synthèses et caractérisations de chitosanes porteurs de fonctions adhérentes 75
Introduction 76
1. Caractérisation du produit de départ : le chitosane 77
1.1 Masse molaire du chitosane 77
1.2 Détermination du degré de déacétylation 78
1.3 Caractérisation en spectroscopie IR 80
1.4 Température de stabilité du chitosane 81

2. Phosphorylation du chitosane 82
2.1 Réaction de Moedrizer-Irani 82
2.2 Réaction de Kabachnik-Fields 84
2.3 Caractérisations du chitosane phosphorylé en solution 97
2.3.1 Viscosité des N/Pchitosanes 97
2.3.2 Détermination de la structure du Pchitosane en fonction du pH 99
3. Le chitosane porteur de fonctions catéchol 104
Conclusion 109

Chapitre IV : Etude de la protection des métaux par le chitosane et le chitosane phosphorylé 111
Introduction 112
1. Etude comparative de l'effet inhibiteur des N/Pchitosanes 112
2. Caractérisation de l'alliage 3003 après trempage dans les solutions de N/Pchitosanes 117
2.1 Mesures de l'angle de contact 118
2.2 Observation MEB 119
2.3 Mesures d'impédance électrochimique sur les surfaces traitées par les N/Pchitosanes 120
3. Elaboration et caractérisation de revêtements obtenus par Layer-by-Layer 124
3.1 Elaboration des revêtements sur wafers de silicium 125
3.1.1 Croissance des films de N/Pchitosanes 127
3.1.2 Influence de la masse molaire sur la croissance des films 129
3.1.3 Influence de la concentration sur la croissance des films 131
3.2 Caractérisation des revêtements LbL sur aluminium 132
3.2.1 Caractérisation de la surface des plaques 132
3.2.2 Caractérisation de l'alliage d'aluminium en présence du revêtement LbL par SIE 134
Conclusions 138

Chapitre V : Synthèses et caractérisations d'un chitosane porteurs de fonctions hydrophobes 141
Introduction 142

1. Synthèse et caractérisation du chitosane phtaloylé 142

1.1 Phtaloylation de molécules modèles 143

1.2 Phtaloylation du chitosane 147

2. Synthèses et caractérisations de chitosane hydrophobe 153

2.1 Greffage de chaînes fluorées 153

2.2 Greffage de chaînes grasses 155

3. Hydrophobicité des films à partir de chitosanes hydrophobes 158

Conclusion 160

Conclusions générales 161

Perspectives 165

Annexe 171

Caractérisation des surfaces en acier après dip-coating dans une solution de Nchitosane 172

Structures chimiques 175

Bibliographie 181

Liste des abréviations

A

A-CMCS	Allylcarbométhyl chitosane
AL	Acide linoléique
AM	Acrylate de méthyle
AO	Acide oléique
a-Pht	Anhydride phtalique
APS	Persulfate d'ammonium

B

BPEI	Polyéthylenimine, branchée
BTA	Benzotriazole

C

$CDCl_3$	Chloroforme deutéré
CHPTA	Chlorure de glycidyltriméthylammonium
CMCS-ani	N-4-méthoxy-1-méthylbenzène chitosane carboxy méthyl
CMCS-ben	N-méthylbenzène carboxy méthyl chitosane
CMCS-but	N-butane chitosane carboxy méthyl
CMCS-Clben	N-2-chloro-1-méthylbenzène carboxy méthyl chitosane
CMCS-oct	N-octane carboxy méthyl chitosane
CMCS-thiol	N-méthanethiolbenzamide carboxyl méthyl chitosane
CMR	Cancérigène, mutagène et reprogène
COV	Composés Organiques Volatils
CPE	Constante phase element
CS-AL	N-octadéc-9-enamide chitosane
CS-AO	N-octadéca-9,12-dienamide chitosane
CS-AY	N-2-phénol méthanimine chitosane
CS-CA	N-but-2-en-1-imine chitosane
CS-MAA	N- éthylène diamine propioamide chitosane
CS-MAA-EN	N-triéthylène tétramine propionamide chitosane
CS-MAA-TN	N-triéthylène tétramine propionamide chitosane
CS-oct	N-octane chitosane
CUACS	11-carboxyundécan-1-ammonium chitosane

D

Đ	Polydispersité
D_2O	Eau deutéré

DA	Degré d'acétylation
DBACS	N-carboxyméthyl-N,N-diéthyl benzène
DCC	Dicyclohexylcarbodiimide
DDA	Degré de déacétylation
DMF-d_7	Diméthylformamide deutéré
DMSO-d_6	Diméthylsulfoxyde deutéré
DOPA	Dopamine
DOSY	Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy
DP_n	Degré de polymérisation en nombre
DS	Degré de substitution

E

ECS	O-glycidyl-N-phthaloylé chitosane
EDC	1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide
EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
EG	Ethylhéxyl glycidyl éther
EI	Efficacité inhibitrice
EN	Ethylène diamine

F

FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy

G

GTFE	Glycidyl 2,2,3,3-tétrafluoropropyle

H

H_2SO_4	Acide sulfurique
HCl	Acide chlorydrique
HP-β-CD	Hydroxypropyl-β-cyclodextrine
HTACC	N-(2-hydroxy-3-triméthyl ammonium)propyl chitosane

K

KI	Iodure de potassium

L

LbL	Layer-by-Layer

M

MAC_2NP_2	Méthacrylate d'éthyl N,N-tétramethylbis(phosphonate)-bis(méthylène)amine
MAGLY	Glycidyl méthacrylate
MBT	11-mercaptobenzothiazole
MEB	Microscopie à balayage électronique
MeOH	Méthanol
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
MUA	11-mercaptoundécanoïque
M_w	Masse molaire moyenne en poids

N

Na_2SO_4	Sulfate de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
Nchitosane250	Chitosane natif avec une masse molaire de 250 000 $g.mol^{-1}$
Nchitosane30	Chitosane natif avec une masse molaire de 30 000 $g.mol^{-1}$

O

O-CMCS	O-carboxyméthyle chitosane
OFC	O-fumaryl-chitosane

P

Pchitosane250	Chitosane phosphorylé avec une masse molaire de 250 000 $g.mol^{-1}$
Pchitosane30	Chitosane phosphorylé avec une masse molaire de 30 000 $g.mol^{-1}$
PEG	Poly(éthylene glycol)
pK_a	Constante d'acidité
PVA	Alcool polyvinylique
PVB	Poly(butyral vinylique)
PZ	Potentiel zéta

R

R_a	Rugosité arithmétique
REACh	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
RI	Indice de réfraction
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
R_{ox}	Résistance du film d'oxyde
R_t	Résistance transfer de charge

S

SDS	Dodécylsulfate de sodium
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

T

T_1	Temps de relaxation longitudinal
T_2	Temps de relaxation transversal
TC	Thiocarbohydrazides
T_d	Température de dégradation
TFA	Acide trifluoroacétique
TMC	Triméthylchitosane
TN	Triéthylène tétramine
Tris	Trishydroxyméthylaminométhane
TS	Thiosemicarbazides
TSFCS	Thiosemicarbazide chitosane

V

VCS	N-vanillyl chitosane
VHTC	N-vanillyl-O-2'-hydroxypropyltriméthylammonium chitosane

X

XPS	Spectrométrie photoélectronique X

Z

Z'	Partie réel de l'impédance
Z''	Partie imaginaire de l'impédance

Introduction générale

Le traitement de la corrosion constitue un enjeu économique, environnemental et de sécurité sanitaire. En effet, chaque seconde cinq tonnes de fer dans le monde sont transformées en oxydes de fer. Les divers modes de protection actuels agissent soit sur le métal, soit sur le milieu ou sur les deux à la fois. Mais de façon générale, l'amélioration de la géométrie de la pièce, le déplacement du potentiel d'électrode, l'action sur le milieu agressif et l'utilisation de revêtements de surface sont les principales techniques utilisées aujourd'hui pour limiter la corrosion de pièces métalliques. Plus largement utilisée à l'échelle industrielle, la protection par revêtements consiste à isoler le métal du milieu agressif par une couche adhérente, continue et imperméable. De nos jours, les principaux revêtements utilisés sont des revêtements métalliques issus d'une conversion chimique comme la phosphatation, la chromatation et la passivation. Cependant, la protection des surfaces métalliques par ces techniques génère une pollution notable liée à l'utilisation en particulier de chromates. En effet, le chrome (VI) est classé comme agent cancérigène et mutagène par REACh (Registration, Evaluation, Autorisation and restriction of Chemicals). Cette décision engendre une interdiction totale d'utiliser du chrome (VI) dans les procédés de traitement de surface au sein de l'Union Européenne depuis septembre 2017 [1]. En conséquence, de nouveaux produits doivent être utilisés afin de respecter cette réglementation. Les revêtements organiques font partie des méthodes les plus anciennes pour lutter contre la corrosion. La formation d'une véritable barrière entre le métal et le milieu extérieur limite fortement l'interaction des espèces agressives (eau, dioxygène, chlorure…) avec le substrat.

Trois propriétés majeures sont nécessaires pour qu'un revêtement apporte une bonne protection contre la corrosion (Figure I.1) :

1) être fortement **adhérent** au substrat métallique.

2) posséder de bonnes propriétés **barrière** pour limiter la pénétration de l'eau et des espèces agressives.

3) apporter un rôle d'**inhibition** de la corrosion pour ralentir, voire arrêter, le processus de corrosion.

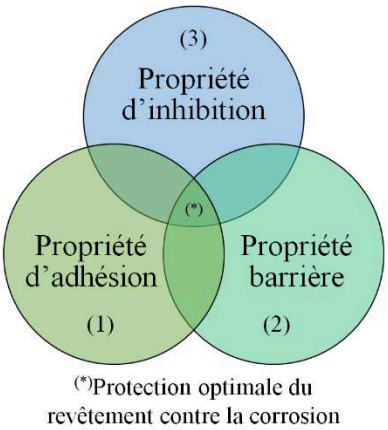


Figure I.1 : Propriétés d'un revêtement anticorrosion

Aujourd'hui les principaux revêtements organiques sont des systèmes réticulés présentant des propriétés d'adhésion et barrière. Ils sont également utilisés comme matrice contenant des additifs (pigments, inhibiteurs de corrosion…) visant à améliorer ses propriétés globales. On distingue les revêtements de type époxyde, acrylique, polyuréthane, polyester, alkyde ou encore polysiloxane [2]. Dans la plupart des cas, ces polymères ne sont solubles qu'en milieu organique. Il est possible d'utiliser certains de ces polymères en suspension en milieu aqueux afin de limiter l'utilisation de Composés Organiques Volatils (COV) mais la formation du revêtement est d'autant plus compliquée. L'utilisation de polymères biosourcés et solubles en milieu aqueux serait un challenge et contribuerait à préserver l'environnement. Les biopolymères naturels répondent aux exigences environnementales pour des applications en anticorrosion. Dans la protection contre la corrosion, les polycarbohydrates comme la cellulose, l'amidon, l'alginate, le chitosane ou le dextrane sont des macromolécules biodégradables et respectueuses de l'environnement possédant des propriétés d'anticorrosion et sont donc des alternatives envisageables [3].

Ces travaux de thèse portent sur le développement de revêtements anticorrosion à base d'un biopolymère de type chitosane.

Le chitosane est issu de la déacétylation de la chitine qui est le deuxième biopolymère le plus abondant sur terre après la cellulose [4,5]. Sa production ne cesse d'augmenter au cours des années et son coût de fabrication diminue. On estime qu'un chitosane de qualité suffisante pour des usages industriels coûte entre 15 et 25 €.kg^{-1}. De plus, le chitosane possède de nombreux avantages intrinsèques d'un point de vue environnemental comme des propriétés antibactériennes [6], de biocompatibilité [7] et de non-toxicité [8].

Ainsi, le chitosane devient très intéressant au vu de son potentiel de production et d'extraction. La présence de la fonction amine est importante pour son adhésion sur les métaux via des liaisons hydrogène. De plus, dans une solution acide, la fonction amine peut s'ioniser et donc conférer une charge positive (via NH_3^+) au chitosane. Un polymère chargé aura des interactions plus fortes avec le métal en créant notamment des liaisons ioniques avec la surface [9,10]. Le chitosane a donc un certain potentiel pour obtenir des revêtements sur des substrats métalliques, cependant ces propriétés d'adhésion restent insuffisantes dans le cadre d'un revêtement. De plus, le chitosane est très hydrophile ce qui pourrait nuire à l'efficacité d'un revêtement anticorrosion. En effet, le chitosane ne pourra pas empêcher la pénétration des espèces agressives et de l'eau dans le revêtement ce qui diminuera donc la protection du substrat.

Le chitosane possède deux points faibles pour être utilisé comme revêtement contre la corrosion : 1) une adhésion insuffisante sur la surface des matériaux et 2) un caractère hydrophile. En conséquence, dans le cadre de cette thèse, le chitosane sera modifié chimiquement afin d'augmenter son adhésion et ses propriétés barrières. Dans un premier temps, le chitosane modifié sera testé en tant qu'inhibiteur de corrosion afin de valider l'interêt du groupement greffé puis des revêtements à partir de ce même chitosane seront réalisés et leurs protections contre la corrosion seront évaluées.

Ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres :

Le chapitre I présente une étude bibliographique sur les systèmes de protection contre la corrosion à partir de chitosanes natifs ou modifiés pour des applications anticorrosion. Tout d'abord, la structure et les propriétés du chitosane seront brièvement rappelées. Puis, les propriétés du chitosane et de ses dérivés en tant qu'inhibiteur de corrosion seront décrites. Ensuite, l'utilisation du chitosane et de ses dérivés en tant que revêtement pour la protection contre la corrosion sera présentée. Enfin, les différentes techniques d'élaboration de revêtements à base de chitosane seront décrites.

Les matériaux, les conditions opératoires, les synthèses et les techniques de caractérisation employées durant la thèse seront détaillés dans le chapitre II.

Le chapitre III sera consacré à l'ensemble de la chimie de fonctionnalisation et de caractérisation du chitosane afin de greffer des fonctions adhérentes sur sa structure. L'ajout d'acides phosphoniques via la réaction de Kabachnik-Fields sera décrit dans une première

partie. Puis, l'élaboration d'un chitosane possédant des fonctions catéchol sera discuté dans une seconde partie.

Le chapitre IV sera consacré à la caractérisation des propriétés des chitosanes phosphorylés décrits dans le chapitre III. Dans une première partie, les propriétés inhibitrices de la corrosion d'un acier au carbone des chitosanes phosphorylés utilisés en tant qu'inhibiteur en solution seront caractérisées par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Puis, l'élaboration de revêtements à partir de chitosane par la méthode de dip-coating sur un substrat métallique sera décrite ainsi que leurs potentiels en anticorrosion. Enfin, l'élaboration et la caractérisation en SIE de revêtements obtenus par la technique Layer-by-Layer (LbL) à base d'alginate et de chitosane natif ou phosphorylé seront présentées.

Le dernier chapitre exposera différentes voies de fonctionnalisation du chitosane afin d'augmenter les propriétés barrière du revêtement. La chimie de phthaloylation du chitosane sera décrite dans une première partie, puis le greffage de chaînes hydrophobes sera étudié. Pour terminer quelques tests préliminaires seront présentés sur l'élaboration de revêtements à partir de chitosanes hydrophobes.

Chapitre I

Utilisation du chitosane en anticorrosion : étude bibliographique

Introduction 8

1. Le chitosane : structure et caractéristiques 8

1.1 Structure chimique 8

1.2 Origine et extraction du chitosane 9

1.3 Propriétés physico-chimiques du chitosane 10

2. Le chitosane : un inhibiteur de corrosion pour la protection des métaux 13

2.1 Chitosane natif 15

2.2 Les dérivés de chitosane 17

3. Revêtements à base de chitosane pour la protection des métaux 30

3.1 Techniques d'élaboration de revêtements à partir de chitosane 31

3.2 Les propriétés d'adhésion 35

3.3 Les propriétés barrière 38

3.4 Les propriétés d'inhibition 45

4. Stratégies de la thèse 48

4.1 Amélioration de l'adhésion du chitosane 48

4.2 Amélioration des propriétés barrières 53

Conclusions 54

Introduction

Le chitosane a déjà été utilisé pour la protection de différents métaux mais ses propriétés en anticorrosion restent limitées. Pour cela, des groupements apportant des propriétés spécifiques au chitosane (adhésion, barrière ou inhibitrice) ont été ajoutés. L'objectif de ce chapitre est de proposer une synthèse bibliographique sur différentes modifications chimiques réalisées sur le chitosane afin d'améliorer ses propriétés anticorrosion qu'il soit utilisé sous la forme d'inhibiteur de corrosion en solution ou bien sous la forme de revêtement. Ce chapitre bibliographique se découpe en quatre parties. La première partie sera dédiée à la définition du chitosane ainsi qu'à l'exposé de ses propriétés physico-chimiques. La deuxième partie sera focalisée sur l'utilisation du chitosane et de ses dérivés sous la forme d'inhibiteur de corrosion en solution pour différents substrats et différents milieux corrosifs. La troisième partie de ce chapitre présentera les trois différentes techniques qui sont utilisées afin d'obtenir des revêtements de chitosane sur du métal : l'enduction, l'électrodéposition et le Layer-by-Layer (LbL). Les propriétés anticorrosives du revêtement constitué complètement ou partiellement de chitosane ou de ses dérivés sur différents substrats métalliques seront étudiées. La différenciation des apports sur les propriétés d'adhésion, barrière et inhibition sera mise en évidence. Enfin dans une dernière partie, nous exposerons notre stratégie afin d'apporter de meilleures propriétés anticorrosion au chitosane.

1. Le chitosane : structure et caractéristiques

1.1 Structure chimique

Le chitosane est un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy-β-D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy-β-D-glucopyranose liés en β (1-4) [11]. C'est un polysaccharide qui posséde une structure très proche de la cellulose. Cette macromolécule est obtenue par N-déacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine. Le Figure I.1 présente les motifs de la cellulose, du chitosane et de la chitine. Leurs structures diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C2 : hydroxyle pour la cellulose, acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane.

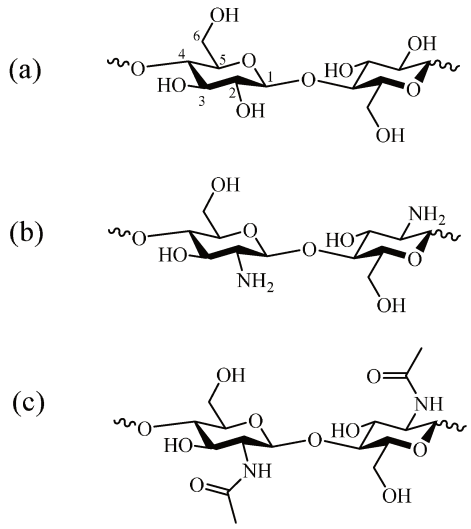


Figure I.1 : Structures chimiques idéales : (a) cellulose, (b) chitosane et (c) chitine.

Pour différencier la chitine du chitosane, il faut définir le degré d'acétylation (DA) c'est-à-dire le rapport du nombre de motifs comportant un groupement acétyle sur le nombre de motifs azotés dans la molécule. On peut parler aussi de degré de déacétylation (DDA) tel que : DDA = 1 – DA. La chitine correspond à un polymère dont le DDA est inférieur à 50 %, sinon on parle de chitosane. Contrairement à la chitine, le chitosane n'existe quasiment pas à l'état naturel. Dans la majorité des cas, le chitosane sera obtenu par déacétylation chimique ou enzymatique de la chitine.

1.2 Origine et extraction du chitosane

La chitine peut être trouvée dans de nombreux organismes aquatiques, terrestres et même chez certains micro-organismes [12]. Elle figure parmi les biopolymères les plus courants sur Terre après la cellulose et la lignine (environ 10^{13} kg par an). Aujourd'hui, les chitines et les chitosanes sont produits commercialement à partir de biodéchets issus d'organismes aquatiques. Au début des années 2000, les crevettes, crabes, homards et calamars provenant de l'industrie de la transformation maritime étaient la principale ressource utilisée [13]. Les proportions de chitine provenant de ces sources peuvent varier selon la saison et l'espèce, mais en général, les exosquelettes contiennent entre 15 % et 40 % de chitine [14,15]. Cependant, ces chitines et chitosanes obtenus à l'échelle industrielle possèdent des caractéristiques physico-chimiques variables en raison de l'approvisionnement saisonnier des matières premières ainsi que de la variabilité et des difficultés des conditions de traitement [16,17].

Pour surmonter ces problèmes, les organismes terrestres comme les insectes, les crustacés terrestres (cloportes) et les champignons sont considérés comme des sources alternatives pour la production de chitine et de chitosane. Les champignons contiennent environ 10 à 20 % de chitine dans leur paroi [18,19]. A l'issue de l'extraction, la chitine est de grande pureté et exempte de protéines (contrairement aux autres sources de chitine qui nécessitent une étape de déminéralisation afin de retirer toutes les protéines) [20,21]. Ainsi, cette chitine, de grande qualité est réservée aux applications de haute valeur ajoutée comme le biomédical. Afin de réduire le coût de production, des industriels se sont intéressés à la fabrication de chitosane à partir de vers à soie, d'abeilles ou de larves de blattes [20–23]. Dans ce type de ressource, la chitine représente 20 à 30 % de la matrice exosquelette [22,24]. Contrairement aux chitosanes issus du milieu aquatique, leurs qualités sont constantes car ils sont issus d'une même espèce, souvent extraits au même moment de la croissance.

Le chitosane est donc une substance peu répandue dans la nature. Aujourd'hui, sa production est systématiquement assurée à partir de la transformation de la chitine. En 2015, 24 000 tonnes de chitosane ont été produites dans le monde et les experts estiment que la consommation mondiale pourrait atteindre à 43 000 tonnes pour l'année 2020. Plusieurs procédures de préparation de la chitine et du chitosane à partir de différents déchets de mollusques et crustacés ont été mises au point dont certaines constituent la base des procédés chimiques utilisés pour la production industrielle de chitine et de ses dérivés [12]. La méthode d'extraction de la chitine la plus utilisée est basée sur un procédé chimique acido-basique [25]. Le chitosane est ensuite obtenu par déacétylation de chitine extraite soit par un traitement chimique dans un milieu basique (40 % m NaOH) à des températures comprises entre 80 et 140 °C [26], soit par un traitement enzymatique [27,28].

En fonction de la source de la matière première ainsi que du processus d'extraction, il est possible d'obtenir des types de chitosane avec des degrés d'acétylation et des masses molaires différents. Ainsi, les propriétés du chitosane dépendent de l'origine de la chitine (crustacés, insectes…) et de l'ensemble des traitements utilisés.

1.3 Propriétés physico-chimiques du chitosane

Le chitosane est caractérisé principalement par deux paramètres structuraux importants : la masse molaire moyenne en poids (M_w) et le degré d'acétylation (DA). Les paramètres de la solution aqueuse tels que le pH, la force ionique et la température sont aussi à prendre en compte vis-à-vis du comportement et de l'organisation du chitosane en solution.

1.3.1 Degrée d'acétylation du chitosane

La chitine est quasiment insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques sauf dans des mélanges peu communs tels qu'un mélange à base de diméthylacétamide/chlorure de lithium [29]. En revanche, sa déacétylation partielle par voie chimique ou enzymatique permet d'obtenir le chitosane soluble en milieu acide dilué, et cela grâce à la protonation des fonctions amine libres. L'équation I.1 décrit l'état d'ionisation du polyélectrolyte en solution :

$$\text{Chit–NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \Leftrightarrow \text{Chit–NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \qquad \text{(I.1)}$$

La protonation de la fonction amine crée des répulsions électrostatiques plus importantes que les interactions attractives interchaînes (liaisons hydrogène). Le chitosane forme alors un polyélectrolyte cationique en solution acide dilué.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer le DA du chitosane. Les plus utilisées sont les méthodes basées : sur la RMN du proton [30], la spectroscopie infrarouge [31–33] et la spectrophotométrie UV. Il existe aussi des méthodes moins usuelles comme l'analyse calorimétrique différentielle à balayage [34] ou les rayons X [35].

Les chitosanes les plus vendus dans le commerce ont des DDA de l'ordre de 5 à 15%.

1.3.2 Solubilité

Le pH est le paramètre principal qui contrôle la solubilité du chitosane. Le pKa moyen des amines du chitosane est de 6,3 [8]. Ainsi, lorsque le pH < pK_a, le chitosane est soluble mais inversement il sera impossible de le solubiliser lorsque le pH > pK_a. De plus, la conformation des chaînes du polymère en solution dépend du pH et du DDA. Ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymère sont très étendues et à l'inverse lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes se trouvent sous forme de pelotes statistiques [36]. A de faibles concentrations, il est possible de solubiliser le chitosane dans des mélanges eau acide / alcool [37].

1.3.3 Masse molaire moyenne

La viscosité du chitosane en solution aqueuse dépend de la longueur de sa chaîne. En effet, les interactions électrostatiques sont plus importantes avec de longues chaînes glycosidiques que de courtes chaînes. Ainsi, les chitosanes de hautes masses molaires seront solubles

uniquement à des pH acides alors que les faibles masses molaires possédant moins de dix motifs glycosidiques seront solubles sur une large gamme de pH [38]. Il est difficile d'obtenir du chitosane avec un haut taux de déacétylation sans dégrader sa chaîne polysaccharide dû au processus d'extraction et de déacétylation de la chitine [39]. La masse molaire et l'indice de polydispersité (Đ) d'un échantillon de chitosane sont des paramètres difficiles à déterminer avec précision. Ceci est principalement dû à la difficulté de solubiliser correctement et de dissocier des agrégats souvent présents dans les solutions de polysaccharides [40]. Cependant, l'utilisation d'une solution tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium à pH acide comme solvant permet de dissocier les différents agrégats présents dans la solution [41].

La méthode la plus directe pour la caractérisation de la masse molaire est la chromatographie d'exclusion stérique en phase aqueuse à l'aide de réfractomètre. Cette approche exige un étalonnage qui établit un lien entre le temps d'élution et la masse molaire au moyen d'étalons de faible polydispersité et de masse molaire connue. On distingue pour le chitosane : le dextran [42], le pullulan [43–45], ou l'oxyde de polyéthylène [46]. Ce type d'étalonnage ne fournit que des masses molaires relatives aux étalons, de sorte que la précision dépend de l'hypothèse que l'étalon et le chitosane est un comportement similaire en solution [47]. Cette hypothèse n'est jamais complètement valide et entraîne donc généralement une surestimation des masses molaires [47,48]. Dans la littérature, on note l'utilisation de tampons à des concentrations différentes à partir d'acide acétique et d'acétate de sodium pour déterminer la masse molaire molaire du chitosane [49–51]. Quelques fois l'acétate de sodium est remplacé par de l'acétate d'ammonium [52–54]. La concentration en sel a peu d'influence sur les masses molaires du chitosane obtenues [55].

Aujourd'hui, il est possible d'acheter du chitosane avec des masses molaires comprises entre 20 et 2 000 $kg.mol^{-1}$ pour des prix aux alentours de 15 $€.kg^{-1}$ avec des Đ assez importants (3 à 4) du à la diversité des matières premières [56]. Il est également possible de trouver des oligochitosanes (M_w < 5 000 $g.mol^{-1}$) mais leur prix reste très élevé (3 000 $€.kg^{-1}$).

Le chitosane est un biopolymère de type polysaccharide de très grande diversité du à son origine et à son procédé d'extraction. Son degré de déacétylation (de 60 à 100 %) et sa masse molaire (d'oligomères M_w < 5 000 $g.mol^{-1}$ à 2.10^6 $g.mol^{-1}$) influent grandement sur ses propriétés physico-chimiques tels que la viscosité, sa conformation en solution et sa solubilité.

2. Le chitosane : un inhibiteur de corrosion pour la protection des métaux

Le chitosane ou ses dérivés ont été utilisés comme inhibiteur de corrosion pour la protection des métaux contre la corrosion. Par souci de clarification des schémas, l'unité acétyle du chitosane (qui représente généralement 8 – 15 % dans les chitosanes utilisés dans les travaux cités) ne sera pas représentée dans les schémas suivants.

Pour rappel, un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [57].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif (milieu acide); dans ce cas l'adsorption du composé inhibiteur à la surface sera primordiale ;

- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits où la couche d'oxyde est fragilisée, ces sels étant des produits de corrosion ;

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme étant spécifique des milieux neutres ou alcalins.

L'adsorption des molécules inhibitrices nécessite généralement la présence d'un groupe polaire ou d'un groupement par lequel le composé peut se lier à la surface métallique [58]. Les différentes théories de l'adsorption prévoient l'établissement de liaisons ou d'intéractions spécifiques qui dépendent de la surface et des conditions expérimentales. Le Tableau I-1 rassemble les différentes types de liaison et leur énergie [59]. Ainsi, les substances organiques contenant des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre ou le phosphore comportent des électrons capables d'induire des interactions avec les métaux [58,60]. Des facteurs structuraux comme la dimension, la géométrie et la distribution de la charge électronique des molécules influencent l'adsorption des composés organiques sur les surfaces métalliques et par conséquence leur efficacité inhibitrice (EI) [61–63]. Celle-ci est exprimée par l'équation suivante [57] :

$$EI\ (\%) = \frac{V - V^0}{V} * 100 \qquad (I.2)$$

Avec V et V^0 qui représentent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Il est possible de détermier l'EI a partir d'une mesure de la variation des masses du substrat métallique avant et après l'exposition à un milieu aggressif mais également à partir des paramètres électrochimiques comme la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ou courbes de polarisation). Dans le suite de ce manuscript, l'ensemble des valeurs de EI donné ont été obtenu par SIE.

Tableau I-1 : Les différents types de liaisons et leur énergie.

Type de liaison	Nom des liaisons	Energie ($kJ.mol^{-1}$)
Inter-atomique (Chimisorption)	Métallique	110 à 350
	Covalente	200 à 800
	Ionique	355 à 1050
Inter-moléculaire (Physisorption)	Liaison Hydrogène	10 à 40
	Debye	2
	Keesom	4 à 21
	London	4 à 42

De nombreux polymères de type polysaccharide tels que les pectines, certains dérivés de la cellulose, les alginates ou encore l'amidon présentent des propriétés d'anticorrosion [3]. Il a également été montré que le chitosane possède des propriétés inhibitrices de corrosion, qui sont liées à sa structure moléculaire de part la présence de groupes hydroxyle et amine riches en électrons capables d'interagir avec des surfaces métalliques. Ces électrons peuvent être mis en commun avec les orbitales vides ou partiellement occupées du métal et ainsi favoriser une adsorption suffisante pour protéger le métal.

Dans la littérature, le chitosane natif peut être utilisé comme un inhibiteur de corrosion, cependant dans la majorité des cas, une première étape de modification chimique de sa structure soit sur la fonction amine soit sur les fonctions hydroxyle est nécessaire pour augmenter son potentiel inhibiteur.

2.1 Chitosane natif

Le chitosane a déjà été utilisé en tant qu'inhibiteur pour la protection du cuivre [64,65] et de l'acier [66] en milieu chlorure. Ces travaux ont montré que le chitosane natif se comporte comme un inhibiteur mixte, c'est-à-dire qu'il est capable d'agir à la fois sur les réactions cathodique et anodique. Les auteurs ont montré que l'adsorption du chitosane à la surface du métal suit une isotherme de Langmuir. L'inhibition de la corrosion est dépendante de la concentration, plus la concentration en inhibiteur est élevée et plus l'EI sera élevée. En revanche, l'effet de la température peut varier selon le système étudié. Dans le cas de l'acier, l'EI augmente avec la température suggérant que l'adsorption de chitosane se fait par un processus chimique à la surface du métal [66]. En revanche, dans le cas du cuivre c'est l'inverse qui a été observé, l'EI diminue lorsque la température augmente [65]. Le mécanisme d'inhibition du chitosane natif proposé dans ces études est sensiblement le même et est indépendant du substrat métallique. Les auteurs expliquent l'action du chitosane en milieu acide par une chimisorption du chitosane sur les sites cathodiques et par une physisorption sur les sites anodiques. Plus précisément, l'inhibition sur les sites anodiques en milieu acide HCl se ferait par des interactions électrostatiques entre les ions Cl^-, préalablement adsorbés sur la surface métallique, et l'amine protonée du chitosane [67]. L'inhibition sur les sites cathodiques se ferait par adsorption du chitosane via les fonctions riches en électrons du chitosane (fonctions amines et hydroxyles). Les inhibiteurs sont chimisorbés à la surface du métal par la formation d'une liaison donneur/accepteur entre les électrons non appariés de l'azote et de l'oxygène et les centres actifs positifs de la surface métallique [68,69]. La formation d'un chélate entre le métal et l'inhibiteur adsorbé $[M\text{-}xCh_{ads}]^{n+}$ à la surface a également été mentionnée [66]. Une fois formé, le complexe précipite et forme un film protecteur [70,71]. Généralement, les auteurs mettent en évidence un dépôt de chitosane à la surface du métal grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure I.2 présente les trois mécanismes d'inhibition de la corrosion par le chitosane proposé dans la littérature [64–66].

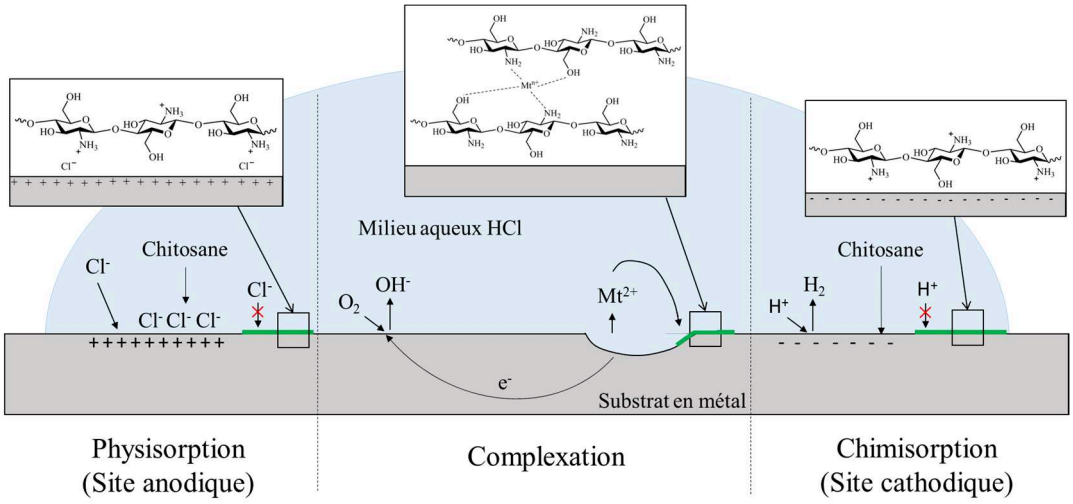


Figure I.2 : Mécanismes d'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl par le chitosane natif [64–66].

El-Haddad *et al.* ont obtenu une EI de 94 % à 25 °C pour une concentration de 1,4 mg.L^{-1} en chitosane (DDA = 78 % ; M_w = 5000 g.mol^{-1}) sur un substrat en cuivre en milieu chlorure 0,5 M [64]. A partir d'un chitosane similaire (DDA = 80 % ; M_w = 5000 g.mol^{-1}), Jmiai *et al.* ont mesuré une EI de 83 % pour une concentration de 0,5 mg.L^{-1} pour un substrat en cuivre en milieu chlorure 1 M [65]. Umoren *et al.* ont étudié le rôle inhibiteur d'un chitosane de plus haute masse molaire (DDA = n.c. ; M_w = 200 000 g.mol^{-1}) sur de l'acier en milieu acide (0,1 M d'HCl) [66]. Une EI maximale de 60 % à 25 °C pour une concentration de 0,7 mg.L^{-1} a été rapporté.

Afin d'améliorer l'efficacité inhibitrice, des ions iodure ont été ajoutés dans le milieu corrosif qui contient du chitosane [72,73]. Solomon *et al.* ont montré un effet de synergie entre un chitosane (DDA > 75 % ; M_w = 450 000 g.mol^{-1}) et des ions iodure pour la protection d'un acier inoxydable dans une solution d'acide sulfurique 1,5 M. L'association de 0,8 g.L^{-1} de iodure de potassium (KI) et de 5 g.L^{-1} de chitosane permet de réduire de 93 % la vitesse de corrosion contre 47 % pour le chitosane seul et 81 % pour le KI seul. Les ions iodure s'adsorbent sur les sites cathodiques du substrat métallique, recouvrant alors la surface du métal de charges négatives [74], puis le chitosane, chargé positivement, s'adsorbe à son tour pour former un film protecteur. De la même manière, Gupta *et al.* ont montré une augmentation de l'efficacité entre le chitosane (DDA = n.c. ; M_w = n.c.) et du KI pour l'inhibition d'un acier dans un milieu d'acide sulfamique 1 M pour atteindre 90 % (25 °C, 5 mg.L^{-1} KI, 200 mg.L^{-1} chitosane) [73].

2.2 Les dérivés de chitosane

Il est possible de fonctionnaliser le chitosane afin d'introduire des groupements spécifiques riches en électrons qui améliorent les propriétés d'inhibition. L'introduction de groupements sur le chitosane contenant des atomes d'oxygène, d'azote et de soufre a déjà été effectuée.

2.2.1 Ajout de centres actifs porteur d'oxygène sur le chitosane

Les composés organiques pour lesquels l'oxygène est le centre actif, possèdent des propriétés inhibitrices de corrosion. Par exemple, le benzoate de sodium C_6H_5COONa est utilisé depuis des décennies pour la protection de la corrosion des métaux comme le fer [75], le cuivre et l'aluminium [76]. Certains auteurs se sont intéressés à l'ajout de fonctions anioniques de type acide carboxylique ou carboxylate sur le chitosane afin d'améliorer son efficacité [77–79]. D'autres auteurs se sont intéressés à l'élaboration de copolymères permettant d'ajouter des fonctions hydroxyles [80].

Cheng *et al.* ont rapporté l'efficacité du O-carboxyméthyle chitosane (DDA = n.c. ; M_w = n.c.) (O-CMCS) pour l'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution HCl 1 M [77]. Les auteurs ne mentionnent pas la proportion de fonctions carboxyméthyles sur le chitosane. Cependant, il est possible de trouver chez certains fournisseurs (comme Santa Cruz Biotechnology) du O-CMCS avec un degré de substitution de 95 % de la fonction hydroxyle primaire du chitosane (Schéma I.1) [81]. Le O-CMCS est généralement obtenu à partir de l'acide chloroacétique par substitution nucléophile du chlore par les fonctions amine et/ou hydroxyles du chitosane. Il n'est pas à exclure une faible fonctionnalisation des hydroxyles secondaires et des amines du chitosane [82,83].

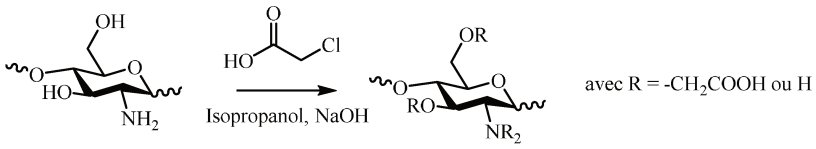


Schéma I.1 : Synthèse du O-CMCS à partir de l'acide chloroacétique [82,83].

Les auteurs ont montré que le O-CMCS réduisait la corrosion de 93 % à 200 $mg.L^{-1}$ à 25 °C. Cheng *et al.* ont aussi rapporté l'efficacité du mélange O-CMCS - Cu^{2+} (DDA = n.c. ; M_w = 30 000 $g.mol^{-1}$) pour la protection de l'acier dans une solution d'HCl (1 M) [78].

L'inhibition a été attribuée à l'effet de synergie entre le polymère et les espèces ioniques (Cu^{2+}) car le mélange est plus efficace que chaque additif pris séparément. Dans le cas d'une solution de complexes chélatants, les ions Cu^{2+} vont interagir avec les sites amine et hydroxyles du O-CMCS pour connecter plus d'unité à la surface du métal. Ainsi, le film formé est plus compact et conduira à une diminution de la corrosion.

Dans une solution de NaCl 0,6 M, Yang *et al.* ont obtenu une EI de 62 % sur une plaque en acier inoxydable à partir du chitosane carboxylé (DDA = n.c. ; M_w = n.c.) à 0,2 $g.L^{-1}$[84].

Les propriétés anticorrosives de l'O-fumaryl-chitosane (OFC) sur de l'acier ont été étudiées dans un milieu HCl 1 M [79]. L'OFC a été obtenu en ajoutant de l'acide fumarique à une suspension de chitosane (DDA = 85 % ; M_w = n.c.) dans l'eau (Schéma I.2). Les auteurs ne montrent aucune caractérisation chimique de l'OFC mais dans la littérature il est possible de trouver des degrés de substitution de 1 à 20 % pour des dérivés d'O-acyl chitosane similaires [85].

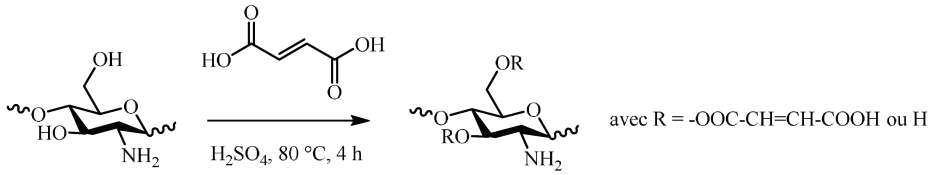


Schéma I.2 : Synthèse du O-fumaryl chitosane [79].

Les auteurs ont montré que l'OFC diminue la vitesse de corrosion de l'ordre de 93 % pour une concentration de 500 ppm à 25 °C.

Eddib *et al.* ont comparé l'efficacité inhibitrice d'un chitosane (DDA = 85 % ; M_w = 40 000 $g.mol^{-1}$) et de hydroxypropyl-β-cyclodextrine (HP-β-CD) pour un acier inoxydable en milieu HCl 0,1 M [86]. Pour une concentration de 10^{-3} M, le chitosane réduit la vitesse de corrosion de 76 % contre 54 % pour la HP-β-CD seule. Plus récemment, Liu *et al.* ont étudié l'efficacité inhibitrice d'un polymère contenant à la fois du chitosane (DDA = 90 % ; M_w = 350 000 $g.mol^{-1}$) et de la β-cyclodextrine pour la protection contre la corrosion d'un acier dans une solution HCl (0,5 M) [80]. Le polymère β-cyclodextrine-chitosane est préparé par polymérisation radicalaire de l'allylcarbométhyl chitosane (A-CMCS) avec le monomère allylcyclodextrine (Schéma I.3). Les auteurs polymérisent ainsi un monomère monofonctionnel (allylcyclodextrine) avec un polymère multifonctionnel (A-CMCS), un

composé insoluble dû à une réticulation du système peut être fortement envisagé. Les auteurs n'apportent pas suffisamment de preuves quant à la structure du produit fini. Les valeurs d'EI calculées à partir de mesures d'impédance électrochimique atteignent 91 % dans un milieu HCl 0,5 M pour une concentration de 230 mg.L^{-1}.

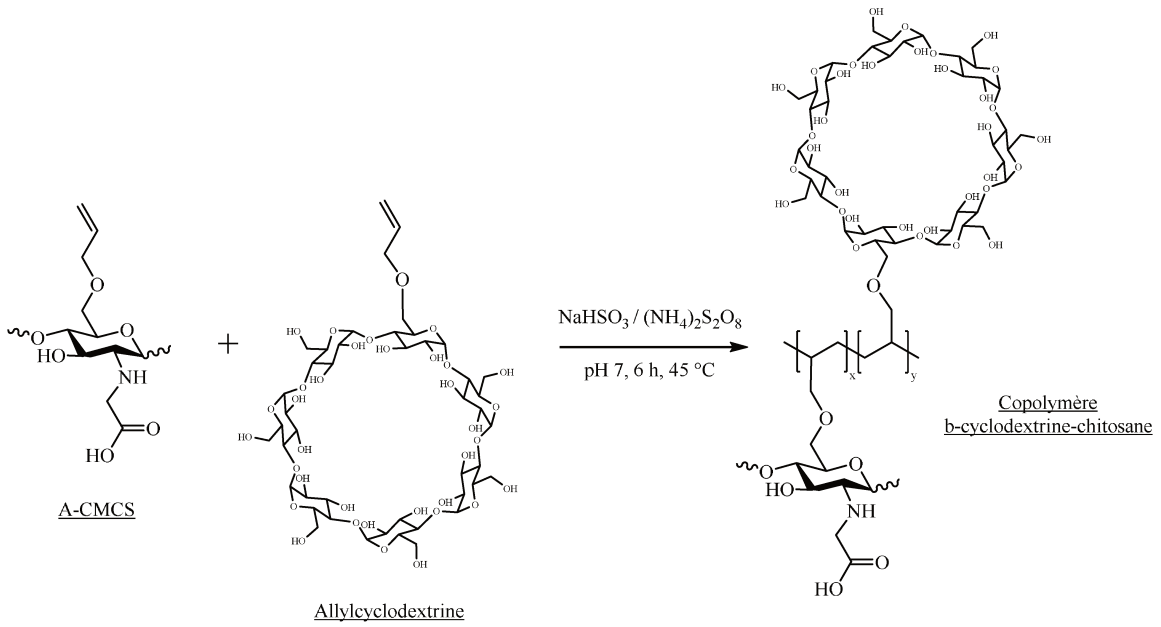


Schéma I.3 : Synthèse du copolymère β-cyclodextrine chitosane [80].

2.2.2 Ajout de centres actifs porteur d'azote sur le chitosane

Les composés azotés contenant un ou plusieurs atomes d'azote sont particulièrement utilisés pour éviter la dissolution de l'acier en milieu HCl. On peut citer les amines primaires comme les alkylamines (avec des squelettes à 10-12 carbones) [87], les arylamines (aniline et ses dérivés nitrés, chlorés…) [88] et les diamines (avec des squelettes à 6-12 carbones) [89]. Les amines secondaires, tertiaires et même quaternaires possèdent aussi des propriétés anticorrosives.

Li *et al.* ont synthétisé et étudié les propriétés inhibitrices d'un chitosane (DDA = 95 %; M_w = n.c.) possédant des fonctions triéthylène tétramine/éthylène diamine sur de l'acier au carbone Q235 dans une solution à 5 % de HCl à 25 °C [90]. Tout d'abord, l'acrylate de méthyle (AM) a été ajouté au chitosane par la réaction d'addition de Michael (CS-MAA) dans le méthanol (Schéma I.4a). Puis par transamidification, l'éthylène diamine (EN) ou la triéthylène tétramine (TN) réagissent avec le CS-AMA pour donner respectivement le

chitosane greffé à l'éthylène diamine (CS-MAA-EN - Schéma I.4b) et le chitosane greffé avec la triéthylène tétramine (CS-MAA-TN - Schéma I.4c).

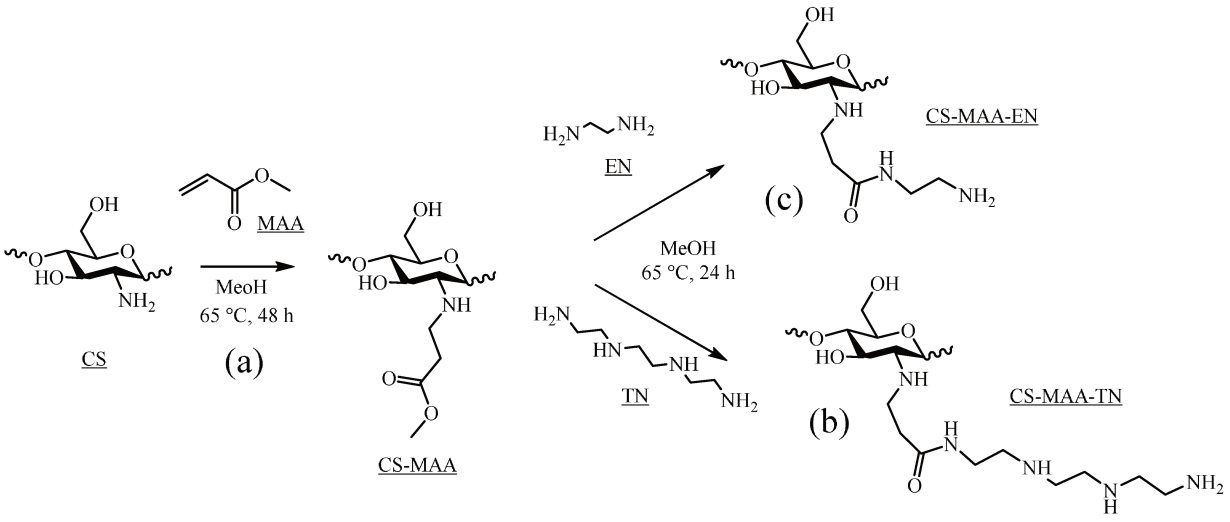


Schéma I.4 : Synthèse du (a) CS-MAA, (b) CS-MAA-EN et (c) CS-MAA-TN [90].

Aucun taux de greffage de l'acrylate de méthyle, ainsi que de la triéthylène tétramine sur le chitosane n'ont été donnés. Cependant, dans cette synthèse des réactions de réticulation peuvent être envisagées mais ne sont pas discutées. Il a été montré que l'efficacité de l'inhibition de la corrosion augmente avec la concentration en chitosane non modifié et en CS-AMA-EN. Un taux maximum d'inhibition de 90 % est atteint pour le CS-MAA-EN pour une concentration comprise entre 0,1 et 0,3 %. En revanche, un effet inverse est observé avec le CS-MAA-TN et l'efficacité de l'inhibition diminue avec la concentration en inhibiteur. Ainsi, le CS-MAA-EN et le chitosane non modifié présentent une meilleure efficacité d'inhibition pour les plus hautes concentrations contrairement au CS-MAA-TN qui est plus efficace à faible concentration. Les auteurs avancent que les longues chaînes en quantité importante gêneraient l'équilibre de l'adsorption-désorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

Hussein *et al.* ont étudié et comparé les propriétés inhibitrices de dérivés de chitosane (DDA = 85 % ; M_w = 110 000 g.mol^{-1}) portant une amine aliphatique et une amine quaternaire sur de l'acier dans une solution HCl à 1 M [91]. Le N-carboxyméthyl-N,N-diéthyl benzène (DBACS) a ensuite été ajouté au chitosane en milieu acide dilué par réaction d'amidification (Schéma I.5a). Par contre, le 11-carboxyundécan-1-ammonium chitosane (CUACS) a été obtenu par amidification à partir de l'acide 12-aminododécanoique (Schéma I.5b), dans ce

second cas, il y a un éloignement du groupe amine primaire de la chaine principale de chitosane, rendant ce groupement plus accessible pour une réaction avec le substrat.

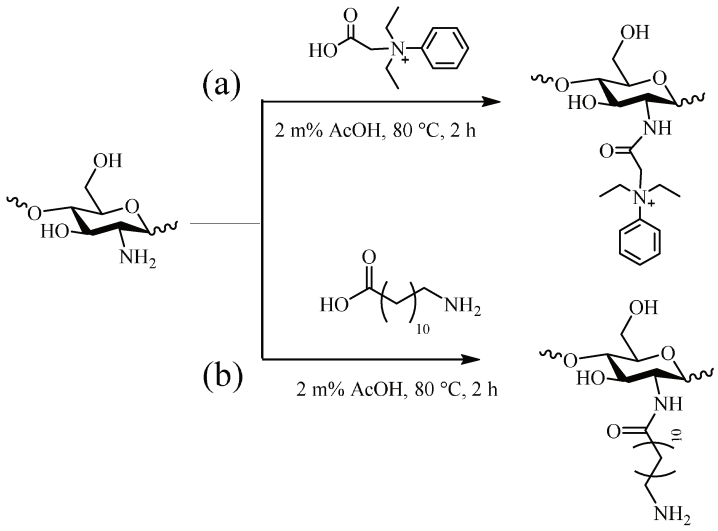


Schéma I.5 : Synthèses (a) du N-carboxyméthyl-N,N-diéthyl benzène (DBACS) et (b) du 11-carboxyundécan-1-ammonium chitosane (CUACS) [91].

Il est important de noter que les auteurs n'utilisent aucun catalyseur afin de réaliser l'amidification en milieu acide entre l'amine du chitosane et les acides carboxyliques des composés. La plupart des travaux utilisent un catalyseur de type carbodiimine afin de réaliser une amidification en milieu aqueux sur le chitosane. Hussein *et al.* ne donnent aucun taux de greffage du CUACS et du DBACS. Il est donc impossible de corréler le taux de greffage aux propriétés d'inhibition de la corrosion. Les auteurs ont obtenu une EI après 18 h, de 85 %, 88 % et 75 % pour le chitosane, le DBACS et le CUACS, respectivement (Conc. = 10^{-4} M, 25 °C). Dans le cas du DBACS, la planéité du groupement phényle ainsi que la présence de l'ammonium quaternaire pourraient expliquer son efficacité d'inhibition légèrement supérieure. Dans le cas du composé CUACS, la chaîne alkyle présente entre le chitosane et l'amine aliphatique pourrait diminuer la planéité de l'inhibiteur et ainsi gêner son adsorption sur le substrat métallique.

Le chlorure de N-(2-hydroxy-3-triméthyl ammonium)propyl chitosane (HTACC) a été étudié en tant qu'inhibiteur de corrosion sur l'acier dans une solution acide HCl 1 M [92]. L'HTACC a été obtenu en ajoutant du chlorure de glycidyl triméthyl ammonium au chitosane (DDA = 85 % ; M_W = n.c.) dans un milieu acide (Schéma I.6). Aucune information n'est donnée sur le taux de greffage. Cependant, il est possible de trouver dans la littérature des

taux de greffage, déterminés par titrage conductimétrique des ions ammonium, allant jusqu'à 50 % [93].

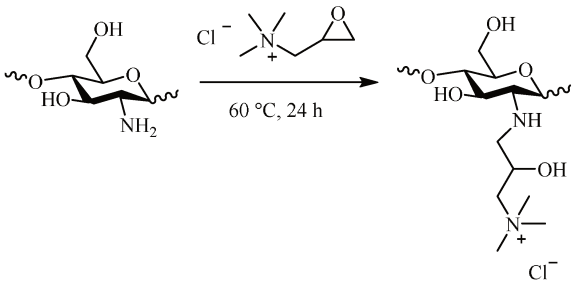


Schéma I.6 : Synthèse du chlorure de N-(2-hydroxy-3-triméthyl ammonium)propyl chitosane [92].

L'utilisation de cette molécule comme inhibiteur permet une diminution de la corrosion de l'ordre de 98 % pour une concentration de 500 ppm dans un milieu acide HCl 1 M. Le groupement ammonium quaternaire permet une approche plus importante sur les sites cathodiques du fait de sa forme cationique en milieu acide.

Le chlorure de N-vanillyl-O-2'-hydroxypropyltriméthylammonium chitosane (VHTC) a été étudié en tant qu'inhibiteur de corrosion sur l'acier dans une solution acide HCl 1 M [94]. La base de schiff vanilline-chitosane (VCS) a été obtenue en ajoutant de la vanilline au chitosane (DDA = 93 % ; M_w = 6 000 000 g.mol^{-1}), puis le VHTC a été obtenu par ajout du chlorure de glycidyltriméthylammonium (CHPTA) (Schéma I.7). La réactivité des trois types de groupements hydroxyles de la vanilline-chitosane est différente. En effet, l'époxyde réagira préférentiellement en milieu alcalin avec les hydroxyles primaires et phénoliques du VCS. En fonction des conditions expérimentales, les auteurs ont obtenu un degré de substitution de l'ordre de 1,7 des fonctions hydroxyles déterminé par titrage des ions Cl^-.

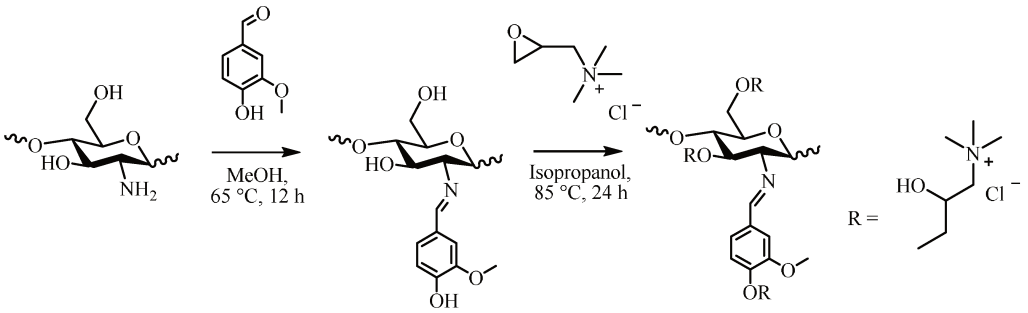


Schéma I.7 : Synthèse du chlorure de N-(2-hydroxy-3-triméthyl ammonium)propyl chitosane [94].

Les auteurs ont montré que l'ajout de fonction de type ammonium permettait une amélioration de l'inhibition de la corrosion (87 % pour le VHTC contre seulement 68 % pour le chitosane pour une concentration de 0,2 $g.L^{-1}$). Le VHTC présente une efficacité inhibitrice maximale à 24 h d'immersion (93 % pour 0,2 $g.L^{-1}$ déterminée par SIE).

Waanders *et al.* ont étudié l'inhibition du chlorure de triméthylchitosane (TMC) sur un acier en milieu NaCl et H_2SO_4 [95]. Le chitosane et le TMC réduisent très peu la corrosion (≈ 20 % pour une concentration de 200 ppm) en milieu NaCl (0,3 à 0,5 M). En revanche, les taux d'inhibition sont de l'ordre de 84 % dans un milieu H_2SO_4 (0,36 M) pour les deux polymères.

2.2.3 Ajout de centres actifs porteur de soufre sur le chitosane

L'introduction d'un hétéroatome comme le soufre permet une amélioration de l'efficacité de la corrosion. Les produits les plus utilisés sont les dérivés de la thiourée (H_2N-CS-NH_2) [96]. Les produits comme les mercaptans (RSR') [97], les composés sulfonium (RR'R''S) [98], les sulfoxydes (RR'SO) [99], les thiocyanates (RSCN) [100] et les thiazoles [101] sont également utilisés. Cependant, un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement un des deux atomes [60]. C'est dans cette optique que certains auteurs se sont intéressés au greffage de fonctions thiourées au chitosane pour en améliorer ses propriétés anticorrosion.

Fekry et Mohamed ont rapporté les propriétés anticorrosion d'un revêtement polymère à base d'acétyl thiourée chitosane sur un acier dans une solution H_2SO_4 0,5 M [102]. L'acétyl thiourée chitosane a été obtenu par réaction entre le chitosane et l'acétyle thiocyanate dans le DMF en présence d'acide (Schéma I.8). Les auteurs ne donnent aucun taux de greffage, mais il est cependant possible de trouver dans la littérature des taux de greffage pouvant aller jusqu'à 90 % en amine convertie pour la même réaction [103].

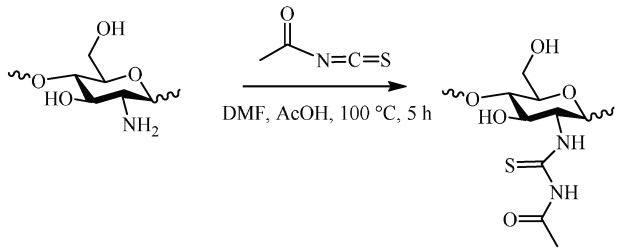


Schéma I.8 : Synthèse de l'acétyle thiourée chitosane [102].

Un taux d'inhibition de 94,5 % d'inhibition a été obtenu pour une concentration de 0,76 mM dans une solution acide. La résistance à la corrosion s'est accrue avec le temps d'immersion (la valeur de l'impédance électrochimique a augmenté de 40 % au bout de 8 h d'immersion), révélant que l'équilibre adsorption/désorption n'est pas immédiate.

Le thiocarbohydrazide chitosane a été synthétisé et ses propriétés anticorrosion ont été étudiées pour la protection de l'acier inoxydable 304 et du cuivre dans un électrolyte contenant 2 % d'acide acétique [104]. Le thiocarbohydrazide chitosane a été obtenu en quatre étapes (Schéma I.9a) : l'anhydride phtalique est d'abord ajouté au chitosane (DDA = 90 % ; M_w = n.c.) afin de protéger l'amine du chitosane puis l'épichlorhydrine est ajoutée sur les fonctions hydroxyles libres du chitosane par substitution nucléophile. Le O-glycidyl-N-phthaloylé chitosane (ECS) a été ainsi obtenu. De l'hydrazine en fort excès a été ajouté afin d'obtenir le composé déprotégé HECS [105]. Puis le thiocarbohydrazide chitosane (TCHECS) a été obtenu par ajout de thiocarbohydrazide et de formaldéhyde (Schéma I.9b). La formation des produits (HECS et TCHECS) a été montrée par analyse élémentaire. En se basant sur le rapport C/N, le degré de substitution (DS) de HECS est de 69 % et de 23 % pour le TCHECS.

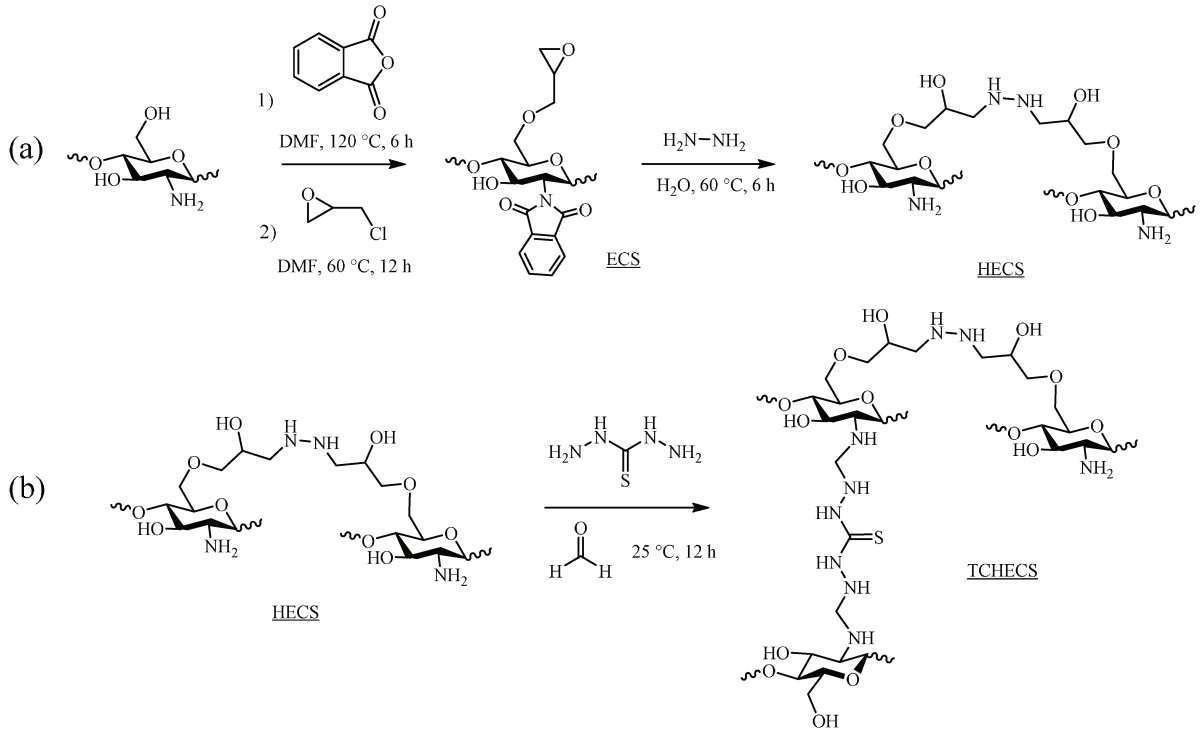


Schéma I.9 : Synthèses: (a) de l'hydrazine O-glycidyl-N-phthaloylé chitosane (HECS) et (b) du thiocarbohydrazide chitosane (TCHECS) [104].

L'efficacité de l'inhibition de la corrosion atteint une valeur de 88 % pour une concentration de 30 mg.L^{-1} en TCHECS sur l'acier inoxydable. La modification apportée au chitosane améliore l'inhibition de la corrosion : une concentration de 30 mg.L^{-1} en chitosane permet une inhibition de la corrosion de l'ordre de 50 % sur de l'acier. En revanche, la modification chimique du chitosane n'apporte rien sur le substrat en cuivre (86 % pour le chitosane, 70 % pour le HECS et 88 % pour le TCHECS).

En utilisant le même substrat métallique en acier inoxydable, dans le même électrolyte d'essai (2 % d'acide acétique) et avec le même chitosane (DDA = 90 % ; M_w = n.c.), les auteurs ont également étudié les capacités d'inhibition de la corrosion de certains dérivés de chitosane modifiés par des thiosemicarbazides (TS) et des thiocarbohydrazides (TC) [106]. La structure chimique des produits modifiés thiosemicarbazide chitosane (TSFCS) et thiocarbohydrazide chitosane (TCFCS) est donnée sur le Figure I.3.

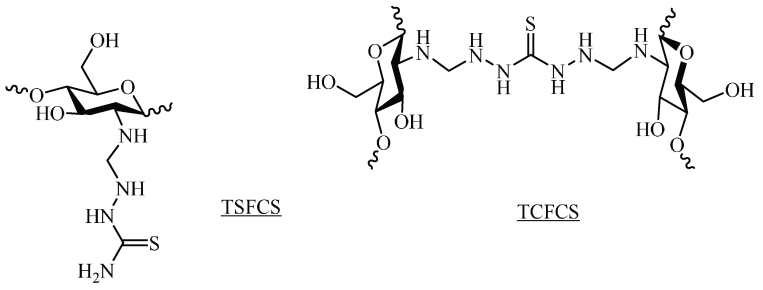


Figure I.3 : Structures chimiques du TSFCS et du TCFCS [106].

Le formaldéhyde a été ajouté dans une solution aqueuse de chitosane pour former une base de Schiff, puis la réaction d'addition des groupements amine du TS ou du TC forme respectivement le TSFCS et le TCFCS. Cependant, le thiocarbohydrazine possède deux groupements amino situés aux deux extrémités qui peuvent réagir séparément avec deux intermédiaires différents des bases de Schiff du chitosane. Ainsi, il est possible de former un composé réticulé et donc insoluble. Aucun taux de greffage n'est mentionné dans ces travaux. Le TSFCS et le TCFCS réduisent la corrosion de 55 % et de 86 % respectivement pour une concentration de 30 mg.L^{-1} contre 50 % pour le chitosane natif.

Chauhan *et al.* ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable par les mêmes inhibiteurs (TSFCS et TCFCS) que dans les travaux de Li *et al.* [106] mais dans un milieu HCl 1 M [107]. La masse molaire du chitosane utilisé est de 190 000 g.mol^{-1} mais le degré d'acétylation n'est pas précisé. Les efficacités inhibitrices du TSFCS et du TCFCS sont

identiques à concentration égale et de l'ordre de 55 à 60 % pour une concentration de 40 $mg.L^{-1}$. A titre de comparaison, pour le TCFCS et pour une concentration de 30 $mg.L^{-1}$ (sous réserve d'avoir les mêmes taux de fonctionnalisation), Li *et al.* ont obtenu une efficacité inhibitrice de l'ordre de 86 % dans une solution d'acide acétique 0,3 M. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'acier est plus sensible à la corrosion en milieu chlorure qu'en milieu acide acétique.

2.2.4 Autres dérivés du chitosane

Certains auteurs se sont intéressés à l'inhibition de la corrosion par le chitosane portant un groupement imine (base de Schiff). Fekry et Mohamed ont rapporté l'inhibition de la corrosion d'un chitosane-crotonaldéhyde (CS-CA) pour un alliage de magnésium AZ91E dans une solution NaCl 0,5 M [108]. Le CS-CA a été synthétisé afin d'améliorer la capacité chélatante du chitosane (DDA = 89 % ; M_w = n.c.) par l'ajout du groupe (–N=CH–). Le CS-CA est obtenu par réaction entre l'amine du chitosane et le crotonaldéhyde pour former une imine (Schéma I.10). Les auteurs ne donnent pas le taux d'amines converties. Une valeur de 85 % d'inhibition a été obtenue pour une concentration de 0,076 mM.

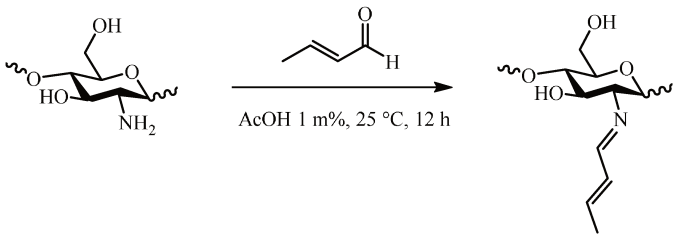


Schéma I.10 : Synthèse du chitosane-crotonaldéhyde [108].

Menaka et Subhashini ont étudié l'inhibition de la corrosion par du chitosane-salicylaldéhyde (CS-AY) d'un acier dans un milieu HCl 1 M [109]. Le CS-AY a été obtenu par la réaction entre l'amine du chitosane (DDA = 75 % ; M_w = n.c.) et le salicylaldéhyde pour former une imine (Schéma I.11). Les auteurs ne précisent pas le taux d'amines converties mais montrent des analyses de spectroscopies infra-rouge et UV afin de confirmer la formation de la liaison C=N.

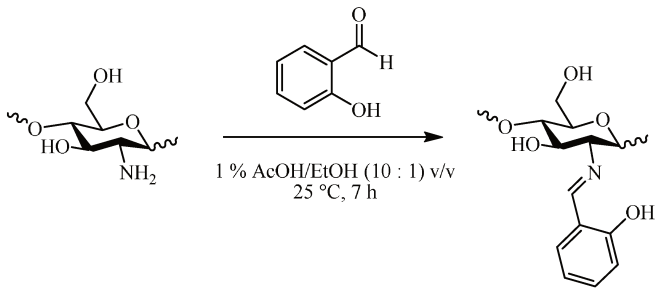


Schéma I.11 : Synthèse du CS-AY [109].

Une valeur de 70 % d'inhibition a été obtenue pour une concentration de 1500 ppm dans la solution HCl 1 M contre seulement 48 % pour une concentration de 100 ppm en CS-AY après 30 min d'exposition. Les groupes –C=N et –OH ont une paire d'électrons isolés et peuvent être adsorbés sur les sites anodiques de la surface métallique par interaction chimique avec les orbitales vides des atomes métalliques. De plus, les électrons π du cycle benzénique peuvent interagir avec la surface en partageant les électrons avec l'atome métallique. Ainsi, le CS-AY inhibe la corrosion par adsorption chimique en formant des liaisons « coordonnées » entre les sites actifs et les orbitales « d » vides du métal.

La modification des molécules de chitosane implique également la synthèse de chitosane portant à la fois des groupements hydrophiles et hydrophobes pour la protection des métaux. Dans des travaux récents, Atta *et al.* ont élaboré des chitosanes amphiphiles à partir d'acide gras et de poly(éthylene glycol) (PEG) pour la protection d'un acier dans un milieu HCl 1 M [110]. Des chitosanes (DD = 90 % ; M_w = 28 000 g.mol^{-1}) amphiphiles ont été synthétisés à partir d'acide oléique (AO) ou linoléique (AL) avec un DS de 45 % et 55 % respectivement. Puis du poly(éthylène glycol)-aldéhyde a été ajouté avec un DS de 20 à 25 %. Le produit final est caractérisé en RMN du proton et ne permet pas de s'assurer d'un réel greffage. Le Schéma I.12 représente la synthèse du chitosane amphiphile.

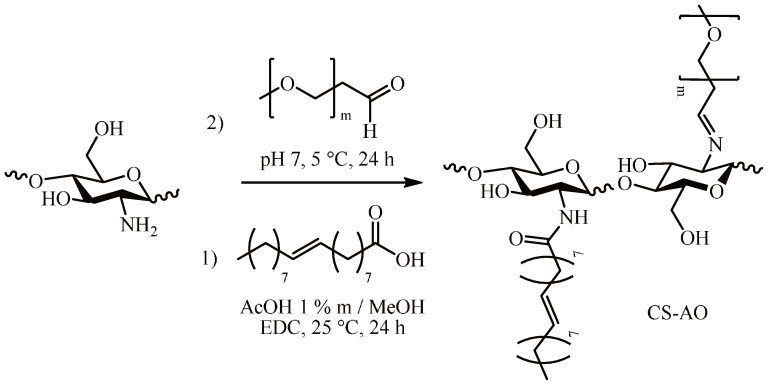


Schéma I.12 : Synthèse du chitosane CS-AO d'après Atta *et al.* [110].

Les particules nanométriques du chitosane amphiphile ont été obtenues à partir du tripolyphosphate de sodium [111]. Les nanoparticules de chitosane ont ensuite été testées en tant qu'inhibiteur de corrosion pour un acier dans un milieu HCl 1 M. Pour les deux systèmes (CS-AO et CS-AL), la vitesse de corrosion est réduite de 97 % et de 93 % pour une concentration de 250 mg.L^{-1}. L'inhibition de la corrosion a été attribuée à la formation d'un film protecteur de chitosane à l'interface métal/solution.

Certains auteurs se sont intéressés à l'influence d'un groupement hydrophobe greffé sur le chitosane sur les propriétés anticorrosives [112]. Alsabagh *et al.* ont synthétisé huit dérivés de chitosane portant différentes fonctions, plus au moins hydrophobe, et les composés ont été testés en tant qu'inhibiteur sur un acier dans une solution acide HCl 1 M. Les composés étudiés sont le carboxy méthyl chitosane (CMCS), le N-méthylbenzène carboxy méthyl chitosane (CMCS-ben), le N-2-chloro-1-méthylbenzène carboxy méthyl chitosane (CMCS-Clben), le N-4-méthoxy-1-méthylbenzène chitosane carboxy méthyl (CMCS-ani), le N-butane chitosane carboxy méthyl (CMCS-but), le N-octane chitosane carboxy méthyl (CMCS-oct), le N-octane chitosane (CS-oct) et le N-méthanethiolbenzamide carboxyl méthyl chitosane (CMCS-thiol). Le Schéma I.13 présente l'ensemble des composés synthétisés ainsi que leurs EI respectives pour une concentration de 250 ppm. Par souci de simplification, l'unité CMCS n'est pas représentée sur le Schéma I.13.

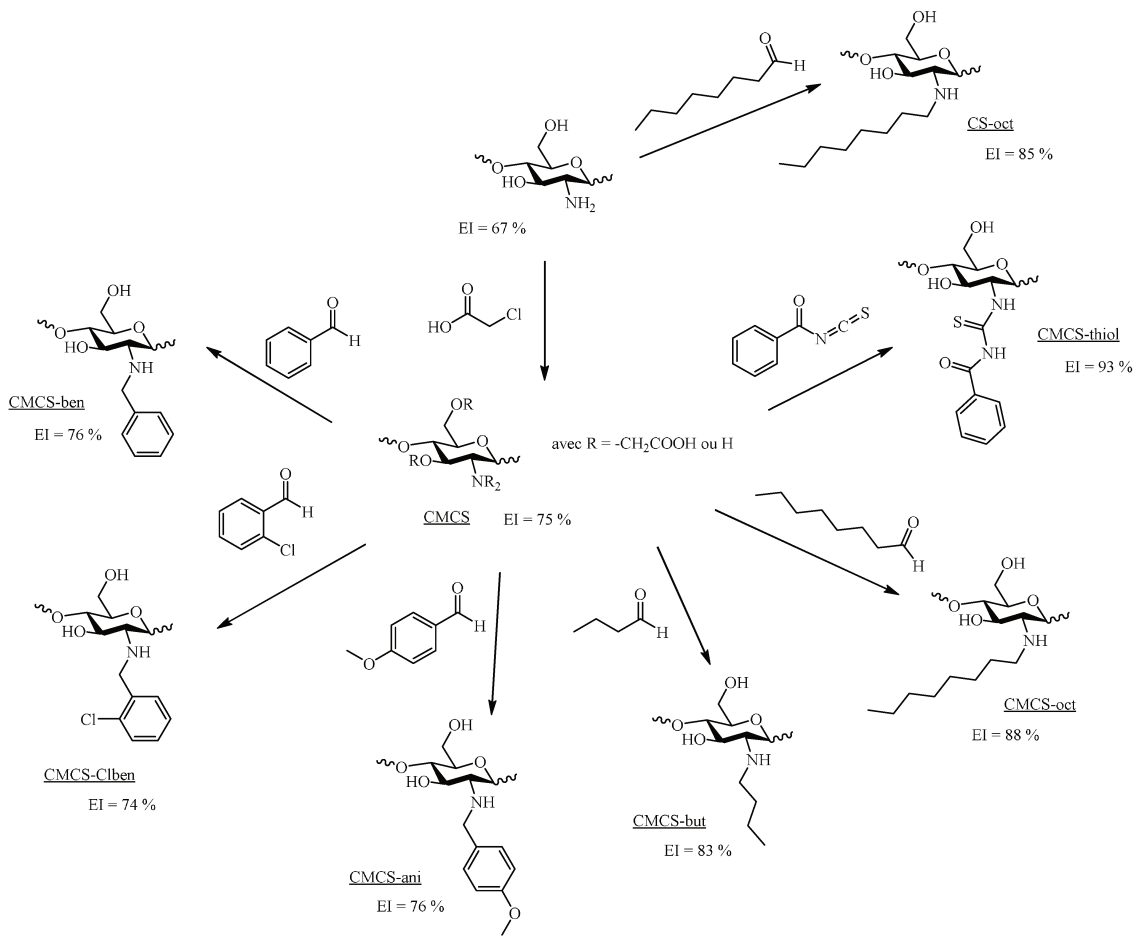


Schéma I.13 : Ensemble des molécules synthétisées et leur efficacité inhibitrice [112].

L'efficacité inhibitrice, calculée à partir des courbes de polarisation, se situe entre 67 % et 93 % à 250 mg.mL^{-1} à 25 °C dans une solution HCl à 1 M. Le taux de greffage manquant pour chaque composé et l'absence complète de caractérisation rendent difficile, voire impossible, la comparaison réelle entre les différents composés.

Wang *et al.* ont préparé un hydrogel inhibiteur à partir de chitosane (DDA = 95 % ; M_w = n.c.) contenant du benzotriazole (BTA) pour l'inhibition du cuivre à différents pH [113]. Les hydrogels de chitosane ont été obtenus par réticulation des amines du chitosane avec le glutaraldéhyde. Les auteurs ont montré qu'à pH acide, le BTA est facilement relargué grâce au gonflement de l'hydrogel dû aux amines non réticulées. Au contraire, à pH basique, le BTA est difficilement relargué dans la solution. Les auteurs montrent que l'hydrogel de chitosane contenant du BTA apporte une meilleure protection dans le temps que du BTA seul.

Il a été décrit que le chitosane à l'état natif possède des propriétés d'inhibition de la corrosion sur des substrats en cuivre et en acier au carbone en milieu chlorure. Il s'agit d'un inhibiteur mixte qui s'adsorbe à la surface du métal soit par chimisorption soit par physisorption. La formation d'un complexe entre les produits de corrosion et le chitosane est aussi un mécanisme d'inhibition proposé. La température a, dans la plupart des cas, un effet négatif sur l'EI accélérant la corrosion, alors qu'une augmentation de la concentration en chitosane aura pour effet d'augmenter l'EI. Si les auteurs concluent parfois à la présence d'un film de chitosane à la surface du métal, celui-ci n'est pas visible en SIE. Plusieurs auteurs ont travaillé sur la modification chimique du chitosane pour greffer des fonctions riches en électrons (porteur d'oxygène, d'azote ou de soufre) afin d'améliorer ses propriétés inhibitrices mais la modification chimique des chitosanes ne change pas son mécanisme d'action. La température et la concentration influent de la même manière sur les chitosanes natifs et sur les chitosanes modifiés chimiquement. Il est difficile de conclure si l'ajout de nouvelles fonctions favorise un mécanisme par rapport à un autre ou améliore l'EI par rapport au chitosane natif. Le manque de caractérisations chimiques des dérivés du chitosane (DS inconnu et structure inconnue), l'absence de comparaison avec le chitosane natif et l'utilisation de différents subtrats exposés à différentes solutions corrosives ne permet pas d'effectuer un comparatif pertinant d'efficacité des différents groupements ajoutés sur le chitosane.

3. Revêtements à base de chitosane pour la protection des métaux

Dans certaines applications, l'utilisation d'agent inhibiteur de corrosion n'est pas envisageable du fait du cahier des charges imposé. Les revêtements pour protéger les substrats métalliques contre la corrosion sont couramment utilisés. Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord, trois différentes approches afin d'obtenir des revêtements de chitosane sur des substrats métalliques. Puis, nous verrons dans cette partie comment les revêtements à base de chitosane agissent sur les 3 critères clés de la protection contre la corrosion (inhibition, barrière et adhésion) de différents substrats métalliques.

3.1 Techniques d'élaboration de revêtements à partir de chitosane

Il existe de nombreuses méthodes d'élaboration de revêtements : physique, chimique, électrochimique… mais seulement trois seront abordées dans cette partie car elles ont été appliquées spécifiquement au chitosane.

3.1.1 Enduction

L'enduction est une méthode de dépôts qui consiste à appliquer une couche de matière (laque, peinture, huile, etc.) sur un substrat (papier, textile, film plastique, métal). Généralement, l'enduction est suivie d'une étape de séchage. On distingue l'enduction par trempage (dip-coating) [114,115], par rotation (spin-coating) [116,117] ou par spray (spay-coating) [118]. La Figure I.4 montre schématiquement le principe de ces trois techniques.

Les revêtements de chitosanes modifié ou non modifié pour la protection des métaux contre la corrosion sont généralement obtenus par dip-coating [119–125] et plus rarement par spin-coating [126]. Afin d'augmenter l'épaisseur déposée, plusieurs trempages successifs sont réalisés dans la même solution contenant les chitosanes solubilisés. La réalisation de revêtement par dip-coating n'est pas simple. En effet, le chitosane est soluble uniquement en milieu acide (pH = 4 – 5) et il est difficilement possible de le concentrer à plus de 5 % massique en solution tout en gardant une viscosité acceptable pour le procédé de dip-coating. Ainsi, les métaux à revêtir sont exposés à une solution acide qui peut générer une corrosion prématurée lors du trempage. Dans la plupart des travaux de la littérature, les auteurs ne détaillent pas précisément les paramètres de dépôt qu'ils ont utilisés (concentration, vitesse de retrait et pH ne sont souvent pas mentionnés).

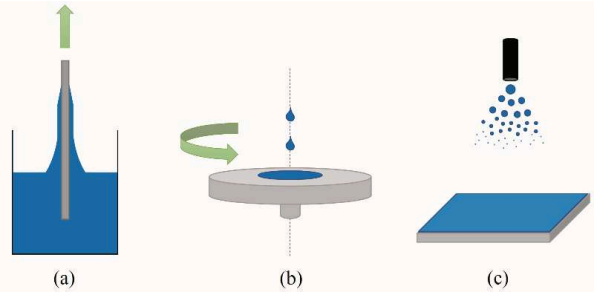


Figure I.4 : Schémas des principes d'élaboration de revêtements par enduction : (a) trempage, (b) rotation et (c) spray.

3.1.2 Electrodéposition

L'électrodéposition est utilisée pour recouvrir un métal soit par un autre métal [127], soit par des polymères chargés [128,129]. En effet, certains polymères possèdent des charges ioniques en solution aqueuse dues à la protonation ou déprotonation de certaines fonctions chimiques, permettant ainsi leur électrodéposition. Il a été montré qu'il était possible de déposer électrochimiquement sur une surface métallique des polymères bio-sourcés comme l'alginate [130–132] ou le chitosane [133–139].

Le principal mécanisme de dépôt du chitosane par électrodéposition se fait par une différence de solubilité du chitosane sur une certaine gamme de pH [134]. La Figure I.5 présente le mécanisme d'élaboration d'un film de chitosane par électrodéposition. Lors de l'électrodéposition, le courant imposé entre les deux électrodes provoque une accumulation des électrons à la cathode. Le chitosane est attiré à la surface par intéraction ionique avec les fonctions amine protonées (a). De plus, des ions hydroxyles OH^- et du dihydrogène (H_2) sont générés à la surface de la cathode par réduction de l'eau provoquant ainsi une augmentation du pH local. Or, le chitosane n'est soluble que dans une solution légèrement acide (pH = 5) de part la protonation de l'amine. A la surface de l'électrode, le milieu n'est plus favorable à l'obtention d'un chitosane soluble de part une concentration importante de OH^- et donc d'un pH trop élevé, le chitosane précipite alors et forme un hydrogel par interactions hydrogène et hydrophobe entre ses chaînes (b). Un film plus au moins épais peut être obtenu après séchage et évaporation du solvant.

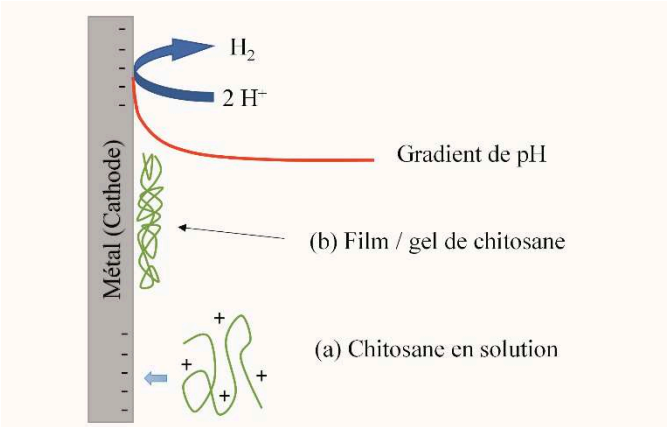


Figure I.5 : Mécanisme d'élaboration d'un film de chitosane par électrodéposition. (a) Approche du chitosane par intéraction ionique avec la surface, (b) précipitation et formation d'un film [137].

Des revêtements de chitosane sur de l'acier inoxydable [135,136,138], de l'acier au carbone [133] ou encore sur du titane [139] ont ainsi été obtenus. L'électrodépostion permet aussi de combiner le chitosane avec des minéraux comme le phosphate de calcium afin d'obtenir des revêtements composites [140–144].

Cependant, lors de l'électrodéposition du chitosane une quantité importante de dihydrogène est produite par la réduction de l'eau pouvant provoquer la formation de bulle dans le film de chitosane. Pour cela, certains auteurs ont utilisé des mélanges eau – alcool afin de diminuer la quantité de gaz libérée. Les mélanges eau – éthanol ont été plus largement utilisés [141,142,145,146] mais l'utilisation de mélanges eau – méthanol ou encore eau – isopropanol ont été aussi testés [147].

3.1.3 Layer-by-Layer

Une nouvelle approche pour l'élaboration des revêtements à base de chitosane a été envisagée afin d'augmenter ses propriétés barrière. La technique du Layer-by-Layer (LbL) est une technique qui consiste à déposer alternativement des polymères de charges opposées après une étape de lavage entre chaque couche [148,149]. L'intérêt de ce type de revêtement est de construire une barrière physique avec de fortes interactions entre chaque couche pour éviter la pénétration d'espèces agressives dans le revêtement. En multipliant le nombre de bicouches (une couche de polycation et une couche de polyanion), l'épaisseur du revêtement peut être progressivement augmentée, la structuration de la couche peut être améliorée en assurant une bonne intéraction entre chaque couche et la longueur des chemins de diffusion des espèces agressives est augmentée (présence d'interface et de tortuosités). L'interaction la plus courante entre chaque couche de polymère est assurée par l'attraction électrostatique [150]. En effet, l'adsorption alternative des polyélectrolytes de charges opposées permet l'accumulation de revêtements structurés stratifiés ou fortement interpénétrés [151]. La Figure I.6 schématise le principe de la technique du procédé LbL.

L'approche LbL représente une alternative innovante et intéressante pour l'élaboration de revêtements pour la protection des métaux contre la corrosion : intégration facile de polymères fonctionnels, traitement dans des conditions ambiantes (température ambiante et pression atmosphérique) et caractéristiques écologiques (le solvant est principalement de l'eau, les concentrations des solutions/dispersions sont inférieures à 1 % m).

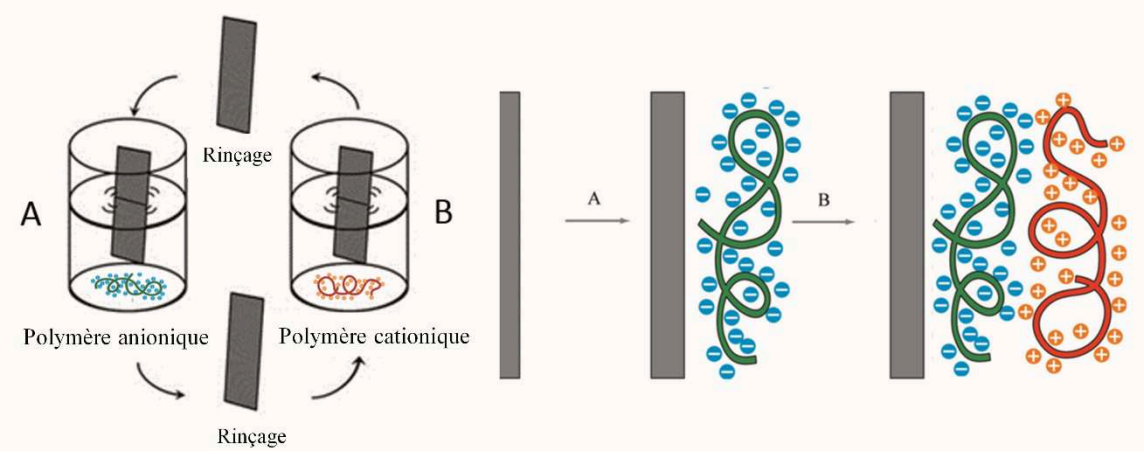


Figure I.6 : Principe du procédé Layer-by-Layer pour élaborer un revêtement.

Certains auteurs ont élaboré des revêtements LbL à l'aide de polyélectrolyte pétro-sourcé pour la protection contre la corrosion de l'aluminium [152], du magnésium [153–155] et de l'acier [156]. Cependant, d'autres auteurs ont remplacé au moins un polyélectrolyte pétro-sourcé par un composé bio-sourcé tel que : la gentamicine [157,158] et le chitosane [159,160]. De plus, certains auteurs ont développé un système entièrement bio-sourcé pour la protection de l'alliage de magnésium pour des applications médicales. Cui *et al.* ont combiné du chitosane (polycation) avec de l'acide poly-L-glutamique (polyanion) [161] tandis que Kunjukunju *et al.* ont utilisé de l'alginate (polyanion) et de la poly-L-Lysine (polycation) [162] pour élaborer le revêtement LbL. L'alginate est un polyanion bio-sourcé qui est très souvent couplé du chitosane pour construire un revêtement LbL. L'alginate est un polysaccharide linéaire formé de deux monomères dans des proportions différentes liés en β-(1-4) : mannuronate et guluronate [163]. Le système alginate-chitosane a déjà été utilisé pour diverses applications : fabrication de membranes [164], domaine biomédical [165] et administration de médicaments [166]. Lawrie *et al.* ont étudié l'interaction entre l'alginate et le chitosane en utilisant différentes techniques telles que la spectroscopie IR et la spectroscopie de photoélectrons X [167]. A notre connaissance, un seul groupe de recherche a utilisé du chitosane et de l'alginate combiné avec un « mechano-growth factor » (MGF) pour élaborer un revêtement par LbL pour la protection du magnésium (implant pour corps biologique) [165]. Dans cette étude, l'association entre l'alginate, le chitosan et le MGF sur un alliage de magnésium a pu être mi en évidence par FTIR et MEB avec une épaisseur de 18 µm après 40 bicouches. La protection contre la corrosion a été étudié uniquement par le suivi de l'évolution de la masse avant et après exposition à une solution de PBS. La réduction contre la corrosion est cependant très limitée (10 - 20 %).

On note également l'utilisation d'un polymère utilisé pour activer la croissance des revêtements LbL : le polyéthylènimine (PEI, si de type branché BPEI). Il a été utilisé comme précouche pour faciliter l'accroche des molécules de polycations et de polyanions lors des premières bicouches [153–155,158,159,161,162]. L'influence de cette pré-couche sur la protection contre la corrosion du substrat métallique n'est mentionnée dans aucun des travaux cités.

L'enduction (surtout par dip-coating), l'électrodéposition et l'approche LbL sont des techniques qui ont été utilisées pour obtenir des revêtements de chitosane sur des substrats métalliques. L'approche par dip-coating est une méthode simple et rapide. Cependant, le contrôle de l'épaisseur du revêtement est difficile à maitriser à cause des propriétés du chitosane en solution (viscosité importante pour des concentrations relativement faibles en polymère). De plus, une solution acide est nécessaire pour solubiliser le chitosane natif et peut engendrer une corrosion prématurée du substrat métallique. Contrairement au procédé par enduction, l'électrodéposition permet de déposer un revêtement sur des surfaces non planes. De plus le courant imposé au substrat évite toute corrosion lors du dépôt. Cependant, le dégagement de dihydrogène lors du processus de dépôt peut engendrer la formation de bulles au sein du revêtement et ainsi apporter des hétérogénéités dans le revêtement qui nuiront à une bonne protection contre la corrosion. De plus, la formation d'un film de chitosane réside par une différence de solubilité du chitosane natif à pH acide et à pH basique. L'utilisation d'un chitosane fonctionnalisé et soluble à pH basique n'est donc pas envisageable pour cette technique. La technique d'élaboration par LbL présente bien des avantages pour l'utilisation de conditions d'élaborations douces. Cette approche permet d'obtenir une véritable structuration du revêtement avec une meilleure cohésion entre chaque couche. Cependant, cette technique peut être longue et répétitive afin d'obtenir des revêtements suffisament épais.

3.2 Les propriétés d'adhésion

Dans les parties 2.1 et 2.2, il a été montré que le chitosane et ses dérivés pouvaient améliorer les propriétés d'inhibition de la corrosion en solution. Cependant, l'adhésion d'un revêtement sur le substrat métallique est un facteur tout aussi important pour obtenir une efficacité importante de protection contre la corrosion. Dans la littérature, c'est uniquement

une pré-couche entre le métal et le revêtement de chitosane ou chitosane modifié qui est ajoutée pour jouer ce rôle d'adhésion du film et de compatibilité entre le chitosane et le métal. Des pré-couches de dopamine [168], d'acide 11-mercaptoundécanoïque (MUA) [119] et d'aryldiazonium [169] ont été utilisées afin d'améliorer l'adhésion globale du revêtement.

Bao *et al.* ont utilisé une pré-couche de MUA sur un substrat en cuivre afin d'améliorer l'adhésion d'une couche de chitosane (DDA = 91 % ; M_w = 2 100 000 g.mol^{-1}) pour la protection contre la corrosion dans un milieu NaCl 0,6 M [119]. L'adhésion du MUA sur la plaque en cuivre est principalement due à la fonction thiol. L'adhésion entre la pré-couche et le revêtement de chitosane est assurée par les liaisons ioniques de la fonction carboxylique du MUA et des amines protonées du chitosane. La Figure I.7 schématise l'élaboration des revêtements de chitosane à partir d'une pré-couche de MUA.

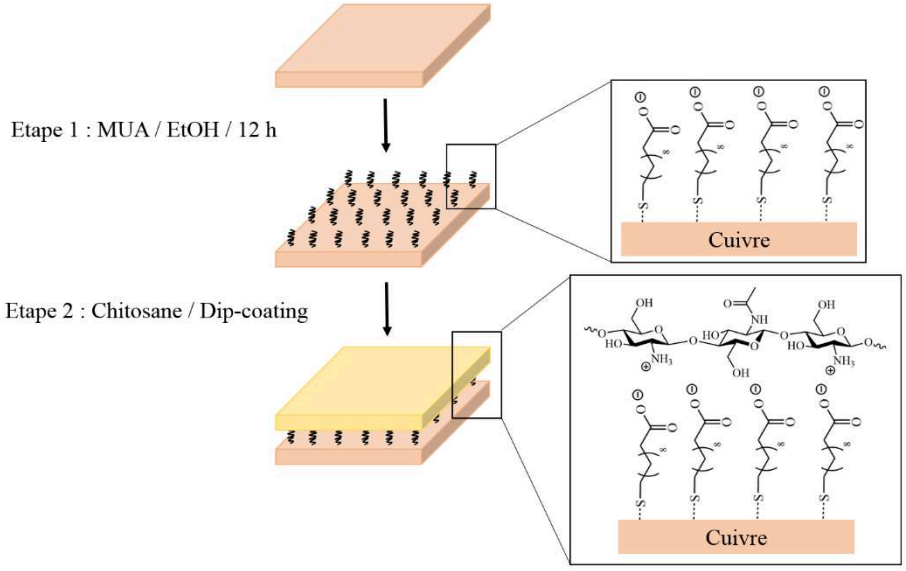


Figure I.7 : Elaboration des revêtements de chitosane à partir d'une pré-couche de MUA [119].

La protection augmente lors de l'association du MUA avec le chitosane par rapport à la pré-couche de MUA seule : 91 % contre 82 %, respectivement. Cependant, les auteurs ne comparent pas l'influence de cette pré-couche par rapport à un système contenant une couche de chitosane seule sur le substrat métallique. Ainsi, il est difficile de conclure quant à l'amélioration de l'efficacité de la corrosion qui pourrait simplement provenir d'une addition supplémentaire d'une couche de chitosane.

Huang *et al.* se sont intéressés à l'influence d'une pré-couche de dopamine (DOPA) sur un support en magnésium afin d'améliorer l'adhésion du revêtement de CMCS (DDA = n.c. ; M_w = n.c.) [168]. Une couche d'oxyde MgO est préalablement formée à la surface du magnésium afin d'éviter une corrosion prématurée du support. La pré-couche de dopamine est déposée en introduisant le substrat de magnésium dans une solution d'éthanol contenant de la dopamine pendant 24 h. L'adhésion de la dopamine au substrat métallique est assurée par le groupement catéchol [170,171]. Le CMCS a été ensuite greffé sur la pré-couche de dopamine par amidification entre la fonction carboxylique du polymère et l'amine primaire de la dopamine. La réaction a été catalysée par l'ajout de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC). Le greffage du CMCS a été vérifié par XPS. La Figure I.8 schématise l'élaboration des revêtements de chitosane à partir d'une pré-couche de dopamine.

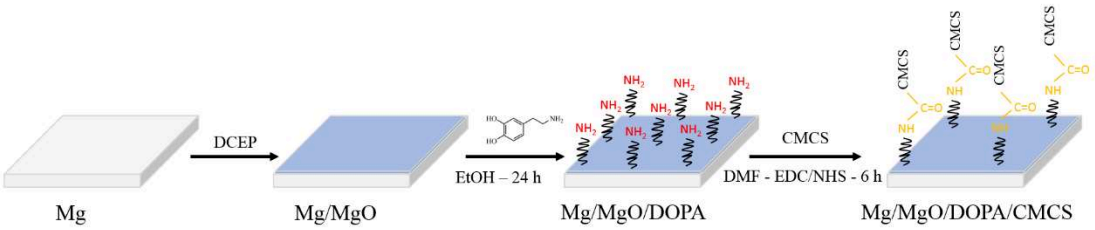


Figure I.8 : Elaboration des revêtements de chitosane à partir d'une pré-couche de dopamine **[168]**.

Les auteurs ont ensuite analysé les propriétés anticorrosives des différents systèmes : MgO, MgO/DOPA et MgO/DOPA/CMCS. Les résultats électrochimiques ont montré peu de différence entre les trois systèmes avec une efficacité d'inhibition autour de 80 – 90 %. Les auteurs n'ont pas regardé l'influence de la pré-couche par rapport à un système avec un revêtement de CMCS seul. Il est donc difficile de conclure quant au rôle de la pré-couche sur l'adhésion globale du revêtement de chitosane.

Le *et al.* se sont intéressés à l'utilisation d'une pré-couche de polyaminophényle sur un acier inoxydable pour améliorer les propriétés protectrices d'un revêtement de chitosane (DDA = 70 - 80 % ; M_w = 190 000 - 300 000 g.mol^{-1}) dans une solution de H_2SO_4 0,01 M [169]. Initialement, une couche d'environ 10 nm de polyaminophényle a été greffée à la surface de l'acier inoxydable à partir d'une solution de p-phényldiamine. Puis, les groupements greffés ont été convertis en groupements aryldiazonium par trempage dans une solution acide de nitrite de sodium et enfin le chitosane a été greffé spontanément à la surface

de la pré-couche par simple trempage dans cette solution (Figure I.9). L'XPS ne permet pas de s'assurer du greffage de la pré-couche de p-phényldiamine sur la surface de l'acier inoxydable et du greffage du chitosane sur la pré-couche mais seulement de la présence d'espèces organiques sur le substrat. L'auteur ne donne aucune information sur l'épaisseur final du revêtement ainsi formé.

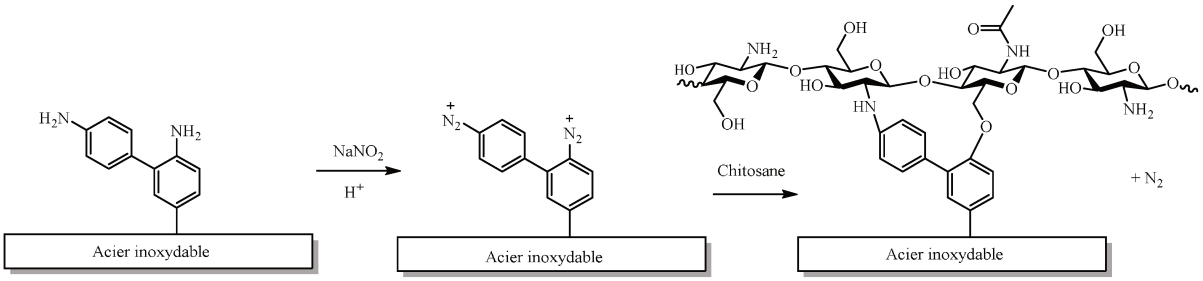


Figure I.9 : Elaboration des revêtements de chitosane à partir d'une pré-couche de p-phényldiamine [169].

Les revêtements apportent une bonne résistance à la corrosion en milieu H_2SO_4 0,01 M. La résistance de transfert de charge déterminée grâce à la SIE, augmente significativement en présence du revêtement (240 kΩ pour le revêtement contre 1 kΩ pour le substrat seul) et donc réduit la vitesse de corrosion de 99,6 %. La pré-couche de p-phényldiamine apporte une bonne protection (EI = 96,3 %) de la surface en augmentant la résistance de transfert de charge (27 kΩ). La protection du substrat métallique a été attribuée à la formation d'un film adhérent à la surface, bloquant ainsi les sites potentiels de corrosion.

Dans ces quelques travaux traitant des aspects d'adhésion des revetements de chitosane sur subtrats métalliques, seul l'ajout d'une pré-couche a permis d'améliorer ces propriétés. Il n'y a aucun exemple de chitosane natif ou modifié qui amènent directement ces propriétés d'adhésion primordiales à un bon revêtement anticorrosion.

3.3 Les propriétés barrière

Pour les propriétés barrière et de surface, plusieurs auteurs ont mis en évidence l'efficacité du chitosane modifié avant ou après dépôt sur le substrat métallique. Deux approches possibles ont été proposées : l'hydrophobisation et la réticulation. Les chaînes fluorées ou les chaînes aliphatiques apporteraient des propriétés hydrophobes à la matrice de chitosane. De

même, la réticulation du chitosane permettrait de réduire l'espace entre les chaînes du polymère et limiterait des éventuels chemins de diffusion des espèces ioniques et agressives vers le substrat métallique.

3.3.1 Hydrophobisation du revêtement

Le chitosane possède une grande hygroscopie, majoritairement due à la fonction amine libre. Afin de protéger les substrats métalliques de la corrosion, l'hydrophobisation des revêtements de chitosane peut être une solution envisagée pour limiter la pénétration de l'eau et pallier à son hydrophilie.

3.3.1.1 Greffage de chaînes grasses

Fayyad *et al.* [172] ont amélioré les propriétés barrière de films de chitosane en augmentant l'hydrophobicité de la surface par l'ajout de longues chaînes hydrocarbonées sur un film de chitosane déjà formé pour la protection d'un acier dans une solution de NaCl (0,6 M). Dans cette étude, des films de chitosane ont été fonctionnalisés avec un acide gras : l'acide oléique. Le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) est utilisé afin d'accélérer et favoriser la réaction d'amidification. Des films de chitosane fonctionnalisés en surface par l'acide oléique sont ainsi obtenus (Figure I.10).

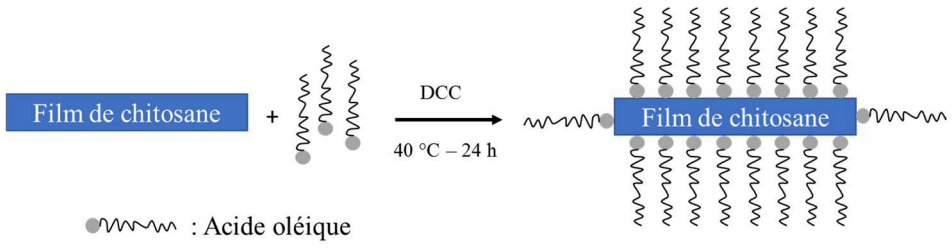


Figure I.10 : Elaboration d'un film hydrophobe de chitosane par fonctionnalisation de l'acide oléique [172].

Les auteurs ne mettent pas en évidence l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique des amides ($\nu_{C=O}$ entre 1690 – 1630 cm^{-1} en IR) permettant de s'assurer d'une fonctionnalisation des amines du chitosane en amides. Le mode opératoire proposé par Fayyad *et al.* pour élaborer les films hydrophobes à base de chitosane n'est pas détaillé et laisse beaucoup d'interrogation quant à sa faisabilité. Néanmois, une épaisseur de 4 µm sur

des plaques en acier a été obtenue. Les résultats de mesures d'angle de contact ont cependant montré une amélioration de l'hydrophobicité des films de chitosane avec l'acide oléique (88 ° pour un film de chitosane natif et 136 ° pour un film de chitosane porteur d'acide oléique). Un angle de contact proche de 90 ° pour un film de chitosane est aussi étonnant sachant que le chitosane est reconnu pour sa grande hydrophilie [8]. Les revêtements ont été testés par SIE afin d'évaluer leurs performances en anticorrosion. Le module de l'impédance a été augmenté d'un facteur 100 pour un film fonctionnalisé par rapport au film de chitosane natif. Cette amélioration a été attribuée aux longues chaînes carbonées qui limitent la pénétration de l'eau et des espèces agressives dans le revêtement. Cependant, la densité de courant de corrosion et l'évolution de l'impédance au cours du temps indiquent que la protection apportée par le film de chitosane fonctionnalisé avec l'acide oléique n'est que temporaire. La densité de courant est relativement élevée pour le film hydrophobe par rapport au film de chitosane natif après 48 h d'immersion dans la solution corrosive (NaCl 0,6 M).

3.3.1.2 Greffage de chaînes fluorées

Carneiro *et al.* [120] ont greffé l'éther de glycidyl 2,2,3,3-tétrafluoropropyle (GTFE) sur le chitosane afin d'augmenter son hydrophobicité (Schéma I.14). Les auteurs indiquent un taux de greffage de 30 % par réaction époxy-amine. Cependant l'analyse en RMN ^{1}H ne permet pas de s'assurer du greffage de cette molécule sur le chitosane. En effet, le spectre RMN ^{1}H ne donne pas suffisamment d'informations sur le greffage de la fonction fluorée sur le chitosane ou bien sur l'ouverture éventuelle de l'époxyde durant la réaction en milieu acide. Une légère diminution de l'intensité de la bande correspondant à l'amine I et une « modeste » augmentation de la bande amine II résultant de la réaction d'alkylation du groupement amine a été mentionnée sur le spectre IR. Le doute peut être permis quant au greffage de la fonction fluorée étant donné l'utilisation d'un chitosane de très haute masse molaire (≈ 500 000 $g.mol^{-1}$), difficile à manipuler et à fonctionnaliser.

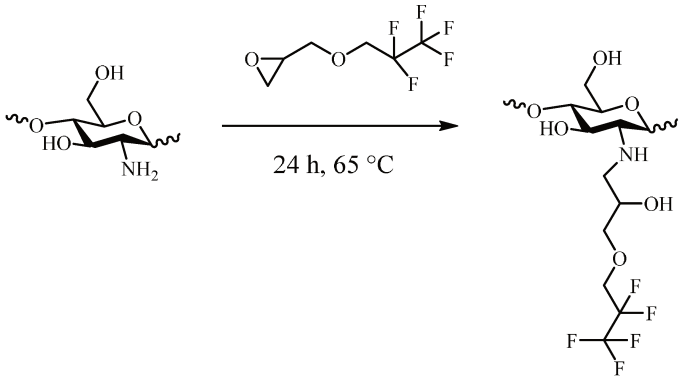


Schéma I.14 : Synthèse du GTFE-chitosane [120].

Carneiro *et al.* ont ensuite élaboré des films de chitosane par dip-coating sur des plaques en alliage d'aluminium 2024. Les auteurs ne donnent pas beaucoup d'informations sur les paramètres de dépôt. Seuls la vitesse de retrait des plaques et le nombre de trempages dans les solutions de chitosane sont mentionnés (9 $cm.min^{-1}$ et 10 trempages). Cependant, on peut s'interroger sur l'adhésion des différentes couches entre elles lors des trempages successifs. Aucune épaisseur du film n'est donnée, ce qui est pourtant un paramètre important pour la protection contre la corrosion. Les auteurs ont montré par SIE que le film de chitosane fluoré n'apporte pas de protection supplémentaire par rapport à un film de chitosane natif après 25 min d'exposition à une solution NaCl 0,05 M. Les auteurs ont conclu que la chaîne polymère du chitosane a de fortes interactions avec l'eau et crée des chemins de diffusion de l'électrolyte jusqu'au métal ne permettant aucune protection contre la corrosion malgré la présence de fonctions hydrophobes. Cependant, après une exposition d'une semaine à la solution corrosive, un film de chitosane fluoré semble apporter une meilleure protection qu'un film de chitosane natif (respectivement $|Z| = 7500\ \Omega.cm^2$ contre $|Z| = 2500\ \Omega.cm^2$). Ce phénomène a été expliqué par la haute hydrophobicité du chitosane. On peut mentionner que les auteurs n'ont pas caractérisé des plaques en alliage d'aluminium sans revêtement afin de montrer l'apport d'un film de chitosane pour la protection contre la corrosion.

3.3.2 Réticulation du chitosane

La réticulation du chitosane permet de réduire l'espace entre les chaînes du polymère et de limiter des éventuels chemins de diffusion des espèces agressives. De plus après réticulation, le chitosane devient insoluble dans l'eau, ce qui est un avantage pour la protection du métal contre la corrosion. Luckachan *et al.* [123], Ahmed *et al.* [133], Pozzo *et al.* [121] et Lundvall *et al.* [124] ont proposé de réticuler le chitosane afin d'améliorer les propriétés barrière du

revêtement et ainsi limiter la pénétration de l'eau et/ou des espèces agressives dans le revêtement.

Le glutaraldéhyde a été utilisé par Luckachan et Mittal ainsi que par Ahmed *et al.* afin de créer des nœuds de réticulation plutôt courts entre les chaînes polymères du chitosane. Des imines sont alors formées par condensation du dialdéhyde et l'amine libre du chitosane. La réticulation du revêtement se fait lors de l'étape de séchage du revêtement par l'élimination de l'eau favorisant la formation des imines [173,174].

Dans le cas des travaux d'Ahmed *et al.* [133], les revêtements de chitosane (DDA = 85 % ; M_w = n.c.) ont été déposés sur des substrats d'acier par électrodéposition puis la surface a été réticulée par du glutaraldéhyde. Les revêtements, testés en anticorrosion dans un milieu acide de H_2SO_4 0,5 M, apportent une inhibition de 98 % de la corrosion par rapport à l'acier nu. La valeur de l'impédance est multipliée par 10 pour un revêtement de chitosane réticulé par rapport à l'acier seul après 48 h d'exposition (180 $\Omega.cm^2$ contre 18 $\Omega.cm^2$). Avec ou sans revêtement, les valeurs obtenues en impédance électrochimique sont relativement faibles.

Luckachan et Mittal ont travaillé sur la protection d'un acier au carbone par un revêtement composite à base de chitosane (DDA = 90 % ; M_w = 180 000 $g.mol^{-1}$) et de poly(butyral vinylique) (PVB) en milieu NaCl 0,3 M [123]. Le PVB utilisé est constitué de 80 % de fonctions vinyl butyral, de 19 à 20 % de vinyl hydroxyle et du vinyl acétate résiduel.

Le revêtement composite a été élaboré par dip-coating sur acier en alternant PVB-chitosane-PVB (5 % m). Le PVB a été utilisé pour ses propriétés d'adhésion et son hydrophobicité. De plus, l'utilisation d'une précouche permet d'isoler le métal de la solution acide contenant le chitosane à déposer. Selon les auteurs, un revêtement d'une épaisseur de 12 µm a été déposé sur la plaque en acier contre seulement 3 µm pour une couche de chitosane seule ou une couche de PVB seule. Un schéma du composite est proposé à la Figure I.11.

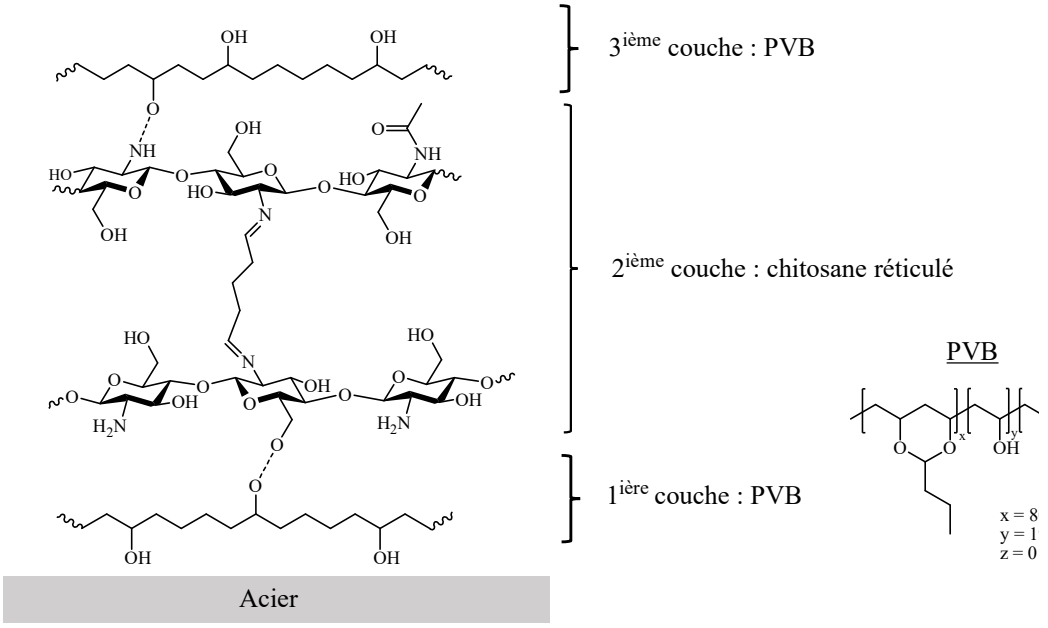


Figure I.11 : Schéma du revêtement composite constitué de deux couches de PVB et d'une couche de chitosane [123].

Les auteurs n'expliquent pas de manière convaincante l'interaction entre le PVB et le chitosane à l'aide de la spectroscopie infra-rouge. Eventuellement, seule l'amine pourrait réagir avec les fonctions vinyl butyral et ainsi ouvrir le cycle à 6 du PVB.

Les auteurs ont démontré que l'ajout de 1 % molaire de glutaraldéhyde avec le chitosane permettait d'améliorer significativement la réponse en impédance électrochimique ($|Z| = 8.10^4$ $\Omega.cm^2$ sans réticulation à $|Z| = 3.10^7$ $\Omega.cm^2$ avec 1 % de glutaraldéhyde après 2 h d'immersion dans une solution corrosive). Cependant, une réticulation trop importante diminue significativement la réponse du module ($|Z| = 1.10^6$ $\Omega.cm^2$ avec 10 % de glutaraldéhyde). Ces changements ont été expliqués comme suit : pour un taux de réticulation faible, les chaînes polymères ne forment pas de chemin de diffusion pour l'eau. En revanche, lorsque le taux de réticulation est plus élevé, les chaînes vont s'assembler de façon à former un assemblage symétrique pouvant créer des passages pour la diffusion de l'eau dans le revêtement.

Pozzo *et al.* ont utilisé un autre agent de réticulation que le glutaraldéhyde : la génépine [121]. Les revêtements de chitosane (DDA = 75 – 85 % ; M_w = 160 000 $g.mol^{-1}$) réticulés avec de la génépine ont été déposés sur des plaques en alliage de magnésium AZ31 et leurs propriétés anticorrosion ont été étudiées dans un milieu NaCl 0,5 M. Afin d'éviter une corrosion prématurée du substrat, de l'oxyde de magnésium est formé à la surface grâce à une solution basique. Le revêtement de chitosane réticulé avec la génépine est élaboré par dip-

coating dans des solutions contenant différents pourcentages d'agent de réticulation (0 ; 0,1 ; 0,3 et 0,6 % molaire). Des concentrations plus élevées en génépine provoquent une sur-réticulation et des craquelures des films. L'épaisseur des revêtements est de l'ordre de 3 – 4 µm. Le Schéma I.15 présente la réticulation du chitosane avec la génépine.

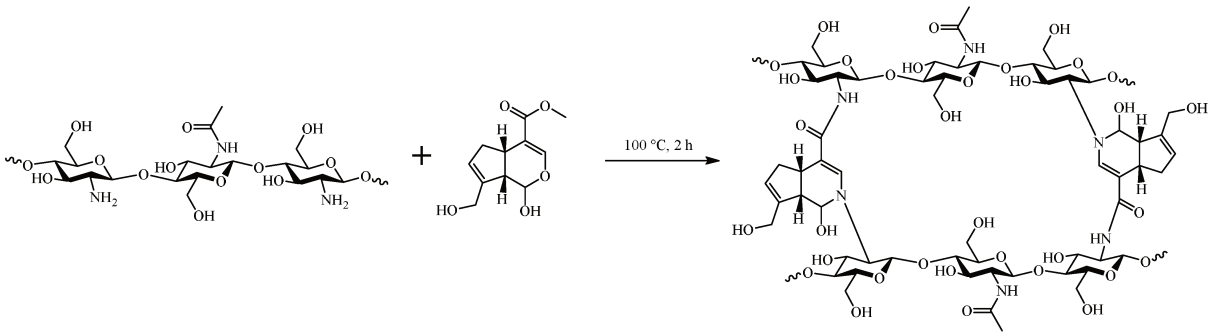


Schéma I.15 : Réticulation du chitosane avec la génépine [121].

L'analyse des courbes de polarisation permet de montrer que la corrosion est réduite de 98 % pour un revêtement de chitosane réticulé avec 0,6 % mol de génépine après 30 min d'immersion dans une solution de NaCl 0,6 M. Par comparaison, un revêtement de chitosane seul réduit la corrosion de 50 % par rapport à une plaque de Mg nue. Les mesures d'impédance électrochimique montrent une différence importante entre les différents systèmes. Après un jour d'exposition à la solution de NaCl 0,6 M, l'ajout de très faibles taux de génépine (0 ; 0,1 ; 0,3 % mol) n'a pas amélioré la résistance à la corrosion ($|Z| = 2{,}5.10^4$ $\Omega.cm^2$) mais un taux de 0,6 % mol de génépine permet une augmentation de l'impédance ($|Z| = 1{,}2.10^5$ $\Omega.cm^2$). La différence devient plus importante au cours du temps, après 17 jours d'immersion, l'impédance |Z| pour le système le plus réticulé est de $2{,}5.10^6$ $\Omega.cm^2$ contre $2{,}5.10^3$ $\Omega.cm^2$ pour le système le moins réticulé. Les performances supérieures des revêtements réticulés sont liées à un degré de gonflement plus faible, comme le montrent les essais de gonflement effectués sur des films seuls.

Lundvall *et al.* ont proposé de former un réseau par complexation entre du chitosane (DDA = 85 % ; M_w = n.c.) et des ions Cu^{2+} pour la protection d'un alliage d'aluminium en solution acide ($3 < pH < 5$) [124]. Les revêtements de chitosane sont élaborés par trempage dans une solution de chitosane à 4,5 % m, puis les films sont trempés soit dans une solution de sulfate de cuivre soit dans une solution d'acétate de cuivre. Les films obtenus ont une épaisseur d'environ 6 µm. A pH acide, les auteurs montrent que le potentiel de corrosion reste constant

et proche de zéro sur 4 h dans le cas d'un revêtement de chitosane modifié avec de l'acétate de cuivre contrairement aux films de chitosane sans modification et avec du sulfate de cuivre. Les auteurs expliquent cette protection de la corrosion par la coordination des ions Cu^{2+} avec les amines du chitosane qui provoquent une pseudo réticulation du film et empêchent ainsi la pénétration des espèces agressives dans le revêtement.

3.4 Les propriétés d'inhibition

Les revêtements à base de chitosane doivent aussi posséder des propriétés d'inhibition de la corrosion soit via le chitosane directement en tant qu'espèce active comme nous l'avons montré dans la partie 2, soit via l'association du chitosane avec des inhibiteurs moléculaires.

Ma *et al.* ont montré que l'ajout de 0,5 % m de chitosane (DDA = 75 % ; M_w = 310 000 – 375 000 $g.mol^{-1}$) dans un revêtement époxy, de 60 µm d'épaisseur, augmente la protection contre la corrosion d'un substrat en acier dans une solution de NaCl 0,6 M (R_t = $5{,}9.10^9$ $\Omega.cm^2$ pour un revêtement époxy et 0,5 % m en chitosane contre R_t = $8{,}7.10^5$ $\Omega.cm^2$ pour un revêtement époxy après 30 jours d'immersion) [175]. De la même manière, John *et al.* ont ajouté du chitosane (DDA = n.c. ; M_w = n.c.) à un revêtement à base d'alcool polyvinylique (PVA) pour la protection d'un acier en milieu 0,1 M HCl [176]. Les résultats de SIE montrent qu'un revêtement de 60 µm, composé de chitosane et de PVA, permet d'obtenir une réduction de la corrosion de l'ordre de 64 % contre seulement 16 % pour une couche de chitosane seul. Cependant, les auteurs n'ont pas évalué la protection apportée par une couche de PVA seule.

Certains auteurs ont incorporé des inhibiteurs organiques ou inorganiques au sein même du revêtement de chitosane. Dans ce cas, le chitosane joue le rôle de polymère filmifiant et de réservoir d'inhibiteurs qui pourront être relargués à l'interface métal/chitosane.

3.4.1 Inhibiteurs inorganiques

L'incorporation d'ions cérium dans un revêtement a déjà été utilisé pour la protection de l'alliage d'aluminium 2024 [122,125,177] mais aussi pour la protection d'un substrat en magnésium [126,178]. Zheludkevich *et al.* ont élaboré un revêtement hybride constitué d'un chitosane (DDA = 97 % ; M_w = 350 000 $g.mol^{-1}$) contenant des ions Ce^{3+} et une couche de sol-gel (obtenue à partir d'une solution de siloxane et de nanoparticules de TiO_2) pour la protection d'un alliage d'aluminium 2024 dans un milieu NaCl 0,5 M. Les ions cérium formeraient alors un complexe avec les groupes fonctionnels du chitosane permettant une

libération dans le temps de l'agent actif. Contrairement à un revêtement sans inhibiteur de corrosion, la réponse en SIE d'un revêtement avec des ions Ce^{3+} présente une augmentation du module |Z| au cours du temps (|Z| = 6.10^4 Ω.cm^2 à |Z| = 5.10^5 Ω.cm^2 après 4 h d'exposition à une solution NaCl 0,05 M) puis diminue après 24 h d'exposition à la solution corrosive (|Z| = 1.10^5 Ω.cm^2). Les auteurs avancent que les ions Ce^{3+} stabilisent la couche d'oxyde d'alumine native sur le substrat métallique en bloquant les sites de la corrosion. Le module |Z| diminue lorsque tous les inhibiteurs de corrosion ont été utilisés. Carneiro *et al.* ont étudié la protection d'un alliage d'aluminium 2024 à partir de 2 différentes quantités d'ions cérium initiale dans la solution de trempage (1 % m et 10 % m). Un taux de 1 % m en ions cérium dans le revêtement protège efficacement le substrat pendant 24 h mais après 10 jours, un revêtement avec 10 % m d'ions cérium est plus efficace pour protéger l'aluminium contre la corrosion.

3.4.2 Inhibiteurs organiques

L'utilisation d'inhibiteurs organiques est décrite par Carneiro *et al.* [120] sur un alliage d'aluminium 2024 ainsi que par Bao *et al.* [119] sur des plaques en cuivre. Bao *et al.* ont également proposé d'utiliser le 11-mercaptobenzothiazole (MBT) comme inhibiteur de corrosion pour protéger un substrat en cuivre immergé dans une solution de NaCl 0,6 M et ont obtenu une réduction de la corrosion proche de 98 %. Cependant, le rôle du chitosane sur la corrosion n'est pas étudié, seul le rôle du MBT contenu dans la matrice du chitosane est investigué. De la même manière, Carneiro et son équipe ont étudié le rôle du MBT associé au chitosane (DDA = 95 % ; M_w = 543 000 g.mol^{-1}) sur la corrosion d'un alliage d'aluminium 2024 dans une solution de NaCl 0,05 M [120]. Les courants anodique et cathodique générés à la surface du métal peuvent entraîner des changements de pH locaux importants. Il a été montré que la libération du MBT était plus importante à des pH basiques (solubilité de MBT en milieu basique) qu'à des pH acides.

Aghzzaf *et al.* ont travaillé sur le relargage d'un autre inhibiteur de corrosion organique. Des anions d'heptanoate ont été encapsulés dans un revêtement de chitosane (DDA = 75 % ; M_w = n.c.) / beidellite (argile de formule : $(Na,Ca)_{0,3}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$, n H_2O) pour la protection de l'acier galvanisé dans un milieu NaCl 0,5 M [179]. Une suspension à partir du chitosane et de l'argile a permis d'encapsuler les anions heptanoate puis une résine thermodurcissable alkyde a été utilisée comme liant pour élaborer le revêtement. La proportion argile/chitosane/ions heptanoate ne représente que 2,5 % m de la masse totale de

la peinture pour une épaisseur totale du revêtement de l'ordre de 100 µm. Le système de revêtement a été conçu pour amorcer la libération continue de molécules d'heptanoate inhibitrices à la surface.

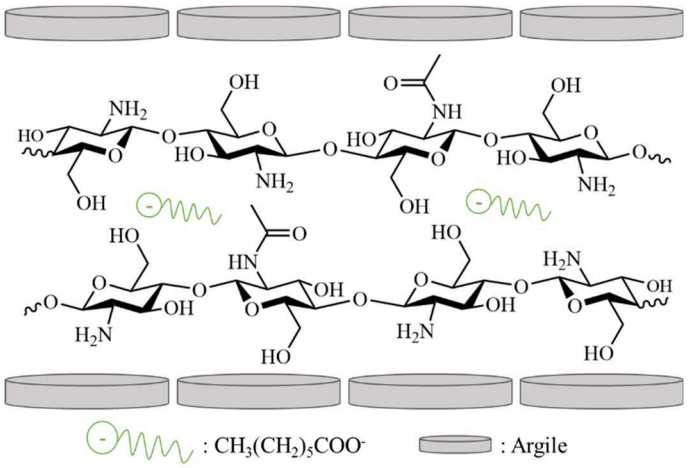


Figure I.12 : Structure d'une bicouche de chitosane et d'argile contenant les anions heptanoate [179].

Après une exposition de 16 jours à une solution de NaCl (0,5 M), le revêtement hybride possède une valeur d'impédance supérieure à un revêtement contenant un pigment anticorrosif disponible dans le commerce (aluminium triphosphaté) (18 000 contre 13 000 $\Omega.cm^2$). On peut cependant noter que les valeurs d'impédance sont faibles et du même ordre

Différentes approches et modifications des chitosanes ont été réalisées afin d'améliorer les propriétés d'adhésion, barrière et d'inhibition d'un revêtement de chitosane. La fonction amine n'apporte pas suffisament d'adhésion au substrat métallique. Pour cela une pré-couche adhérente améliorant la compatibilité entre le chitosane et le subtrat est ajoutée. L'amélioration de l'adhésion se fait alors seulement par voie indirecte.

Le chitosane étant un biopolymère hydrophile, des chaines hydrophobes ont alors été ajoutées sur le chitosane afin d'augmenter les propriétés barrière du revêtement. Une réticulation du revêtement a aussi été envisagée afin de limiter la pénétration des espèces aggressives dans le revêtement. Cette seconde approche amène des résultats plus convaincants dans la protection contre la corrosion.

L'ajout d'inhibiteurs de corrosion dans la matrice du revêtement permet de conférer des propriétés d'inhibition. Le chitosane agit comme un reservoir à inhibiteurs qui sont relargués au cours du temps afin d'inhiber le processus de corrosion.

Enfin, il est important de noter que dans le cas d'un revêtement constitué à 100 % de chitosane, le film n'est pas détectable par SIE. En revanche, lorsque celui-ci est couplé avec un autre revêtement, comme une résine époxyde ou sol-gel, le film est mis en évidence en SIE.

de grandeur.

4. Stratégies de la thèse

A partir de la littérature, nous avons mis en évidence que l'aspect adhésion directement sur la base de chitosane n'avait jamais été abordé et que seule la voie indirecte (ajout d'une pré-couche moléculaire) avait apporté une amélioration relative. Nous avons donc décidé de travailler sur la modification chimique du chitosane dans le but d'améliorer son adhésion au substrat métallique. Nous expliquerons aussi pourquoi notre choix s'est porté sur l'ajout de des groupements catéchol et de fonctions acide phosphonique au chitosane. De plus, une bonne adhésion du revêtement ne suffit généralement pas à apporter une bonne protection contre la corrosion ; nous expliquerons donc dans un deuxième temps pourquoi nous avons choisi de modifier le chitosane pour lui apporter des propriétés barrière.

4.1 Amélioration de l'adhésion du chitosane

Depuis les travaux de G. Schwarzenbach en 1949, les acides phosphoniques sont connus pour être des agents chélatants, des promoteurs d'adhésion et posséder des propriétés anticorrosion [180–183]. A l'exception du verre et de la silice, pour lesquels la famille des groupes silane est particulièrement efficace pour la préparation de revêtements fonctionnels, la fonctionnalité acide phosphonique s'est souvent révélée supérieure pour d'autres substrats inorganiques, en raison de la plus grande robustesse et stabilité du métal–O–P par rapport aux liaisons métal–O–Si. La cohésion de ces réseaux résulte de la formation de liaisons ionocovalentes PO–métal, qui fournissent généralement des architectures très stables, en particulier pour les cations métalliques à haut degré d'oxydation, par rapport à ceux obtenus avec la fonctionnalité acide carboxylique [184]. En conséquence, l'utilisation de polymères possédant ce type de fonction combinerait à la fois des propriétés d'anticorrosion ainsi que des propriétés de filmification dues au polymère. To *et al.* ainsi que Kalman *et al.* ont montré, dans les années 90, que les polymères contenant des acides phosphoniques présentent d'excellentes propriétés en termes d'adhésion mais aussi en termes d'anticorrosion [185,186].

L'inhibition de la corrosion par les phosphonates est généralement obtenue par la formation d'une couche protectrice de phosphonate, uniforme et dense sur le métal à protéger, ce qui empêche la diffusion des espèces agressives vers la surface du métal [187–189]. La couche protectrice peut être obtenue soit par la formation de complexes stables entre les acides

phosphoniques et des ions métalliques issus de la corrosion soit par la formation d'une monocouche liée à la surface de l'oxyde par la formation de liaisons métal–O–P stables, ce qui diminue considérablement la dissolution du métal [184,190].

Les acides phosphoniques contiennent trois sites de liaison potentiels, divers modes de coordination ont été proposés qui varient selon les plans cristallographiques exposés et le type de métal de la surface de l'oxyde, et surtout qui dépendent fortement des conditions de réaction. La liaison de l'acide phosphonique résulte de la capacité des groupes phosphonates, et plus particulièrement les acides phosphoniques, à supplanter les hydroxyles qui se coordonnent au métal, avec libération concomitante d'une molécule d'eau [191,192]. Cette réaction de condensation dépend donc du pH et de la température. Il convient de noter que certains auteurs recommandent un traitement thermique ultérieur pour augmenter le taux de déprotonation des groupes P–OH, ce qui entraîne la formation de liaisons métal–O–P et améliore la stabilité de la monocouche [193,194].

La nature de la liaison PO–métal peut varier d'un caractère ionique à covalent en fonction de la nature et de l'état d'oxydation de l'ion métallique et influence donc la stabilité de la fixation de l'acide phosphonique à la surface.

Dans la littérature, on distingue trois types de groupements qui ont été ajoutés au chitosane. Le Schéma I.16 présente ces fonctions acide phosphonique : (a) acide gem-bisphosphonique, (b) N,N-diacide phosphonique et (c) acide phosphonique.

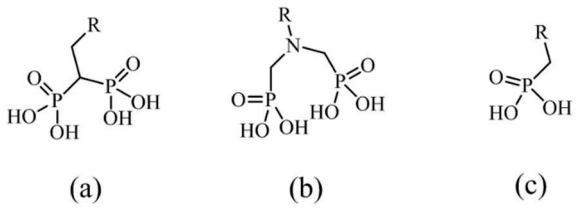


Schéma I.16 : Structures chimiques des fonctions : (a) gem-bisphosphonique, (b) N,N-diphosphonique et (c) mono phosphonique.

Dans la littérature, il existe donc plusieurs voies de synthèse pour obtenir ces différents chitosanes phosphorylés (Schéma I.17). Il est possible de greffer le groupement gem-bisphosphonique à partir du phosphonate de tétraéthyle vinylidène sur le chitosane mais cette réaction nécessite six différentes étapes de synthèse (Schéma I.17-A) [195]. L'ajout de

fonctions mono acide phosphonique sur la fonction hydroxyle primaire du chitosane est aussi possible à partir de l'acide (2-chloroéthyl)phosphonique (Schéma I.17-C) [196,197]. L'ajout d'acide phosphonique peut s'effectuer aussi sur l'amine du chitosane par amidification à partir de l'acide 2-carboxyéthanephosphonique (Schéma I.17-G) [198], soit par époxydation à partir du (3-(oxiran-2-ylméthoxy)propyl)phosphonate de dimethyle (Schéma I.17-F) [199] ou soit par substitution à partir du (2-bromoéthyl)phosphonate de diéthyle (Schéma I.17-B) [195].

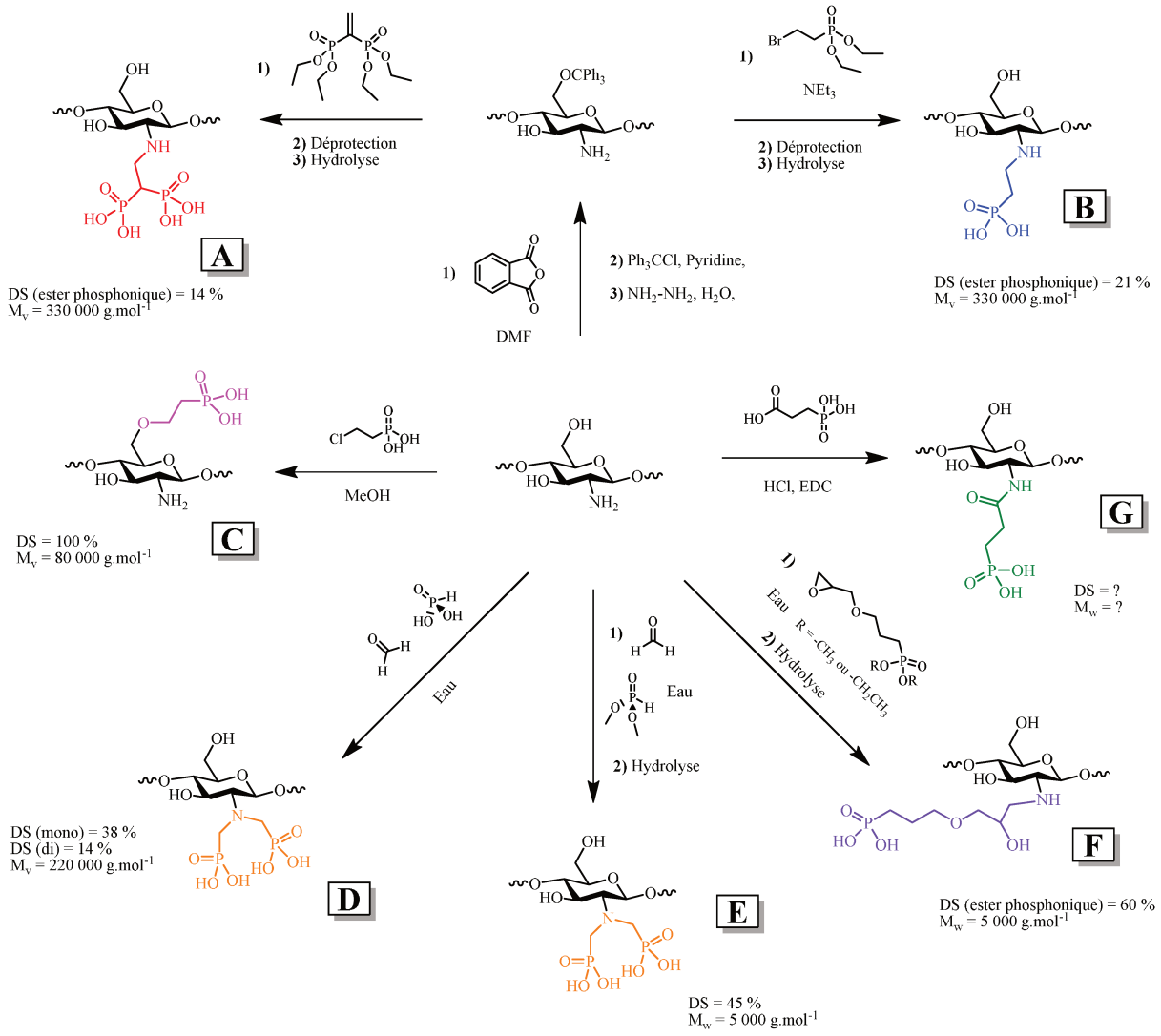


Schéma I.17 : Méthode de préparation du chitosane phosphorylé.

D'un autre côté, Chougrani *et al.* ont pu établir un ordre d'efficacité de ces fonctions en terme d'adhésion et donc d'anticorrosion intégré dans un revêtement à base d'acrylates : gem-bisphosphonique > N,N-diphosphonique > mono phosphonique [200].

La structure N,N-diphosphonique (Schéma I.16-b) a été choisie en vue d'améliorer les propriétés d'adhésion du chitosane car la chimie de fonctionnalisation nécessaire est un bon compromis entre le nombre d'étapes de synthèse et son efficacité en terme d'adhésion. Il est important de remarquer que les acides phosphoniques possèdent deux fonctions OH liées au phosphore et ont donc deux pK_a (Figure I.13). Il est donc possible, en choisissant le pH de la solution, de contrôler le nombre d'intéractions ioniques potentielles entre la fonction phosphonique et le substrat métallique. De plus, l'énergie d'une liaison ionique est relativement importante par rapport aux autres liaisons (Tableau I-1).

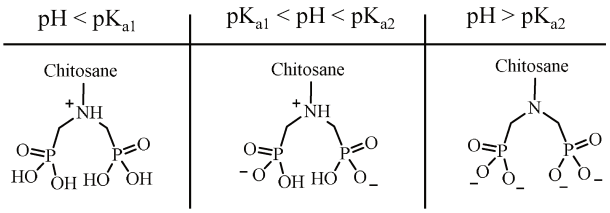


Figure I.13 : Structure ionique du chitosane phosphorylé en fonction du pH.

Seulement deux réactions sont possibles afin d'obtenir une pince de type $R{-}N{-}[C{-}PO(OH)_2]_2$ (α-aminométhylphosphonique) : la réaction de Moedritzer-Irani (Schéma I.17-D) et la réaction de Kabachnik-Fields (Schéma I.17-E). Les réactions peuvent être suivies en RMN du phosphore car il est facile de caractériser ces groupements par cette technique. En effet, les phosphonates n'ont pas le même déplacement chimique en fonction du groupement lié à ce dernier [201].

Nous avons mis en évidence les propriétés et liaisons adhésives des acides phosphoniques sur le substrat métallique ainsi que la manière de les greffer chimiquement au chitosane, cependant pour aller plus loin dans la démarche de revêtements biosourcés, nous nous sommes intéressés aux fonctions catéchol. En effet ; ce type de fonction est utilisé dans la nature notamment par les moules pour adhérer à différentes surfaces marines [202]. Cette démarche bio-inspirée nous permettra d'obtenir un polymère totalement biosourcé avec d'excellentes propriétés d'adhésion même en conditions humides. De plus, il est reconnu dans la littérature que les fonctions de type dihydroxy-benzène possèdent de bonnes propriétés d'anticorrosion car ils sont capables de former des liaisons hydrogène, des interactions dipôles-dipôles et coulombiques avec la surface métallique [203,204]. Plus particulièrement, les fonctions catéchol ont la capacité de chélater ou de se coupler aux ions métalliques qui

sont présents à l'interface métal – eau et de former un complexe insoluble [205,206]. Le processus de corrosion est inhibé par pontage du complexe à la surface qui agit comme stabilisateur de la couche d'oxyde passivante [171]. Il existe différentes voies de synthèse afin de greffer des groupements de type catéchol sur le chitosane. Par exemple, l'amidification par l'intermédiaire d'un carbodiimide, la formation puis la réduction d'une imine, la voie enzymatique ou bien l'électrochimie sont des voies envisageables [207].

L'acide caféique et l'acide hydrocaféique sont des composés qui possédent une fonction catéchol disponible pour améliorer l'adhésion du chitosane et un acide carboxylique disponible pour réagir avec l'amine. Dans la littérature, l'acide hydrocaféique [208] et l'acide caféique [209] ont été ajoutés au chitosane par amidification à l'aide d'un agent de couplage de type carbodiimide : chlorhydrate de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC). Nous avons choisi de travailler avec l'acide caféique car cette molécule est bio-sourcée. En effet, elle est présente naturellement dans toutes les plantes à des pourcentages variés (1 à 4 %) [210]. Le Schéma I.18 présente la réaction d'amidification entre la chitosane et l'acide caféique en présence d'EDC.

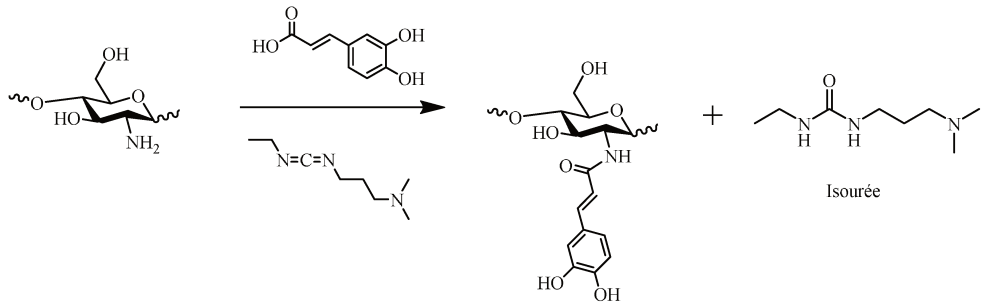


Schéma I.18 : Réaction d'amidification entre le chitosane et l'acide caféique à l'aide de l'EDC.

Ainsi nous proposons d'ajouter deux types de foncions sur le chitosane, les groupements cathécols et acides phosphoniques, afin d'améliorer l'adhésion du revêtement de chitosane sur des surfaces métalliques. Cependant, une bonne adhésion du revêtement n'est généralement pas suffisante afin d'apporter un protection efficace. Pour cela, nous avons également envisagé d'améliorer les propriétés barrière du revêtement.

4.2 Amélioration des propriétés barrières

Pour amener des propriétés barière au chitosane, plusieurs stratégies sont possibles, notamment celles discutées dans la partie 3. Cependant dans notre cas, nous nous sommes intéressés principalement à une voie permettant de modifier la solubilité du chitosane dans l'eau. La réaction entre l'anhydride phtalique (a-Pht) et le chitosane a déjà été reportée dans la littérature [211] (Schéma I.19). Cette réaction permet de solubiliser le chitosane modifié en milieu organique tels que le DMSO et le DMF. La littérature montre que le a-Pht peut être ajouté soit sur l'amine ou sur l'hydroxyle primaire du chitosane [212]. Dans le cas d'une fonctionnalisation uniquement sur l'amine, on parlera de N-Pht chitosane et dans le cas d'une double fonctionnalisation à la fois sur l'amine et sur l'hydroxyle, on parlera de N,O-Pht chitosane.

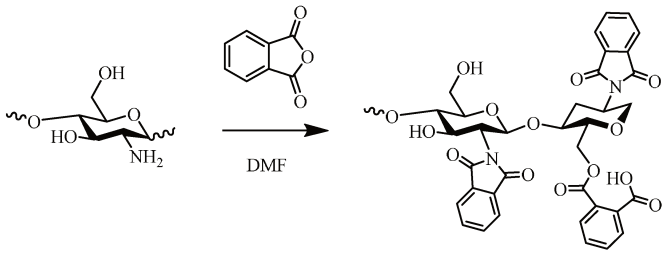


Schéma I.19 : Synthèse du N,O-Pht chitosane à partir du chitosane et l'anhydride phtalique.

Une étude de la réaction de phtaloylation du chitosane sera effectuée afin de déterminer sa structure exacte. En effet, la diminution de la fonction amine au profit de la fonction phtalimide pourrait engendrer une diminution de l'adhésion, qui est déjà faible, du chitosane natif sur un substrat métallique. Cependant, l'introduction de phtalate sur le groupement hydroxyle du chitosane pourrait jouer un rôle dans l'adhésion du revêtement par l'apparition d'un nouveau type de fonction acide carboxylique.

La réaction du chitosane avec l'a-Pht peut être partielle, mais suffisante pour le solubiliser en milieu organique (DMF et DMSO). En d'autres termes, des fonctions amine ou hydroxyles libres seraient toujours disponibles pour d'éventuels greffages d'autres fonctions. Ainsi, le changement de solubilité et la réaction de protection partielle du chitosane permettent d'entrevoir la possibilité de greffer sur les amines ou les alcools libres des chaînes bien plus hydrophobes. Nous avons choisi de travailler, dans un premier temps, avec un haut degré de substitution en groupement phtalate pour garantir une bonne solubilité dans les solvants

organiques. En effet, avec un faible taux de conversion, le chitosane possède encore quelques zones hydrophiles. Dans ce cas, l'ajout trop important de fonctions hydrophobes pourrait rendre le chitosane insoluble dans n'importe quel solvant.

Conclusions

Le chitosane est un biopolymère présent abondamment sur Terre. Sa structure de type polysaccharide riche en hétéroatomes et son potentiel de fonctionnalisation du à la fonction amine en fait un polymère d'intérêt pour des applications en anticorrosion. La littérature montre que le chitosane et ses dérivés ont déjà été utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion soit sous la forme d'inhibiteur de corrosion en solution soit sous la forme de revêtement.

Le chitosane, dans son état natif, peut inhiber la corrosion lorsqu'il est en solution. La protection se fait par adsorption du chitosane à la surface du métal via ses hétéroatomes. Afin d'améliorer ses propriétés d'inhibition, des groupements riches en hétéroatomes (O, N et S) ont été ajoutés sur le chitosane. La modification chimique ne modifie en rien le mécansime d'inhibition. Il est difficile de valider l'intérêt des groupements spécifiques ajoutés au chitosane par rapport à son état natif. La grande variété de chitosanes utilisés, de substrats et de solutions corrosives rend impossible une analyse comparative entre les différents groupements ajoutés.

L'autre approche pour la protection des métaux est d'utiliser des revêtements. Il est possible d'élaborer des revêtements de chitosane sur des substrats métalliques : enduction, électrodéposition et LbL. Chaque technique a ses avantages et ses inconvénients. Il est possible d'améliorer soit l'adhésion, soit les propriétés barrière ou bien encore les propriétés d'inhibition en ajoutant des groupements spécifiques. Il est important de noter que dans les travaux présentés dans cette partie, aucun film n'est observable en SIE lorsque le revêtement est constitué à 100 % de chitosane natif ou fonctionnalisé et ce même lorsque le chitosane est modifié chimiquement avec des chaines hydrophobes. Le degré de substitution des amines du chitosane n'est jamais complet (30 à 40 %, quand cela est mentionné). Ainsi, le revêtement polymère sera constitué de zones hydrophiles (dues aux amines du chitosane) et de zones hydrophobes (dues à la fonctionnalisation avec des chaînes grasses ou fluorées). Les espèces agressives pourront ainsi pénétrer dans le revêtement par les zones hydrophiles et atteindre le métal (chemins de diffusion). En revanche, lorsque la couche de chitosane est couplée avec un

autre composant plus hydrophobe et dense (couche de sol-gel, PVB, résine thermodurcissable alkyde), il est possible d'obtenir un film visible en SIE et donc un revêtement avec des propriétés barrière.

L'objectif de ce travail de thèse est d'obtenir des revêtements protecteurs sur des substrats métalliques contre la corrosion à partir d'un biopolymère : le chitosane.

L'amélioration de l'adhésion du chitosane sera notre premier objectif. Pour cela, nous avons choisi d'ajouter des acides phosphoniques qui sont reconnus pour être des excellents inhibiteurs de corrosion et pour adhérer fortement à des substrats métalliques. De même les fonctions de type catéchol qui sont également d'excellents promotteurs d'adhésion ont été choisies pour être ajoutées au chitosane. Les acides phosphoniques et les fonctions catéchol seront greffés directement sur l'amine du chitosane. La caractérisation de la nouvelle molécule est plus simple lorsque le greffage est d'abord réalisé sur le chitosane qu'à partir d'un revêtement déjà formé. Les chitosanes fonctionnalisés seront ensuite testés sous la forme d'inhibiteur de corrosion directement en solution puis comparés par rapport à la forme native du chitosane afin de valider l'intérêt de la fonctionnalisation. Les revêtements obtenus à partir des chitosanes fonctionnalisés seront effectués par dip-coating dans un premier temps car il s'agit de la technique la plus simple à mettre en œuvre. L'influence ou non du chitosane fonctionnalisé déposé sur un substrat métallique sera caractérisé par SIE. Dans un deuxième temps, l'élaboration de revêtement par l'approche LbL sera effectué afin d'augmenter l'épaisseur de la couche.

L'amélioration des propriétés barrière du chitosane sera notre second objectif. Nous avons choisi de protéger chimiquement les fonctions amines du chitosane, responsables en grande partie de son hydrophilie, afin de modifier sa solubilité et de le rendre hydrophobe. Pour terminer, le greffage de chaines hydrophobes sur le chitosane sera envisagé afin d'augmenter ses propriétés barrière.

Chapitre II

Matériels et méthodes

1. Matériels 58

1.1 Composés chimiques 58

1.2 Substrats métalliques 58

2. Synthèses 60

2.1 Synthèses du chapitre III 60

2.2 Synthèses du chapitre V 63

3. Mise en œuvre des revêtements à base de chitosane 65

3.1 Solution de trempage 65

3.2 Par dip-coating 66

3.3 Par Layer-by-Layer 66

4. Méthodes de caractérisation 67

4.1 Techniques de caractérisation des polymères 67

4.2 Techniques de caractérisation des surfaces 69

4.3 Technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique 71

Cette partie est consacrée tout d'abord à la présentation des matériaux de l'étude. Les substrats utilisés seront présentés ainsi que les conditions et techniques de mise en œuvre des revêtements par dip-coating et LbL. Enfin, les différentes techniques expérimentales employées pour la caractérisation des revêtements à base de chitosane seront présentées.

1. Matériels

1.1 Composés chimiques

Les chitosanes de masse molaire 30 000 $g.mol^{-1}$ (Nchitosane30) et 250 000 $g.mol^{-1}$ (Nchitosane250) ont été achetés chez Glentham Life Sciences et sont issus de crustacés de type crevette ou calamar. Le fournisseur indique une viscosité de 10 cps (1 % m dans une solution d'acide acétique à 1 % m, 20 °C) pour le Nchitosane30 et entre 30 et 100 cps pour le Nchitosane250. Les deux chitosanes possèdent un taux de déacétylation de 92 % (déterminé par RMN ^1H).

Le phosphonate de diméthyle, l'acide phosphoreux, le formaldéhyde, le diéthyle éthylphosphonate, l'acide chloridrique, l'acide acétique, l'hydroxide de sodium, l'acide caféique, le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide, l'anhydride phtalique, la cyclohéxylamine, le cyclohexylméthanol, le (tridécafluoroheptyl)oxirane, l'éthylhexyl glycidyl éther et les chlorures de lauroyle, de myristoyle, de palmitoyle ont été achetés chez Acros, Alfa-Aesar ou Sigma-Aldrich et utilisés sans purification préalable.

Les solvants organiques comme l'acétone, l'isopropanol, le N,N-diméthylformamide (DMF), l'éthanol, le diméthylsulfoxide (DMSO) ont été achétés chez Sigma-Aldrich. L'eau utilisée est filtrée par un système de filtrage MilliQ.

Les solvants deutérés comme le diméthylsulfoxyde (DMSO-d_6), le chloroforme ($CDCl_3$), l'eau (D_2O), N,N-diméthylformamide (DMF-d_7) et l'acide trifluoroacétique ($C_2DF_3O_2$) ont été achétés chez Euriso-top.

1.2 Substrats métalliques

Un substrat en acier au carbone sous forme de cylindre (surface de 1 cm^2) a été choisi comme électrode à disque tournant pour les mesures électrochimiques du caractère inhibiteur des chitosanes. Sa composition chimique est reportée dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Composition chimique (% m) de l'acier au carbone.

C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
0,16	0,4	0,5-1,5	0,3	0,08	0,5	0,3	Reste

Des plaques en acier SAE 1008/1010 ont également été utilisées pour la mise en œuvre des revêtements et leur analyse par SIE. Les plaques de 127 mm x 76 mm x 0,8 mm ont été laminées à froid et sont conformes aux normes ASTM A1008, A-109 et QQS-698. Les plaques possèdent deux faces avec des finitions différentes : une face mate terne (Type R ; Ra = 25 – 65 µm / données fournisseur) et une face dépolie donnant une surface lisse et rectiligne (Type S ; R_a = 25 – 45 µm / données fournisseur). La composition chimique de cet acier est donnée dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Composition chimique (% m) de l'acier SAE 1008/1010.

Mn	C	P	S	Fe
0,60	0,15	0,03	0,035	Reste

Des plaques en alliage d'aluminium 3003 ont également été utilisées (127 mm x 76 mm x 0,8 mm). La composition chimique est reportée dans Tableau II-3.

Tableau II-3 : Composition chimique (% m) de l'alliage d'aluminium 3003.

Cu	Fe	Mn	Si	Zn	Autres	Al
0,05-0,2	0,7	1,4-1,5	0,6	0,1	0,15	Reste

2. Synthèses

2.1 Synthèses du chapitre III

2.1.1 Synthèse du Pchitosane via la réaction de Moedrizer-Irani

Le N,N-diacide phosphonique sera désormait appeler Pchitosane.

Une quantité de 2 g Nchitosane30 (1 % m - 1 éq. / NH_2 – 0,01 mol) est introduite dans un ballon de 500 mL, puis 1 g d'acide acétique dans 200 g d'eau déionisée (0,5 % m) sont ajoutés. La dissolution du chitosane est laissée pendant 12 h.

La solution de chitosane et 2,98 g d'une solution à 30 % m de formaldéhyde (3 éq. / NH_2 – 0,03 mol) sont mélangés pendant une heure puis le mélange est porté à 60 °C. Puis l'acide phosphoreux (8 éq. / NH_2 – 0,084 mol) est ajouté en goutte à goutte rapide. La réaction est laissée pendant différents temps à 60 °C. Le pH de la solution est maintenu à 5 en ajoutant quelques gouttes d'une solution de NaOH à 1 M. La solution est ensuite lyophilisée pendant 12 h puis le chitosane fonctionnalisé est dissout dans un minimum d'eau déionisée. Le chitosane est ensuite précipité deux fois dans l'isopropanol. Le chitosane phosphorylé est récupéré par centrifugation à 5000 rpm durant 5 min, puis séché à l'étuve à 50 °C sous pression réduite durant 12 h. Les conditions opératoires utilisées sont mentionnées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Conditions opératoires utilisées pour la réaction de Moedrizer-Irani.

	NH_2 : P* : F**	Temps (h)	Maintien du pH à 5
Glucosamine	1 : 8 : 3	7	oui
Nchitosane30	1 : 8 : 3	7	oui
Nchitosane30	1 : 8 : 3	24	oui
Nchitosane30	1 : 4 : 3	31	non

**acide phosphoreux **formaldéhyde*

2.1.2 Synthèse du Pchitosane via la réaction de Kabachnik-Fields

2.1.2.1 Sans ajout fractionné

Une quantité de 10 g de Nchitosane30 (1 % m - 1 éq. / NH_2 – 0,05 mol) est introduite dans un ballon de 2 L, puis 5 g d'acide acétique dans 995 g d'eau déionisée (0,5 % m) sont ajoutés. La dissolution du chitosane est laissée pendant 12 h.

La solution de chitosane et 14,8 g d'une solution à 30 % m de formaldéhyde (3 éq. / NH_2 – 0,15 mol) sont mélangés pendant une heure puis le mélange est chauffé à 40, 60 ou 80 °C. Puis le phosphonate de diméthyle (x éq. / NH_2 – x mol) est ajouté en goutte à goutte rapide. La réaction est laissée jusqu'à 72 h à 40, 60 ou 80 °C. La solution est ensuite lyophilisée pendant 12 h puis le chitosane fonctionnalisé est dissout dans un minimum d'eau déionisée. Le chitosane est ensuite précipité deux fois dans l'isopropanol. Le chitosane phosphorylé est récupéré par centrifugation à 5000 rpm durant 5 min, puis séché à l'étuve à 50 °C sous pression réduite durant 12 h. Le N,N-diester phosphonique chitosane est ainsi obtenu.

2.1.2.2 Avec ajout fractionné

Une quantité de 10 g de Nchitosane30 (1 % m - 1 éq. / NH_2 – 0,05 mol) est introduite dans un ballon de 2 L, puis 5 g d'acide acétique dans 995 g d'eau déionisée (0,5 % m) sont ajoutés. La dissolution du chitosane est réalisée durant 12 h.

- Phosphorylation sans maintien du pH à 5

La solution de chitosane et 14,8 g d'une solution à 30 % m de formaldéhyde (3 éq. / NH_2 – 0,15 mol) sont mélangés pendant une heure puis le mélange est porté à 60 °C. Puis le phosphonate de diméthyle est ajouté par volume de 5,4 mL (1,14 éq. / NH_2 – 0,06 mol) en goutte à goutte rapide toutes les heures soit 6 ajouts au total. La réaction est laissée pendant 7 h à 60 °C. La solution est ensuite lyophilisée pendant 12 h puis le chitosane fonctionnalisé est dissout dans un minimum d'eau déionisée. Le chitosane est ensuite précipité deux fois dans l'isopropanol. Le chitosane phosphorylé est récupéré par centrifugation à 5000 rpm durant 5 min, puis séché à l'étuve à 50 °C sous pression réduite durant 12 h. Le N,N-diester phosphonique chitosane est ainsi obtenu.

- Phosphorylation avec maintien du pH à 5

Une quantité de 10 g de Nchitosane30 (1 % m - 1 éq. / NH_2 – 0,05 mol) est introduite dans un ballon de 2 L, puis 5 g d'acide acétique dans 995 g d'eau déionisée (0,5 % m) sont ajoutés. La dissolution du chitosane est réalisée durant 12 h.

La solution de chitosane et 14,8 g d'une solution à 30 % m de formaldéhyde (3 éq. / NH_2 – 0,15 mol) sont mélangés pendant une heure puis le mélange est porté à 60 °C. Puis le phosphonate de diméthyle est ajouté par volume de 5,4 mL (1,14 éq. / NH_2 – 0,06 mol) en goutte à goutte rapide toutes les heures soit 6 ajouts au total. La réaction est laissée pendant 7 h à 60 °C. Le pH de la solution est contrôlé tous les 30 min grâce à un pH-mètre de type Mettler Toledo. Si besoin le pH de la solution est réajusté à sa valeur initiale (entre 4,5 et 5) en ajoutant quelques gouttes de NaOH 1 M. La solution est ensuite lyophilisée pendant 12 h puis le chitosane fonctionnalisé est dissout dans un minimum d'eau déionisée. Le chitosane est ensuite précipité deux fois dans l'isopropanol. Le chitosane phosphorylé est récupéré par centrifugation à 5000 rpm durant 5 min, puis séché à l'étuve à 50 °C sous pression réduite durant 12 h. Le N,N-diester phosphonique chitosane est ainsi obtenu.

L'hydrolyse du N,N-diester phosphonique chitosane est directement réalisée dans la solution sans aucune précipitation. La température de la solution est montée à 60 °C. Puis, environ 20 mL d'acide chlorhydrique concentré HCl à 37 % m est ajouté pour abaisser le pH de la solution à 1. La réaction est laissée pendant 6 h. La solution est ensuite lyophilisée pendant 12 h puis le chitosane fonctionnalisé est dissout dans un minimum d'eau déionisée. Le chitosane est ensuite précipité deux fois dans l'isopropanol. Le chitosane phosphorylé est récupéré par centrifugation à 5000 rpm durant 5 min, puis séché à l'étuve à 50 °C sous pression réduite pendant 12 h. Le N,N-diacide phosphonique chitosane est ainsi obtenu.

Les expériences qui ont permis d'obtenir le meilleur taux de phosphorylation ont été reproduites sur un chitosane de plus haute masse molaire. Dans la suite de la thèse, les N,N-diacide phosphonique chitosanes seront notés Pchitosane : Pchitosane30 lorsque M_w = 30 000 $g.mol^{-1}$; Pchitosane250 lorsque M_w = 250 000 $g.mol^{-1}$.

2.1.3 Synthèse du N-caféique chitosane

Dans un ballon de 250 ml une solution 2 g (1 % m) de Nchitosane30 est dissout dans 196 g d'eau en présence de 2 g (1 % m) d'acide acetique durant 12 h. Puis l'acide caféique est ajouté à hauteur de 1,5 éq. ainsi que le 1-éthyl-3-[3-(diméthylamino)propyl]carbodiimide (EDC) à

hauteur de 1 éq sous agitation lorsque cela est nécessaire. La solution est chauffée à 70°C. Aprés 24 h, la solution est précipitée dans l'acétone, centrifugée, la partie solide est analysée RMN ^{1}H dans du D_2O. Le produit obtenu est séché à l'air sous la hotte durant 2 jours.

Tableau II-5 : Conditions opératoires utilisées de la réaction acide caféique/chitosane.

	T (°C)	Temps (h)	NH_2 : AC* : EDC
1	25	24	1 : 1 : 0
2	25	48	1 : 1 : 0
3	25	24	1 : 1,5 : 1
4	70	4	1 : 1,5 : 1
5	70	24	1 : 1,5 : 1

**Acide caféique*

2.2 Synthèses du chapitre V

2.2.1 Réaction modèle entre l'anhydride phtalique et la cyclohexylamine

L'acide 2-[(cyclohexylamino)carbonyl]benzoique a été synthétisé avec le mode opératoire suivant :

L'anhydride phtalique (0,50 g, 1 éq., 3,3 mmol) est préalablement solubilisé dans du DMF (20 mL) dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant et sous agitation magnétique. Puis, du cyclohexylamine (0,33 g, 1 éq., 3,3 mmol) est ajouté par goutte à goutte dans le ballon. Le milieu est placé à 60 °C pendant 6 h. Une goutte du mélange est prélevée chaque heure et analysée directement en RMN ^{1}H (DMSO-d_6, 25 °C).

Le N-cyclohexylphtalimide a été synthétisé avec le mode opératoire suivant :

L'anhydride phtalique (0,50 g, 1 éq., 3,3 mmol) est préalablement solubilisé dans du DMF (20 mL) dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrégérant et sous agitation magnétique. Puis, du cyclohexylamine (0,33 g, 1 éq., 3,3 mmol) est ajouté par goutte à goutte dans le ballon. Le milieu est placé à 120 °C pendant 6 h. Une goutte du mélange est prélevée chaque heure et analysée directement en RMN ^{1}H (DMSO-d_6, $CDCl_3$, 25 °C).

2.2.2 Réaction entre l'anhydride phtalique et le cyclohexylméthanol

Le produit de l'acide 2-((cyclohexylmethoxy)carbonyl)benzoique a été synthétisé avec le mode opératoire suivant :

L'anhydride phtalique (0,50 g, 1 éq., 3,3 mmol) est préalablement solubilisé dans du DMF (20 mL) dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrégérant et sous agitation magnétique. Puis, du cyclohexylméthanol (0,38 g, 1 éq., 3,3 mmol) est ajouté par goutte à goutte dans le ballon. Le milieu est placé à 120 °C pendant 6 h. Une goutte du mélange est prélevée chaque heure et analysée directement en RMN ^{1}H (DMSO-d_6, 25 °C).

Dans la suite du manuscrit, la fonctionnalisation du chitosane par l'anhydride phtaléique (a-Pht) permettra d'obtenir du N,O-Pht chitosane (greffage de l'a-pht à la fois sur l'amine et sur l'hydroxyle primaire du chitosane). Dans le cas d'un greffage uniquement sur l'amine du chitosane, le terme N-Pht chitosane sera utilisé.

2.2.3 Synthèse du N,O-Pht chitosane

Du Nchitosane30, préalablement séché pendant 12 h à 60 °C et du a-Pht (1 ; 2 ; 3 et 5 éq. / NH_2) sont mélangés dans du DMF. Le mélange est mis sous gaz inerte pendant environ 20 min puis porté à 130 °C pendant 6 à 7 h. Chaque heure, environ 10 mL de solution sont prélevés, centrifugés à 8000 tr.min^{-1} pendant 5 min pour garder uniquement la partie soluble dans le DMF, puis précipités dans l'acétone. Afin de retirer un maximun de DMF, les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'acétone. La poudre est ensuite séchée à l'étuve à 70 °C sous vide pendant 12 h.

2.2.4 Synthèse du N,O-phtalimidofluoro chitosane

Du N,O-Pht chitosane (1 éq.) avec un DS = 88 % en N-Pht et DS = 45 % en O-Pht est solubilisé du DMF (40 mL) puis 2 éq. / NH_2 et OH restantes du N,O-Pht chitosane de 3-perfluorohéxyl-1,2-époxypropane sont ajoutés. Le mélange est ensuite porté à 60 °C pendant 48 h. Le mélange est alors précipité dans l'acétone, solubilisé dans un minimum de DMF puis reprécipité dans l'acétone. La poudre est ensuite séchée à l'étuve à 70 °C sous vide pendant 12 h.

2.2.5 Synthèse du N-phtalimidoalkyl chitosane

Du N,O-Pht chitosane (DS = 88 % N-Pht et DS = 45 % O-Pht – 1 éq.) est préalablement solubilisé dans du DMSO (40 mL), puis 2 éq. / NH_2 et OH restantes du N,O-Pht chitosane d'éthylhexyl glycidyl éther sont ajoutés. Le mélange est ensuite porté à 60 °C durant 48 h. Le mélange est alors précipité dans l'acétone, solubilisé dans un minimum de DMSO puis reprécipité dans l'acétone. La poudre est ensuite séchée à l'étuve à 70 °C sous vide pendant 12 h.

2.2.6 Réaction entre le N,O-Pht chitosane et des chlorures d'acyle aliphatiques

Du N,O-Pht chitosane (DS = 88 % N-Pht et DS = 45 % O-Pht – 1 éq.) est préalablement solubilisé dans du DMF (40 mL), puis 3 éq. / NH_2 et OH restantes du N,O-Pht chitosane de chlorure d'acyle sont ajoutés. Le mélange est ensuite porté à 60 °C durant 24 h. Le mélange est alors filtré puis séché à l'étuve sous vide à 60 °C pendant 12 h.

3. Mise en œuvre des revêtements à base de chitosane

3.1 Solution de trempage

Les solutions contenant les Nchitosanes et les Pchitosanes utilisées pour le dip-coating et le LbL ont été élaborées de la manière suivante :

- Nchitosane30/250 : Une solution en Nchitosane à 1 % m a été préparée en solubilisant du Nchitosane (1 g) avec une solution d'acide acétique 1 % m (99 g). Puis quelques gouttes d'une solution de NaOH 1 M ont été ajouté à la solution afin d'obtenir un pH de 5.

- Pchitosane30/250 : Une solution de Pchitosane à 1 % m a été préparée en solubilisant du Pchitosane (1 g) avec de l'eau déionisé (99 g) pendant 12 h. Puis quelques gouttes d'une solution de NaOH 1 M ont été ajouté à la solution afin d'obtenir un pH de 5.

- Alginate : Une solution de d'alginate à 1 % m a été préparée en solubilisant de l'alginate (1 g) avec de l'eau déionisé (99 g) pendant 12 h. Puis quelques gouttes d'une solution de NaOH 1 M ont été ajouté à la solution afin d'obtenir un pH de 5.

3.2 Par dip-coating

Les plaques en alliage d'aluminium 3003 ou en acier n'ont subi aucun traitement de surface, elles ont simplement été nettoyées à l'acétone, à l'éthanol puis séchées à 80 °C pendant 10 min. Les plaques en acier ou en aluminium ont ensuite été trempées dans la solution contenant le chitosane puis remontées avec différentes vitesses. Les plaques ont ensuite été séchées à 80 °C pendant 2 h. Les paramètres utilisés pour l'élaboration par dip-coating des revêtements sont regroupés dans le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.**.

Tableau II-6 : Paramètres du dépôt par dip-coating et de la solution pour l'élaboration des films de chitosane.

Dip-coating	Vitesse de descente	500 $mm.min^{-1}$
	Temps immersion	1 min
	Vitesse de remontée	10 $mm.min^{-1}$
	Durée de séchage	2 h
	Température de séchage	80 °C
	Nombre d'itérations	1
Solution polymère	Concentration	1 % m
	Masse molaire	30 000 et 250 000 $g.mol^{-1}$
	Type de chitosane	natif ou phosphorylé
	pH	5

3.3 Par Layer-by-Layer

La procédure décrite ci-dessous pour la formation des films LbL est indépendante du substrat utilisé (substrats en wafer de silicium et plaques en alliage d'aluminium 3003).

L'élaboration des revêtements LbL se fait en deux étapes : une étape d'initialisation et une étape de croissance du film. La solution chargée négativement a été préparée avec de l'alginate de sodium (1 % m) (Aldrich), tandis que la solution chargée positivement a été préparée à partir du Nchitosane30 ou du Pchitosane30 ou du Nchitosane250 ou du Pchitosane250 (1 % m). Tous les polymères ont été solubilisés dans l'eau déionisée et le pH est ajusté à 5.

La première couche (étape d'initialisation) a été déposée en trempant pendant 5 min le substrat dans une solution de Branched PolyEthyleneImine BPEI (0,1 % m, pH = 10) suivie d'une étape de trempage de 5 min dans un bécher contenant de l'eau déionisée. Par la suite, le substrat a été immergé pendant 5 min dans la solution de polymère chargé négativement puis pendant 5 min dans la solution de polymère chargé positivement. Entre chaque trempage, le substrat a été immergé pendant 5 min dans de l'eau déionisée et séché à l'air comprimé.

Les couches ont ensuite été déposées par immersion alternée de 1 min du substrat dans la solution contenant le polymère anionique (alginate) puis dans la solution contenant le polymère cationique (chitosanes natifs ou modifiés). Après chaque étape d'immersion, le substrat a été immergé dans un bécher d'eau déionisée pendant 1 min et séché à l'air comprimé. Jusqu'à 10 bicouches (BL) ont été déposées sur les substrats.

4. Méthodes de caractérisation

4.1 Techniques de caractérisation des polymères

4.1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'ensemble des structures chimiques des produits fournis et synthétisés ont été caractérisés en RMN ^{1}H, ^{31}P ou ^{19}F si nécessaire (Les produits sont dissous entre 10 et 50 mg dans 0,6 mL de solvant) à l'aide d'un spectromètre RMN Avance Bruker 400 MHz à 25 °C. L'ensemble des déplacements chimiques sont donnés en ppm.

4.1.1.1 Détermination du T_1 pour la RMN ^{31}P quantitative

Suite à l'action du champ tournant B le vecteur de magnétisation macroscopique bascule d'un certain angle par rapport à sa position initiale M_0 pour se positionner au point M. Son retour à sa position initiale M_0 constitue le phénomène de RMN et ce retour est appelé

relaxation. Il faut donc attendre le retour en position M_0 pour avoir l'intégralité du signal. On distingue deux temps de relaxation : temps de relaxation longitudinale (magnétisation le long de l'axe z) généralement appelé T_1 et le temps de relaxation transversal (magnétisation dans le plan xy) généralement appelé T_2. Dans la plupart des cas, $T_2 < T_1$. Une reconstitution de 95 % de M_0 nécessite un temps de 5 à 6 fois T_1. Pour chaque pic obtenu en RMN ^{31}P, il a été possible de déterminer le T_1. Le plus long T_1 pour les pics situés aux alentours de 31 à 29 ppm qui est de l'ordre de 2,5 s pour un programme de pulse zg30 (C'est-à-dire que le vecteur de magnétisation a basculé d'un angle de 30° par rapport à sa position initiale). Ainsi, il faut attendre un délai $D_1 = 5*T_1$ entre chaque mesure pour réaliser de la RMN ^{31}P quantitative (avec une impulsion zg30) et dans notre ce D_1 sera au minimun de 13 s.

4.1.1.2 Détermination du degré de déacétylation

Entre 10 et 15 mg de chitosane natif sont solubilisés dans 0,6 mL de D_2O en ajoutant quelques gouttes d'acide trifluoacétique (TFA). Puis la solution est analysée en RMN ^1H. Le degré de déacétylation est obtenu en comparant l'intensité des signaux >C**H**–NH_2 et >CH–NCOC**H₃** du chitosane déacétylé et acétylé.

4.1.2 Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les structures chimiques des matériaux ont été aussi caractérisées par FTIR grâce à un spectromètre Nicolet 210. Les bandes IR d'absorbance sont reportés en cm^{-1} et correspond aux bandes les plus intenses.

4.1.3 Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

Les analyses par SEC ont été réalisées grâce à un appareil Varian PL-GPC-50 équipé d'un détecteur à indice de réfraction (RI). Deux colonnes de type aquagel-OH 8 µm sont utilisées avec un flux d'éluant de 1 $mL.min^{-1}$ à 25 °C. Le système a été calibré avec des standards Pullulan de différentes masses molaires. La solution tampon utilisée est préparée avec 16,5 g d'acétate de sodium (1,6 % m), 30 g d'acide acétique (2,9 % m), 1 g de bromure de lithium et 0,2 g de d'azoture de sodium pour 1 L d'eau ultrapure.

Avant toute injection, les échantillons sont dissous dans la solution tampon et filtrés avec grâce à des filtres en polyamide de porosité 0,20 µm.

4.1.4 Rhéomètre

Les solutions de chitosane ont été préparées en solubilisant les Nchitosanes dans une solution d'acide acétique (0,5 % m). Les Pchitosanes ont été dissous dans de l'eau désionisée à différentes concentrations (0,5 ; 1 ; 2 et 3 % m). Le pH de chaque solution a été ajusté à 5 en ajoutant quelques gouttes d'une solution de NaOH (1 M). La viscosité dynamique a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre AR1000. Une géométrie de cône / plan a été utilisée pour les mesures (angle de cône : 0,0349 radian, rayon : 60 mm, espace : 50 µm). Les taux de cisaillement varient de 1 à 500 $tr.min^{-1}$ avec 5 points par cycle. Les expériences ont été réalisées à 25 °C.

4.1.5 Potentiel zéta

Le Potentiel Zêta (PZ) a été mesuré pour des solutions de Nchitosane et Pchitosane à une concentration de 2 $g.L^{-1}$. Les Nchitosanes ont été solubilisés dans une solution d'acide acétique (1 M) et les Pchitosanes dans de l'eau déionisée. Le PZ a été mesuré pour différentes valeurs de pH (Nchitosane pH → 2 à 6,5 ; Pchitosane pH → 2 à 10) en utilisant un système Zetasiser 2000 (Malvern Instruments LtD). Le pH de la solution a été modifié par l'ajout de gouttes d'une solution NaOH 1 M. La tension appliquée aux électrodes de la cellule d'électrophorèse capillaire est de 10 V. La cellule Zetasizer 2000 a été rincée à l'eau désionisée avant chaque mesure. Toutes les expériences ont été effectuées à 25 °C.

4.1.6 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées à l'aide d'un TGA Q50 (instrument TA) à une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Environ 10 mg d'échantillon ont été placés dans un récipient en aluminium et chauffés de la température ambiante à 500°C sous atmosphère azoté (60 $mL.min^{-1}$).

4.2 Techniques de caractérisation des surfaces

4.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un Microscope Electronique à Balayage de type FEI Quanta 450 équipé d'un détecteur EDS Bruker Quantax SDD a été utilisé afin de caractériser et d'analyser la surface et la

composition des plaques en aluminium. Les observations de la microstructure et de la surface des alliages ont été réalisées en mode électrons secondaires et électrons rétrodiffusés.

Dans le cas des wafers de silicium, des coupes transversales des revêtements déposés ont été réalisées à l'aide d'un MEB, modèle 1450VP Leo. Les échantillons ont été refroidis par immersion dans l'azote liquide puis fracturés afin d'observer la tranche des échantillons.

4.2.2 Profilométrie

Afin d'évaluer l'épaisseur des revêtements LbL, une marche artificielle a été créée sur le film sur le substrat métallique. Un morceau de ruban adhésif a été collé sur le revêtement, puis une partie du revêtement est retirée par abrasion à l'aide d'un papier humide. Le morceau de ruban adhésif a été enlevé. Les mesures d'épaisseur ont été effectuées perpendiculairement à la marche créée. Le profilomètre utilisé est un DektakXT (Bruker, division de surface Nano). Un stylet de 2 µm a été utilisé avec une force de 3 mg afin de prévenir tous dommages au revêtement. Les mesures ont été effectuées sur une longueur de 2 mm avec une résolution de 0,1 $\mu m.pt^{-1}$.

4.2.3 Spectroscopie confoncale Raman

Les spectres Raman ont été obtenus à température ambiante sur une gamme entre 4000 et 50 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre BRUKER 110/S. La longueur du laser utilisé est de 532 nm avec une résolution de 2 cm^{-1}. Les spectres Raman ont été obtenus après une accumulation de signal pendant 60 s.

4.2.4 Goniomètre

L'angle de contact a été mesuré sur les surfaces métalliques et sur des plaques en alliage d'aluminium traitées avec solutions de N/Pchitosanes à 1 % m après un séchage de 80 ° C pendant 2 h avec un appareil de type OCA. Une goutte d'eau de 5 µL est déposée à l'aide d'une seringue SNS-D 051/025 sur la surface puis l'angle de contact et son évolution dans le temps (de 0 à 300 s) est mesuré à l'aide du logiciel SCA20. La mesure est répétée 5 fois pour chaque échantillons.

4.3 Technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique

4.3.1 Montage expérimental

Pour la mesure de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), une cellule classique à trois électrodes a été utilisée. Elle est constituée d'une électrode de travail, une contre-électrode (en platine) et une électrode de référence (sulfate mercureux en K_2SO_4, E = 0,651 V/ENH). Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées au potentiel de corrosion à l'aide d'un système VSP Biologic. La perturbation sinusoïdale appliquée est de 10 mV, sur une gamme de fréquence allant de 65 kHz à 0,01 Hz avec 8 points par décade.

Afin d'étudier l'effet inhibiteur des chitosanes natifs (Nchitosanes) et des chitosanes phosphorylés (Pchitosanes), l'électrode de travail utilisée est une électrode tournante en acier. Dans ce cas, les polymères (Nchitosanes et Pchitosanes) ont été solubilisés à une concentration de 3 % m dans une solution aqueuse (eau déionisée) d'acide acétique 1 % m pour les Nchitosanes et dans de l'eau déionisée pour les Pchitosanes. Le pH de la solution a été ajusté à 5 (en utilisant des solutions d'acide acétique ou de NaOH (1M)). La surface de l'acier a été polie avec des papiers SiC (grades 600, 1200, 2400 puis 4000) successifs, nettoyée à l'éthanol dans un bain à ultrasons puis séchée à l'air chaud. Une vitesse de rotation de 500 tr.min^{-1} a été choisie. Un schéma du montage est présenté sur la Figure II.1.

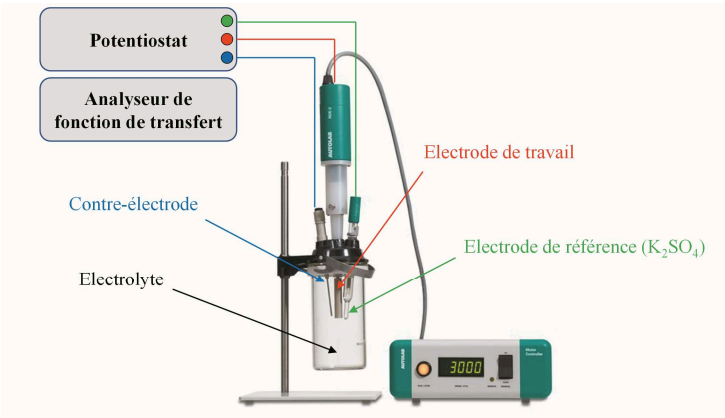


Figure II.1 : Schéma du montage utilisé pour les mesures électrochimiques avec une électrode à disque tournant (RDE).

Pour l'étude des revêtements, l'électrode de travail est une plaque métallique (alliage d'aluminium 3003) fixe. Un schéma du montage est montré sur la Figure II.2. La surface de

travail résultante est un disque de 15,9 cm^2. Les mesures ont été réalisées à température ambiante dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M) pour des temps d'immersion allant de 1 h à 72h.

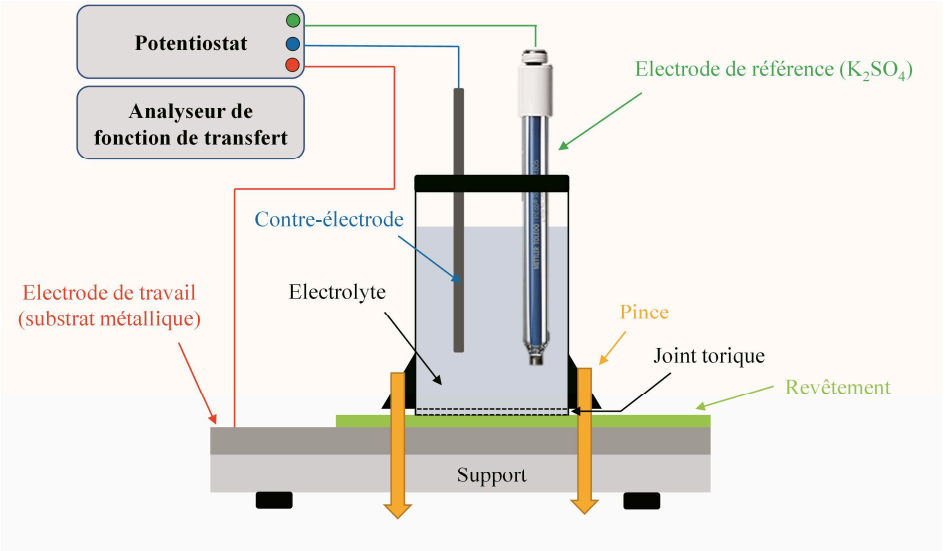


Figure II.2 : Schéma de la cellule utilisée pour les mesures d'impédance électrochimique sur les plaques en alliage d'aluminium.

4.3.2 Analyse des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance sont classiquement représentés en coordonnées de Nyquist : partie réelle (Z') de l'impédance en abscisse et partie imaginaire (Z'') en ordonnée ou en coordonnées de Bode : module (|Z|) et angle de phase (θ) en fonction de la fréquence.

Les paramètres alpha et Q du CPE peuvent également être déterminés par une méthode graphique. Le tracé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence permet tout d'abord de mettre en évidence une droite de coefficient directeur –α (Figure II.3a). Dans le cas de l'exemple, on obtient une valeur de α = 0,71. Le tracé du paramètre Q en fonction de la fréquence (Figure II.3b), calculé suivant l'équation II.1 [213], permet de mettre en évidence une valeur asymptotique de $Q = 5{,}5.10^{-4}\ s^{\alpha}.\Omega^{-1}.cm^{-2}$ pour une fréquence à 100 Hz dans cette exemple.

$$Q = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\frac{-1}{Z_j(2\pi f)^{\alpha}} \qquad \text{(Eq. II.1)}$$

où f représente la fréquence et Z_j la partie imaginaire de l'impédance.

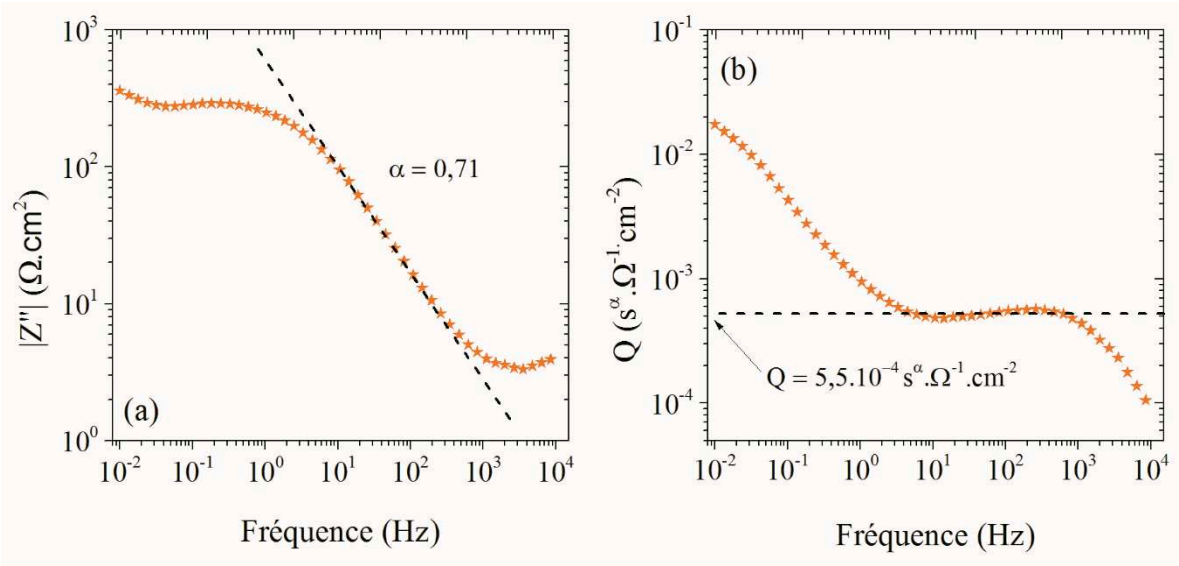


Figure II.3 : (a) Valeurs absolues de la partie imaginaire Z'' et (b) valeurs du paramètre Q en fonction de la fréquence pour une électrode en acier après 24 h d'immersion dans une solution de Pchitosane30 à pH = 5.

Il est possible d'extraire les valeurs de résistance de transfert de charge (R_t) graphiquement à l'aide des spectres d'impédance par extrapolation sur l'axe des réels de la première boucle capacitive (représentation de Nyquist). La valeur lue sur l'intersection de l'axe des réels retranchée de la valeur de la résistance de l'électrolyte donne la valeur de R_t (Figure II.4). Dans l'exemple présenté, R_t = 1143 Ω.cm^2.

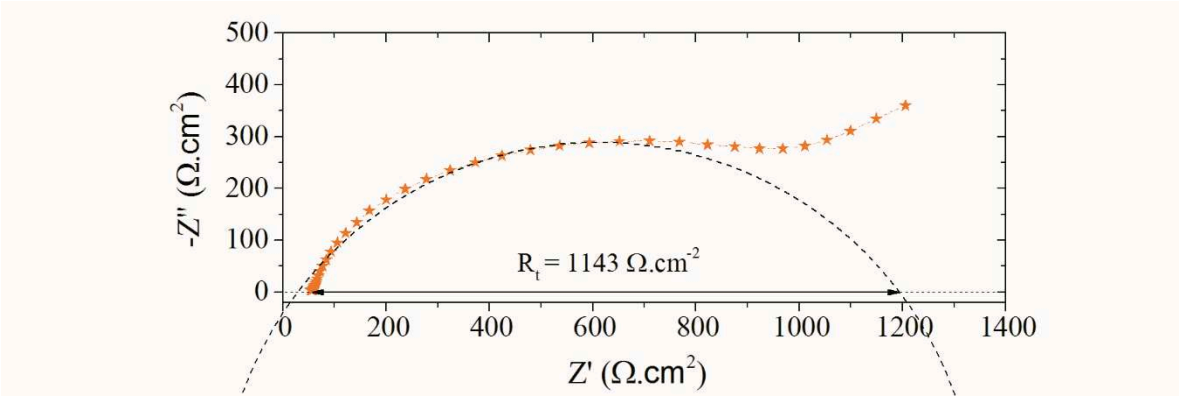


Figure II.4 : Extrapolation graphique de la résistance de transfert de charge à partir des diagrammes de Nyquist après 24 h d'immersion dans une solution de Pchitosane30 à pH = 5.

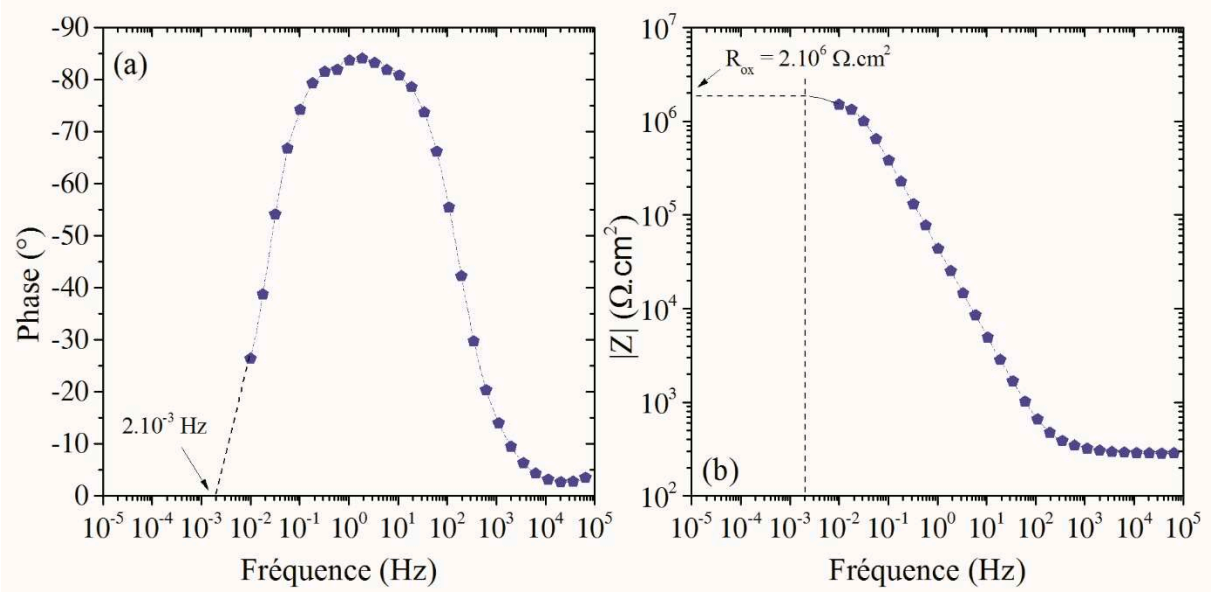


Figure II.5 : Détermination graphique de la résistance d'oxyde à partir des diagrammes de Bode d'une plaque en alliage d'aluminium 3003 après 48 h d'exposition à une solution de Na_2SO_4 0,1 M. (a) détermination de la fréquence correspondant et (b) extrapolation de la valeur du R_{ox} à partir de la fréquence déterminée.

Dans certains cas, l'extrapolation est très difficile à partir du diagramme de Nyquist en représentation de Nyquist car la courbe d'impédance boucle peu ou pas dans les basses fréquences. Pour ces cas là, nous avons utilisé une autre méthode graphique à partir des courbes d'impédance en coordonnées de Bode (Figure II.5). La valeur à basse fréquence de la phase est extrapolée jusqu'aux basses fréquences puis le module de l'impédance |Z| est extrapolé jusqu'à la fréquence déterminée précédemment. La valeur de |Z| obtenue correspond à la résistance d'oxyde dans le cas de l'alliage d'aluminium. Dans l'exemple, sur une plaque en alliage d'aluminium, la résistance d'oxyde (R_{ox}) a été estimée à environ 2.10^6 Ω.cm^2 après une exposition de 48 h à une solution de Na_2SO_4 0,1 M.

Chapitre III

Synthèses et caractérisations de chitosanes porteurs de fonctions adhérentes

Introduction 76

1. Caractérisation du produit de départ : le chitosane 77

1.1 Masse molaire du chitosane 77

1.2 Détermination du degré de déacétylation 78

1.3 Caractérisation en spectroscopie IR 80

1.4 Température de stabilité du chitosane 81

2. Phosphorylation du chitosane 82

2.1 Réaction de Moedrizer-Irani 82

2.2 Réaction de Kabachnik-Fields 84

2.3 Caractérisations du chitosane phosphorylé en solution 97

3. Le chitosane porteur de fonctions catéchol 104

Conclusion 109

Introduction

Il existe plusieurs types de modifications chimiques du chitosane afin d'améliorer ses propriétés anticorrosion que ce soit pour obtenir un bon inhibiteur en solution ou bien que ce soit pour réaliser un revêtement efficace. Dans le cas des inhibiteurs, les groupements greffés visent à favoriser l'adsorption du chitosane à la surface du métal. Dans le cas des revêtements, il est possible d'améliorer les propriétés d'adhésion et barrière grâce à des groupements spécifiques. Nous avons montré dans le chapitre I que la fonction amine seule n'apporte pas suffisament d'adhésion sur des substrats métalliques. Notre premier objectif est **d'élaborer des nouveaux chitosanes portant des groupements fonctionnels améliorant la protection contre la corrosion** par une meilleure adhésion et/ou adsorption.

Nous souhaitons donc dans un premier temps introduire sur le chitosane des fonctions adhérentes. La littérature montre que les acides phosphoniques et les groupements de type catéchol amènent une bonne adhésion sur des substrats métalliques et qu'il est possible de les ajouter sur le chitosane. Il s'agira donc **d'ajouter un maximum de fonctions acide phosphonique ou de fonctions catéchol sur les amines** du chitosane. Un comparatif d'adhésion pourra être effectué entre la fonction catéchol et les acides phosphoniques si un taux de greffage similaire est obtenu sur le chitosane.

Nous présenterons, dans la première partie, une caractérisation du chitosane à l'état natif. Puis dans une deuxième partie, le greffage de fonctions acide phosphonique sur le chitosane ainsi que ses propriétés en solution seront décrites. Enfin, le greffage de fonction catéchol sur le chitosane via la réaction d'amidification sera discuté.

1. Caractérisation du produit de départ : le chitosane

Le chitosane est un biopolymère issu de l'extraction puis de la déacétylation de la chitine. Il peut provenir de nombreuses espèces marines différentes et donc possède une grande diversité de pureté, masse molaire, degré de déacétylation etc… Il convient donc de bien caractériser les lots de chitosane avant leurs utilisations. Dans cette partie, la masse molaire et le degré de déacétylation seront déterminées. Les deux chitosanes choisis sont analysés thermiquement afin d'une part de quantifier la quantité d'eau présente initialement et d'autre part pour déterminer sa température maximale d'utilisation.

1.1 Masse molaire du chitosane

Le choix de la masse molaire est très important. En effet plus la masse molaire du chitosane sera importante plus la capacité de filmification lors du processus de dépôt sera grande. De plus, une masse molaire importante permettrait d'avoir plus d'enchevêtrements du squelette du chitosane et en conséquence une compacité supérieure limitant les chemins de diffusion pour l'eau ou les espèces agressives. En revanche, l'enchevêtrement pour des masses molaires moyennes voire plus petites sera plus faible. En conséquence, un revêtement à base de chitosane de faible et moyenne masses molaires pourrait avoir des propriétés barrière limitées. Cependant, ces chitosanes sont beaucoup plus facilement fonctionnalisables par une meilleure accessibilité de fonctions chimiques. L'utilisation de faible masse molaire devrait permettre d'obtenir des taux de fonctionnalisation plus important et donc des propriétés chimiques plus intéressantes.

Nous avons donc choisi de travailler sur deux masses molaires de chitosane pour pouvoir en évaluer l'influence de ce paramètre. Le premier chitosane de masse molaire moyenne est le Nchitosane30 avec une M_w = 30 000 g.mol^{-1} (valeur fournisseur) et le second chitosane de masse molaire plus importante est le Nchitosane250 avec une M_w = 250 000 g.mol^{-1} (valeur fournisseur).

Les masses molaires des chitosanes ont été controlées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à l'aide d'un réfractomètre et d'un étalonnage Pullulan. La Figure III.1 présente les chromatogrammes obtenus en SEC pour les deux grades de chitosanes et le Tableau III-1 les différentes valeurs de masses molaires et les dispersités.

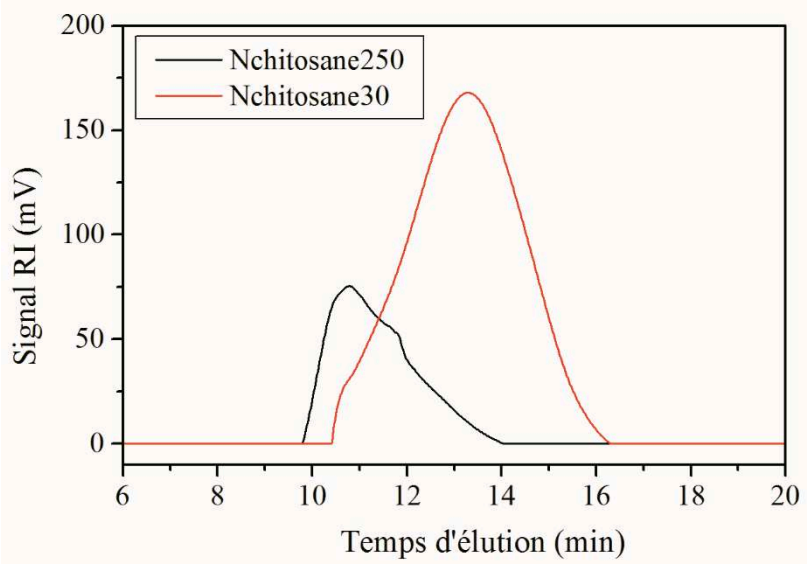


Figure III.1 : Analyses SEC dans le tampon des deux grades de chitosane, le Nchitosane250 (noir), le Nchitosane30 (rouge) pour un flux de 1 mL.min^{-1} à 25 °C.

Tableau III-1 : Caractéristiques des deux grades de chitosane : masse molaire moyenne en nombre (M_n), masse molaire moyenne en poids (M_w), degré de polymérisation en nombre (DP_n) et dispersité (Đ).

	M_n (g.mol^{-1})*	M_w (g.mol^{-1})	DP_n	Đ
Nchitosane30	25 000	35 000	150	3,2
Nchitosane250	130 000	250 000	800	1,9

Etalonnage Pullulan

On peut remarquer que la masse molaire moyenne en nombre (M_n), c'est-à-dire la moyenne des masses molaires pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur, est divisée par environ 5 entre le Nchitosane250 et le Nchitosane30. Ces valeurs sont conformes aux données fournisseurs.

1.2 Détermination du degré de déacétylation

Le degré de déacétylation du chitosane est très important puisqu'il conditionne à la fois le nombre d'amines libres pouvant réagir avec des molécules cibles et sa solubilité en milieu aqueux (plus son DDA sera élevé et plus il sera soluble).

Le DDA a été mesuré par spectroscopie RMN ^{1}H. Pour cela, le Nchitosane30 est solubilisé dans de l'eau deutérée (D_2O) avec quelques gouttes d'acide trifluoroacétique deutéré (TFA).

L'intérêt de cet acide est qu'il ne possède pas de proton visible en RMN ^{1}H dans le D_2O, permettant une interprétation plus facile du spectre. La Figure III.2 présente le spectre RMN ^{1}H du Nchitosane30.

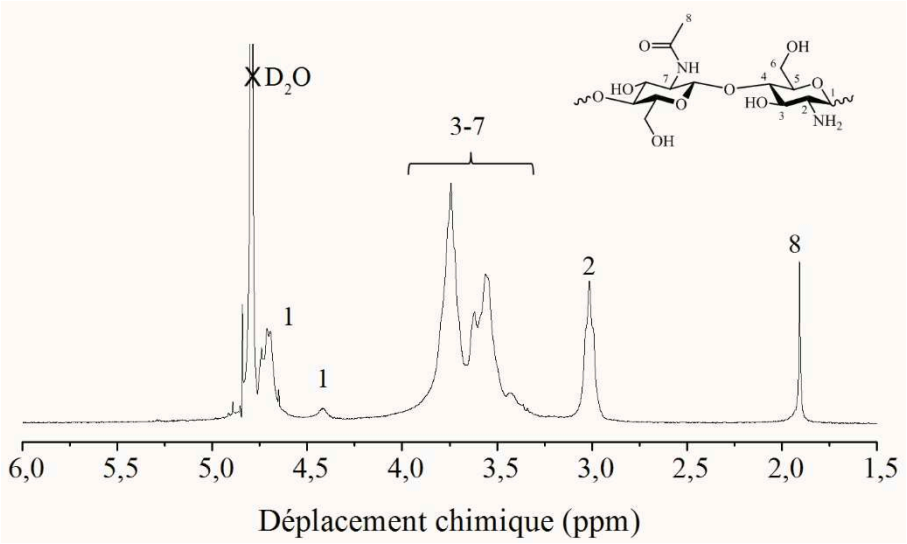


Figure III.2 : Spectre RMN ^{1}H du Nchitosane30 avec du TFA dans D_2O à 25 °C.

A partir du spectre de RMN ^{1}H de Nchitosane30 (Figure III.2), des protons anomériques H1 sont observés à des décalages chimiques élevés (4,4 et 4,7 ppm), en raison de l'orientation de la liaison glycosidique par rapport à l'oxygène du cycle. Le proton H2 situé en position α de l'amine est observé à 3 ppm. Les protons H3, H4, H5, H6 et H7 qui sont reliés au cycle à 6, produisent un signal large au milieu du spectre en raison de leurs densités électroniques similaires et sont observés entre 3,4 et 4,0 ppm. Enfin, le proton H8, observé à 1,9 ppm, représente trois protons de l'unité N-acétylglucosamine [8]. L'équation III.1 présente le calcul du DDA. Dans le cas du Nchitosane30 le DDA est de 92 %. Le même résultat a été obtenu pour le Nchitosane250.

$$DDA = 1 - \frac{\int H8}{3 \int H2} \qquad \text{(Eq. III.1)}$$

Cette méthode diffère légèrement de la méthode Hirai, plus classique, qui prend en compte le massif H3-7 et H2. Les deux méthodes ont été comparées et donnent des résultats similaires (à cause du haut taux de déacétylation).

1.3 Caractérisation en spectroscopie IR

La spectroscopie infra-rouge (IR) est une méthode qualitative permettant de mettre en évidence la création ou la disparition de nouvelles liaisons chimiques. En particulier dans le cas du chitosane, l'évolution de la liaison N-H de la fonction NH_2 sera déterminante dans le suivi d'une réaction. La Figure III.3 présente le spectre IR du Nchitosane30 avec l'ensemble des attributions.

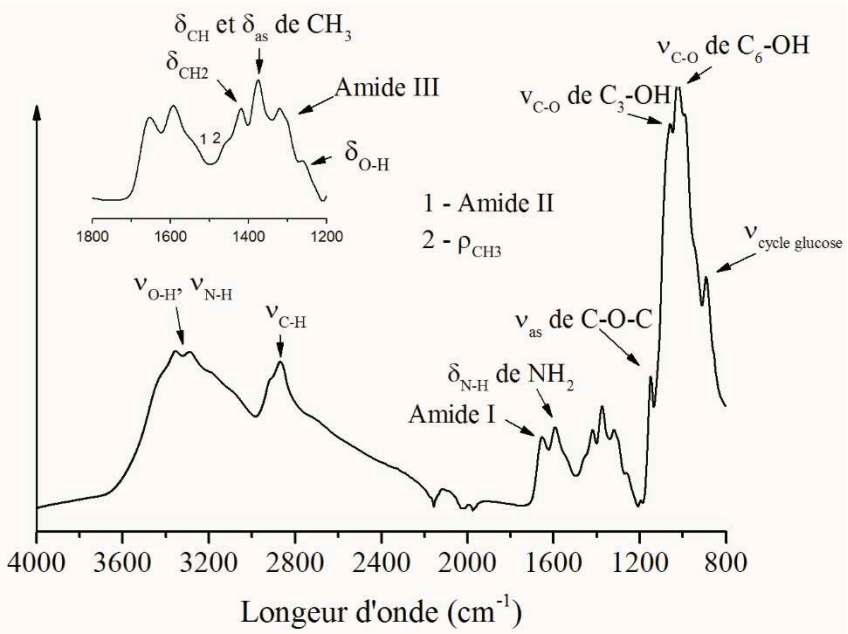


Figure III.3 : Spectre IR d'une poudre de Nchitosane30 à 25 °C.

Brièvement, le large pic entre 3700 et 3000 cm^{-1} correspond à la bande de vibration d'élongation des liaisons N–H et O–H et le pic aux alentours de 2860 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation de la liaison C–H sp^3. Le chitosane n'est pas complètement déacétylé d'où la présence des pics à 1653 et 1540 cm^{-1} attribués respectivement à l'amide I et à l'amide II. La bande de vibration de déformation de la liaison $–NH_2$ (1592 cm^{-1}) est relativement intense par rapport aux bandes de vibration de l'amide I et de l'amide II due au faible taux d'acétylation du chitosane utilisé (> 90 %). L'ensemble des pics entre 1183 et 800 cm^{-1} est dû aux vibrations d'élongation des liaisons C–O–C et C–O de l'unité glucosidique.

1.4 Température de stabilité du chitosane

Les courbes ATG sont présentés à la Figure III.4. Les polymères possèdent initialement environ 5 % d'eau, ce qui est logique pour des polymères hydrophiles. Les deux chitosanes présentent une température de dégradation à 3 % (T_d 3 %) relativement similaire autour de 250 °C (244 °C pour le Nchitosane30 et 277 °C pour le Nchitosane250) avec un haut taux de charbonnement à 500 °C (40 %) qui est en accord avec la littérature [215].

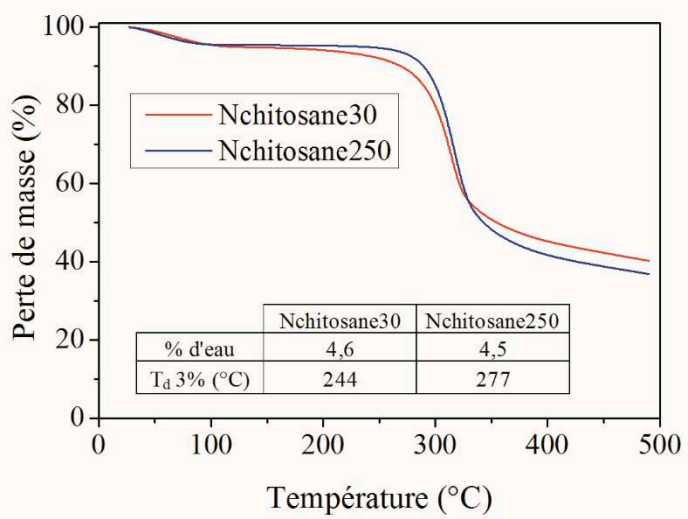


Figure III.4 : Courbes thermogravimétriques sous atmosphère azoté (60 mL.min^{-1}) du Nchitosane30 (rouge) et du Nchitosane250 (bleu). Vitessse de chauffe : 10 °C/min.

Dans cette partie, nous avons caractérisé les deux grades de chitosane qui seront utilisés dans la thèse. L'analyse en RMN ^{1}H a permis de calculer le degré de déacétylation de chaque chitosane de l'ordre de 92 % pour chaque grade. C'est-à-dire que 92 % des fonctions azotées sont sous la forme amine primaire et sont disponibles soit pour adhérer au substrat métallique soit pour être chimiquement modifiées avec d'autres groupements spécifiques. Enfin, lors de la synthèse de chitosane modifié, l'évolution du pic du proton situé en α de l'amine pourra être suivi afin de déterminer si la réaction sur l'amine a bien été réalisée ou non. Le suivi de la bande d'absorption de la liaison N–H en FTIR sera aussi déterminant.

2. Phosphorylation du chitosane

2.1 Réaction de Moedrizer-Irani

De nombreux d'auteurs se sont intéressés à la réaction de Moedritzer-Irani afin d'introduire des groupements phosphoniques sur le chitosane pour diverses applications [216–220]. Elle permet d'obtenir des acides phosphoniques en une seule étape (Schéma III.1). La réaction de Moedrizer-Irani a d'abord été effectuée sur de la glucosamine en tant que modèle qui présente une solubilité dans l'eau à tout pH. La Figure III.5 présente les spectres RMN du proton et du phosphore de la glucosamine après la réaction de Moedrizer-Irani.

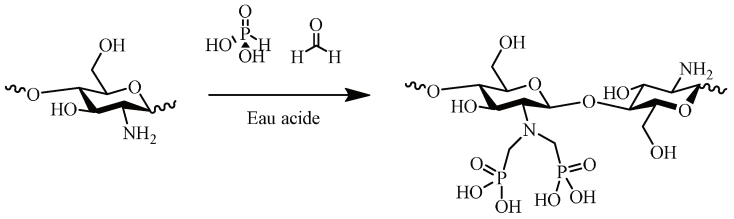


Schéma III.1 : Synthèse du N,N-méthylène diphosphonique chitosane via la réaction de Moedrizer-Irani.

Le spectre RMN ^{31}P présente un pic singulet dédoublé centré à 3,1 ppm avec une constante de couplage de 664 Hz et un pic à 0,1 ppm qui correspond à l'acide phosphoreux H_3PO_3 et l'acide phosphorique H_3PO_4 respectivement [201]. Cependant, aucun autre signal correspondant à un groupement phosphonique est apparu sur le spectre signifiant que la réaction de Moedrizer-Irani ne s'est pas produite sur la glucosamine. Nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des fonctions phosphoniques sur la glucosamine et sur le chitosane via la réaction de Moedrizer-Irani et ce quelque soient les conditions expérimentales utilisées (voir chapitre II).

En revanche, sur le spectre RMN ^{1}H (Figure III.5a), on remarque l'apparition d'un pic aux alentours de 2,9 ppm qui a été attribué à une méthylation des amines [221]. Lebouc *et al.* ont montré la prédominance de la méthylation des amines conduisant à du N-méthyl et du N,N-diméthyl chitosane [195]. Cette observation a été confirmée par Illy *et al.* qui n'ont pas été en mesure de synthétiser le N,N-acide diphosphonique chitosane via la réaction de Moedritzer-Irani sur des oligochitosanes de M_w = 5 000 g.mol^{-1} [199]. Lebouc *et al.* explique d'une part

la formation de H_3PO_4 et d'autre part la méthylation des amines selon un mécanisme basé sur la réaction de Leuckart-Wallart (Schéma III.2). Dans une première étape, les groupes amino réagissent avec le formaldéhyde pour donner une imine, qui est réduite par l'acide phosphoreux résultant en N-méthyl et N,N-diméthyl chitosane et HPO_3. HPO_3 est instable et réagit avec l'eau pour donner H_3PO_4.

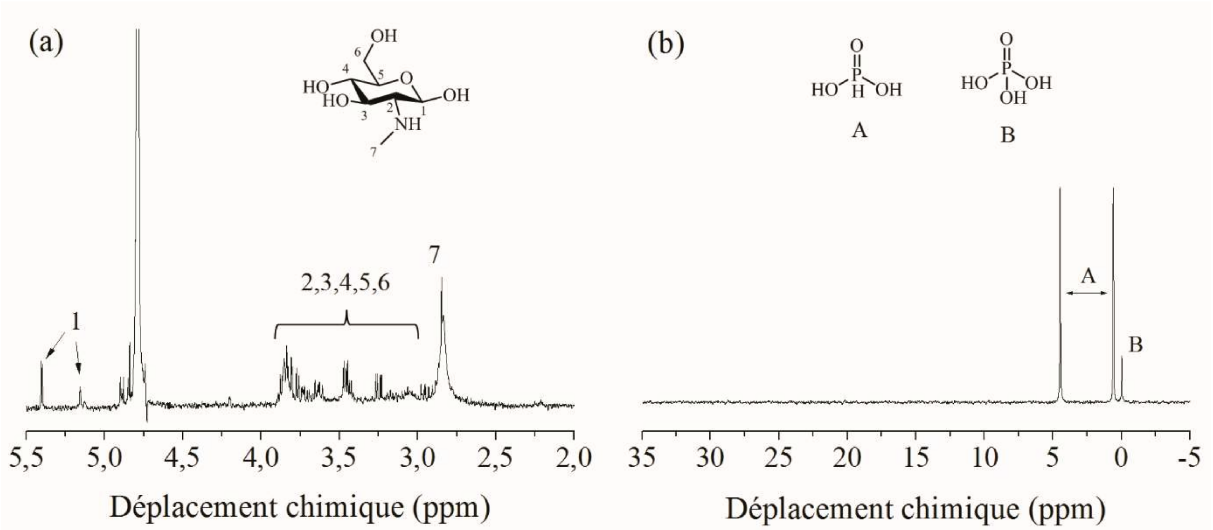


Figure III.5 : Spectres RMN (a) ^1H et (b) ^{31}P de la glucosamine après la réaction de Moedrizer-Irani dans le D_2O à 25 °C.

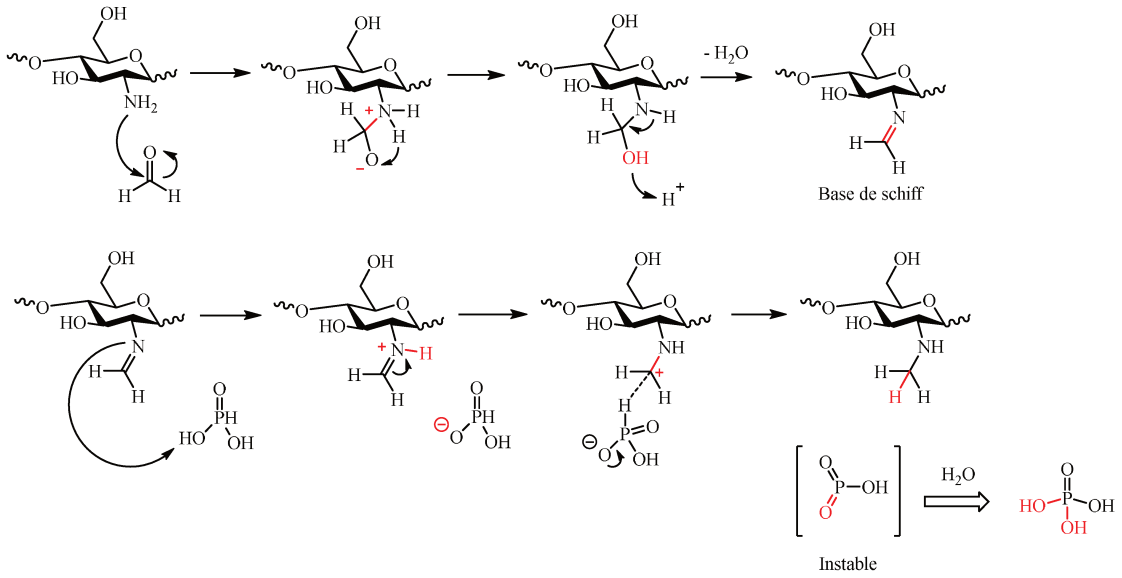


Schéma III.2 : Méthylation des amines conduisant au N-méthyl chitosane et à l'acide phosphorique **[221]**.

La réaction de Moedrizer-Irani sur le chitosane afin d'obtenir du N,N-diphosphonique chitosane n'est pas appropriée dans ce cas. Cependant, cette structure peut être obtenue en deux étapes via la réaction de Kabachnik-Fields puis une étape d'hydrolyse.

2.2 Réaction de Kabachnik-Fields

La réaction de Kabachnik-Fields est une réaction quasiment identique à la réaction de Moedritzer-Irani. La seule différence réside dans l'utilisation d'un phosphonate d'alkyle à la place de l'acide phosphoreux. En revanche, cette voie nécessite une étape d'hydrolyse en milieu acide supplémentaire afin d'obtenir les acides phosphoniques correspondants. Très peu d'études traitent de cette réaction sur le chitosane. Seuls Illy *et al.* [199] ont travaillé sur la phosphorylation d'oligochitosanes via la réaction de Kabachnik-Fields et ont pu atteindre des degrés de substitution (DS) d'environ 45 %.

Afin d'obtenir des acides phosphoniques sur le chitosane, nous avons décidé d'utiliser cette voie (Schéma III.3). Un greffage maximal en acide phosphonique sur le chitosane sera visé afin de valider l'intérêt de cette fonction en terme de propriétés anticorrosion.

Tout d'abord, le phosphonate de diméthyle et le formaldéhyde sont ajoutés sur le chitosane pour former la pince aminophosphonate puis les groupements esters phosphoniques sont hydrolysés afin d'obtenir les acides phosphoniques correspondants.

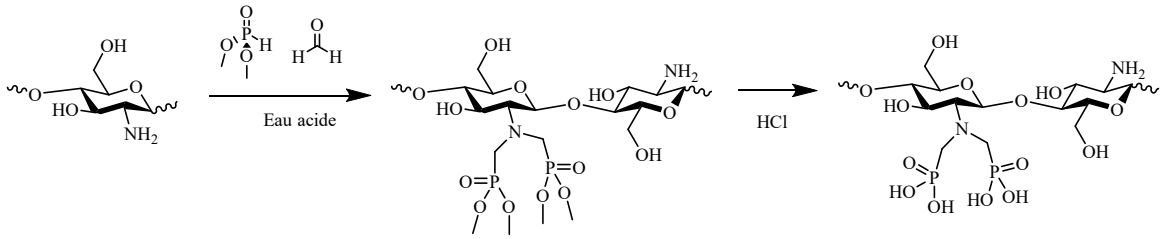


Schéma III.3 : Synthèse du N,N-méthylène phosphonique ester chitosane suivie d'une étape d'hydrolyse.

Dans le présent travail, des chitosanes de masses molaires élevées (Nchitosane30 et Nchitosane250) ont été utilisés, ce qui nécessite une solubilisation dans un milieu acide (pH = 4,5 – 5). La réaction de phosphorylation a d'abord été effectuée sur le Nchitosane30, qui était plus facile à manipuler et à solubiliser que le Nchitosane250.

Une première réaction de Kabachnik-Fields a été effectuée dans les mêmes conditions que la réaction de Moedrizer-Irani. Le formaldéhyde est d'abord ajouté dans la solution afin de former une imine puis le phosphonate de diméthyle est ajouté à la réaction dans un second temps. Un suivi cinétique de la réaction est effectué à partir du brut réactionnel. Dans ce cas, le chitosane n'est pas visible en RMN ^{1}H et RMN ^{31}P car le milieu est trop dilué (1 % m). Cependant, il est possible de suivre l'évolution du réactif phosphoré de départ. La Figure III.6 montre la consommation en RMN ^{31}P du phosphonate de diméthyle (en %) à 60 °C en présence de chitosane avec les espèces phosphorées qui se forment au cours du temps.

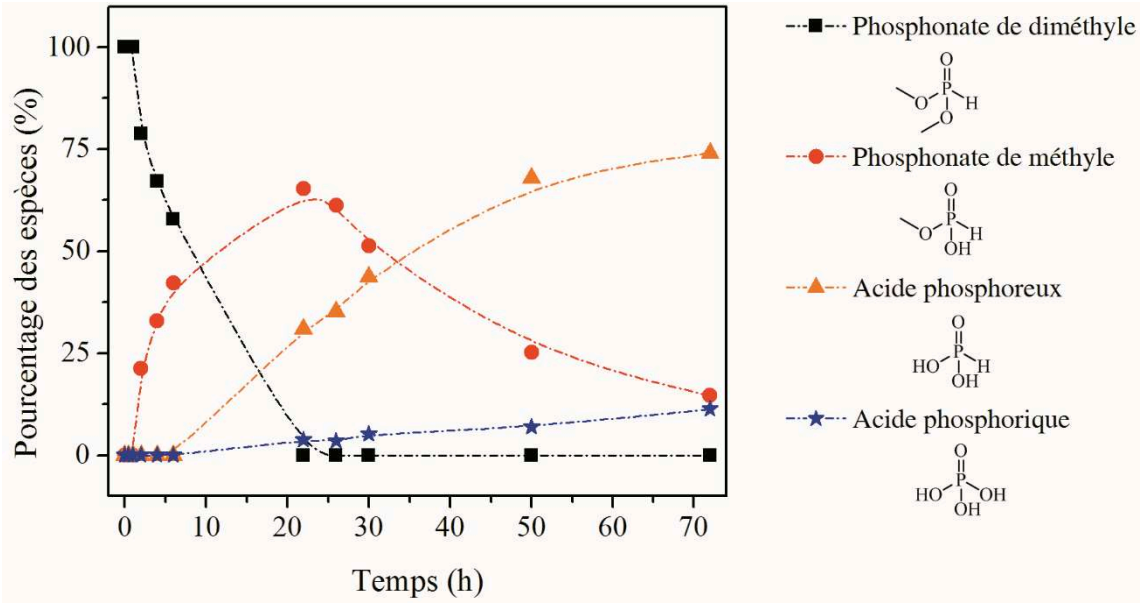


Figure III.6 : Consommation en pourcentage du phosphonate de diméthyle dans le milieu réactionnel (1 % m d'acide acétique et 1 % m de Nchitosane30) à 60 °C.

En RMN ^{31}P, le phosphonate de diméthyle présente un doublet de quadruplet avec un pic centré à 13,8 ppm et une constante de couplage de 411 Hz. On remarque au fur et à mesure de la réaction l'apparition d'un doublet de quadruplet centré à 8,4 ppm avec une constante de couplage de 649 Hz. Ce produit a été attribué au phosphonate de méthyle. Puis, à partir de 10 h de réaction, on remarque l'apparition d'un doublet de singulet centré à 3 ppm avec une constante de couplage de 664 Hz. Le produit est simplement issu de la double hydrolyse du phosphonate de diméthyle pour donner l'acide phosphoreux. En fin de réaction l'acide phosphorique est formé (pic à -0,1 ppm). En conclusion, le phosphonate de diméthyle est instable dans le milieu réactionnel, il va s'hydrolyser au cours du temps pour donner d'abord

du phosphonate de méthyle puis de l'acide phosphoreux qui ne réagira pas comme nous l'avons montré précedemment dans la réaction de Moedritzer-Irani.

Georgiev *et al.* [222] et Vassileva *et al.* [223] ont proposé un mécanisme concernant la déalkylation du phosphonate de diméthyle en présence d'une amine. Le mécanisme est présenté au Schéma III.4.

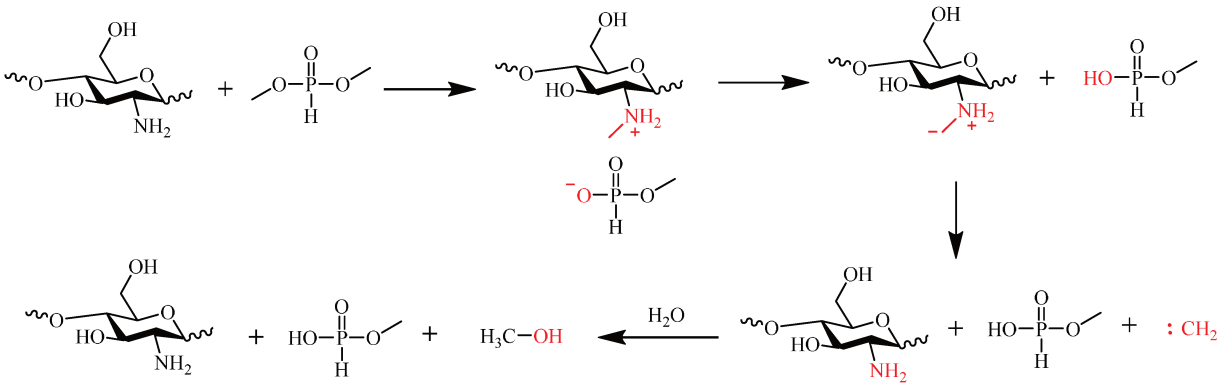


Schéma III.4 : Mécanisme proposé par Georgiev de déalkylation du phosphonate de diméthyle en présence de chitosane.

Le phosphonate de diméthyle réagit avec l'amine primaire du chitosane pour former un sel d'ammonium de méthyle avec le phosphonate de méthyle. Le sel d'alkyle n'étant pas stable, il se réarrange et forme un carbène qui va réagir à son tour avec l'eau pour former du méthanol. D'autre part, le pH du milieu réactionnel a fortement diminué au cours de la réaction, de pH = 5 (au début de la réaction) à pH = 1 (en fin de réaction). Il n'est pas à exclure que l'acidité de la solution contribue aussi à l'hydrolyse du phosphonate de diméthyle.

Après la réaction de Kabachnik-Fields, le Pchitosane30 est analysé en spectroscopie IR (Figure III.7a). On retrouve les principaux pics du chitosane avec notamment un pic à 1633 cm^{-1} correspondant à l'amide I et un massif important entre 1200 et 800 cm^{-1} caractéristique des liaisons glycosidiques du chitosane. En revanche, après la phosphorylation on remarque la disparition du pic correspondant à la bande de vibration de la liaison N–H de NH_2 (1592 cm^{-1}) au profit d'un nouveau pic apparaissant à 1527 cm^{-1}. Ce pic a été attribué à la bande de vibration de la liaison N–H d'une amine secondaire (R_2NH). De plus on retrouve également deux bandes caractéristiques du groupe phosphonate : à 1190 cm^{-1} correspondant à l'étirement de la double liaison P=O et à 780 cm^{-1} correspondant à la déformation de la liaison P–O–C. Le réaction de Kabachnik-Fields a donc bien eu lieu sur le chitosane.

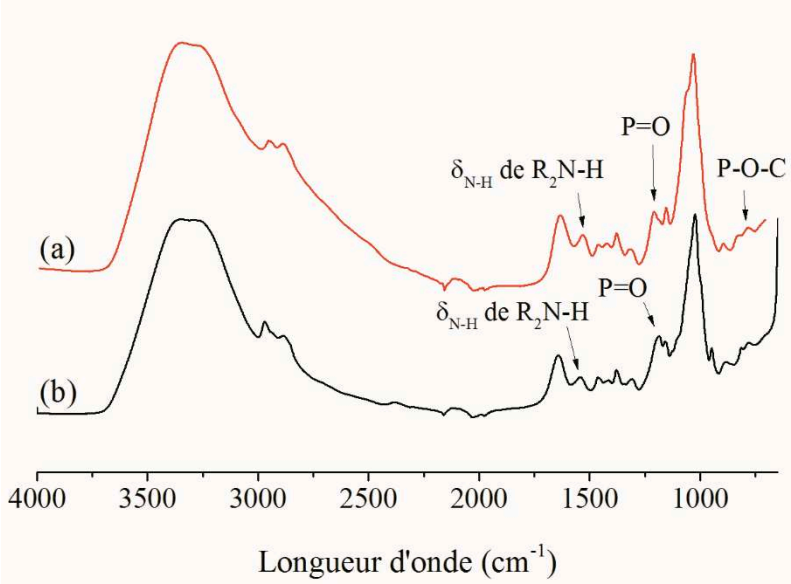


Figure III.7 : Spectres IR d'une poudre de Pchitosane30 à 25 °C : (a) avant et (b) après hydrolyse à un pH = 1 (HCl).

Le degré de substitution (DS) du N,N-méthylènephosphonique ester chitosane a été évalué à partir du spectre de RMN ^{1}H en comparant les intensités des pics du chitosane non fonctionnalisé >C**H**-NH_2 et du chitosane fonctionnalisé >C**H**-NR_2 (Eq. III.2). Le DS en ester phosphonique est faible, de l'ordre de 10 à 30 % quelque soit les paramètres utilisés (Tableau III-2). Un temps de réaction important (72 h) à des températures de 60 à 80 °C semble dégrader complètement la structure du chitosane puisque il n'a pas été possible de le précipiter dans l'isopropanol. Une diminution de la concentration massique d'acide acétique introduit initialement pour dissoudre le chitosane semble augmenter légérement le DS en ester phosphonique sur le chitosane. Illy *et al.* ont obtenu un degré de substitution plus élevé d'environ 45 %, mais la phosphorylation a été effectuée sur des oligochitosanes à pH initial neutre [199]. Pour les travaux actuels, un pH de 5 était nécessaire afin de solubiliser le Nchitosane30.

$$DS_{\text{ester phosphonique}}(\%) = \frac{\int H2'}{\int H2 + \int H2'} \times 100 \qquad \text{(Eq. III.2)}$$

Tableau III-2 : DS en ester phosphonique sur du Nchitosane30 en fonction de la température, du nombre d'équivalent, du temps de réaction et de la concentration en acide acétique.

T (°C)	NH_2 : P* : F**	Temps (h)	% AA***	DS (%)
40	1 : 2 : 3	72	1	17
60	1 : 2 : 3	72	1	/(1)
80	1 : 2 : 3	72	1	/(1)
60	1 : 4 : 3	48	1	15
60	1 : 2 : 3	48	1	24
60	1 : 2 : 3	24	1	18
60	1 : 2 : 3	28	0,5	32
60	1 : 4 : 3	31	0,5	27

*(1)Pas de précipitation possible du chitosane dans l'isopropanol, *Phosphonate de diméthyle, **formaldéhyde ***acide acétique*

Le taux de greffage relativement faible obtenu sur le chitosane est expliqué d'une part par la dégradation du phosphonate de diméthyle et à une forte diminution du pH pendant la réaction. Le phosphonate de diméthyle n'est très rapidement plus disponible au profit du phosphonate de méthyle et de l'acide phosphoreux. En outre, nous avons démontré que cette réaction ne fonctionnait pas sur le chitosane à partir de l'acide phosphoreux (Moedrizer-Iranni). De plus, un pH de 1 et la présence d'acide phophoreux sont observés en fin de réaction. Le chitosane se dégrade pour des temps longs en milieu très acide, c'est pour cela que dans certain cas, le chitosane ne précipite pas en fin de réaction dans l'isopropanol. L'utilisation d'une solution moins concentrée en acide acétique au départ de la réaction semble permettre d'obtenir un DS légèrement supérieur.

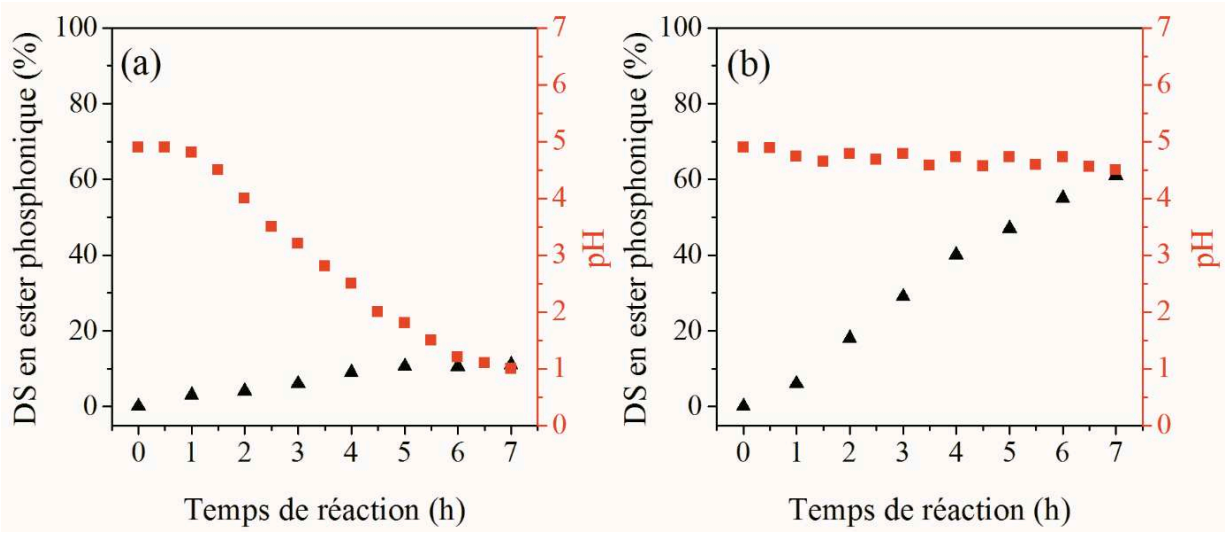


Figure III.8 : DS en ester phosphonique sur le Nchitosane30 (triangle noir) et évolution du pH pendant le temps de réaction (carré rouge) avec des ajouts fractionnés de phosphonate de diméthyle : (a) le pH est libre et (b) le pH est maintenu à 5 en ajoutant du NaOH (1 M).

Des ajouts fractionnés en phosphonate de diméthyle seront dorénavant réalisés afin d'éviter sa dégradation dans la solution. Pour analyser l'effet du pH sur la réaction de phosphorylation, nous avons suivi à la fois le DS et le pH en fonction du temps de réaction (Figure III.8). Sur la Figure III.8a, on peut voir que lorsque la réaction se poursuit, le pH diminue drastiquement passant de 5 à 1. Selon la littérature, les faibles valeurs de pH engendrent la dégradation du phosphonate de diméthyle en phosphonate de méthyle puis en acide phosphoreux, ce qui explique la faible valeur du pH [195,222,223]. Pour surmonter ce problème, le pH de la solution est maintenu à 5 en ajoutant du NaOH 1 mol.L^{-1} toutes les heures et du phosphonate de diméthyle (1,3 eq : 1 éq. / NH_2) a également été ajouté tout au long de la réaction. La Figure III.8b montre l'évolution du DS en ester phosphonique sur le chitosane pour un pH constant à 5. Après 7 h, on obtient un DS proche de 55 %. Ainsi, l'effet négatif d'un pH bas sur la réaction de phosphorylation du chitosane a été supprimé. Afin de vérifier s'il est possible d'obtenir un DS encore plus important, la réaction est prolongée jusqu'à 16 h et un DS d'environ 60 % a été obtenu, ce qui semble être un taux limite de fonctionnalisation des amines. Il est important de noter que le degré de ionisation des amines du chitosane en solution est de l'ordre de 50 % pour un pH situé entre 4,5 et 5. C'est-à-dire qu'à ce pH, le chitosane est constitué de 50 % de NH_3^+ et d'environ 50 % de NH_2 [224]. Sous la forme protonée, l'amine du chitosane n'est pas réactive pour former une imine. De plus, avec la formation de N,N-methylène phosphonique ester, l'équilibre se déplace permettent de

monter à des taux de fonctionnalisation légèrement supérieur à 50% (pourcentage de NH_2 disponible).

L'hydrolyse acide des esters phosphoniques a largement été utilisée pour la préparation des acides phosphoniques [225]. Dans notre cas, l'hydrolyse a également été effectuée à pH = 2 et 3, mais aucune fonction acide phosphonique n'a été obtenu. En revanche, à pH = 1 l'hydrolyse des esters phosphoniques semble efficace. Le spectre IR du Pchitosane30 a été réalisé mais aucun changement notable n'a été observé (Figure III.7b).

Les spectres RMN ^{1}H et RMN ^{31}P du Nchitosane30 et du Pchitosane30 avant et après l'étape d'hydrolyse sont montrés aux Figure III.9 et Figure III.10 respectivement, et décrits ci-dessous.

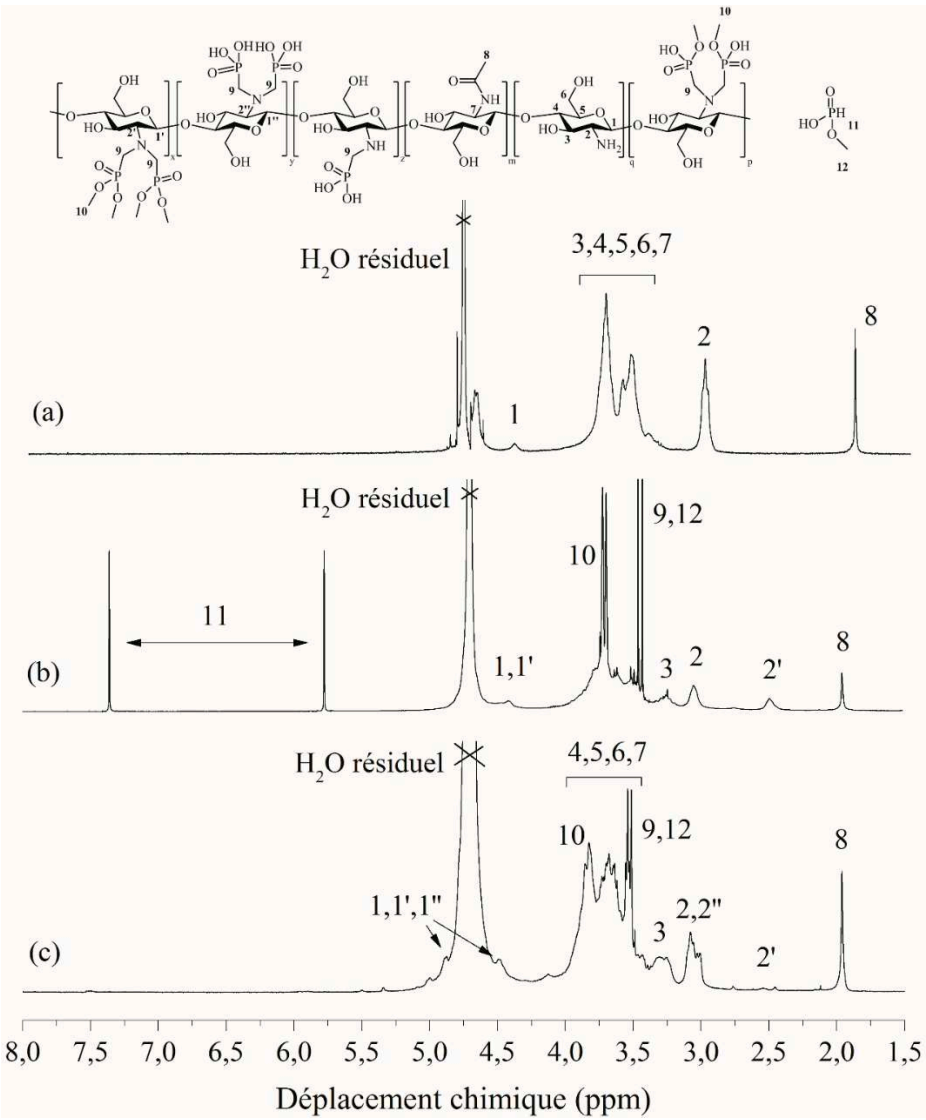


Figure III.9 : Spectres RMN ^{1}H dans le D_2O à 25 °C de : (a) Nchitosane30, (b) Pchitosane30 avant hydrolyse et (c) Pchitosane30 après hydrolyse à pH = 1 (HCl).

Après la réaction de Kabachnik-Fields sur Nchitosane30, un déplacement (H2 de 3,1 ppm à H2' à 2,5 ppm) du proton situé en position α de la fonction amine du cycle chitosane est observé (Figure III.9b) [199]. De plus, un doublet est visible à 3,5 ppm (pic 9) et attribué au méthylène entre les atomes de phosphore et d'azote. A l'issue de la première étape, même après la purification par précipitation, le phosphonate de monométhyle est toujours présent (H11). Ce produit secondaire est difficile à retirer du fait de sa forte intéraction avec les amines du chitosane. Les résultats de la RMN ^{1}H ont confirmé la synthèse du chitosane phosphorylé. L'analyse du spectre RMN ^{1}H du Pchitosane30 hydrolysé (Figure III.9c) ne permet pas de connaître sa structure, si ce n'est que le signal des protons situés en position α de l'amine du Pchitosane30 (H2') est décalé à 3,1 ppm (H2"). On note cependant la présence du pic 2' après l'étape d'hydrolyse signifiant que la déprotection des P–OMe n'est pas complète. La RMN ^{1}H a permis de vérifier la fonctionnalisation du chitosane par la réaction de Kabachnik-Fields mais n'a pas permis de confirmer l'hydrolyse des fonctions ester car les pics H2 et H2" se chevauchent. La RMN ^{31}P a donc été réalisée pour déterminer le DS en acide phosphonique du Pchitosane30.

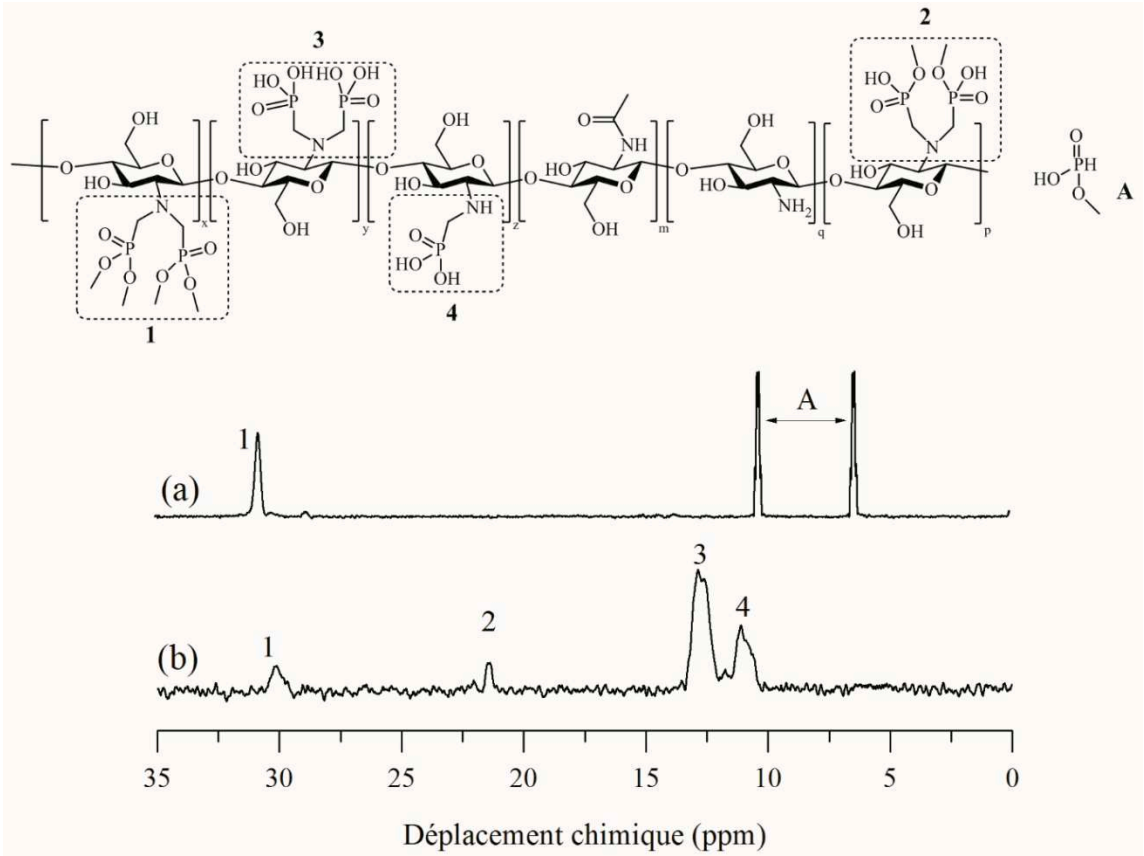


Figure III.10 : Spectres RMN ^{31}P dans le D_2O à 25 °C de : (a) Pchitosane30 avant hydrolyse et (b) Pchitosane30 après hydrolyse à pH = 1 (HCl).

Contrairement à la RMN ^{1}H, qui est dans la grande majorité des cas, quantitative il faut prendre quelques précautions pour la RMN ^{31}P. Pour avoir des informations quantitatives en RMN ^{31}P, il faut déterminer le temps de relaxation T_1 minimum (voir chapitre II.4.1.2). Pour les atomes de phosphore présents sur ces expèces chimiques, il faut un $T_1 > 13$ s (pour un zg30).

Pour le Pchitosane30 avant hydrolyse (Figure III.10a), on observe un pic à 31 ppm (pic 1), correspondant aux groupes ester phosphonique : $R_2P(O)(OMe)_2$ [199,226]. A ce stade, il est impossible de détermier si l'on obtient des diesters phosphoniques ou bien des monoesters phosphoniques. En effet, l'obtention d'un diester phosphonique se fait en trois étapes : l'amine du chitosane réagit avec le formaldéhyde pour former une imine (Schéma III.5a), puis via la réaction de Kabachnik-Fields, le premier groupement phosphonique est ajouté (Schéma III.5b). La formation d'une imine n'est alors plus envisageable, le mécanisme de Pudovik est alors proposé (Schéma III.5c) qui permet de synthétiser l'hydroxyméthylphosphonate qui peut réagir sur l'amine secondaire.

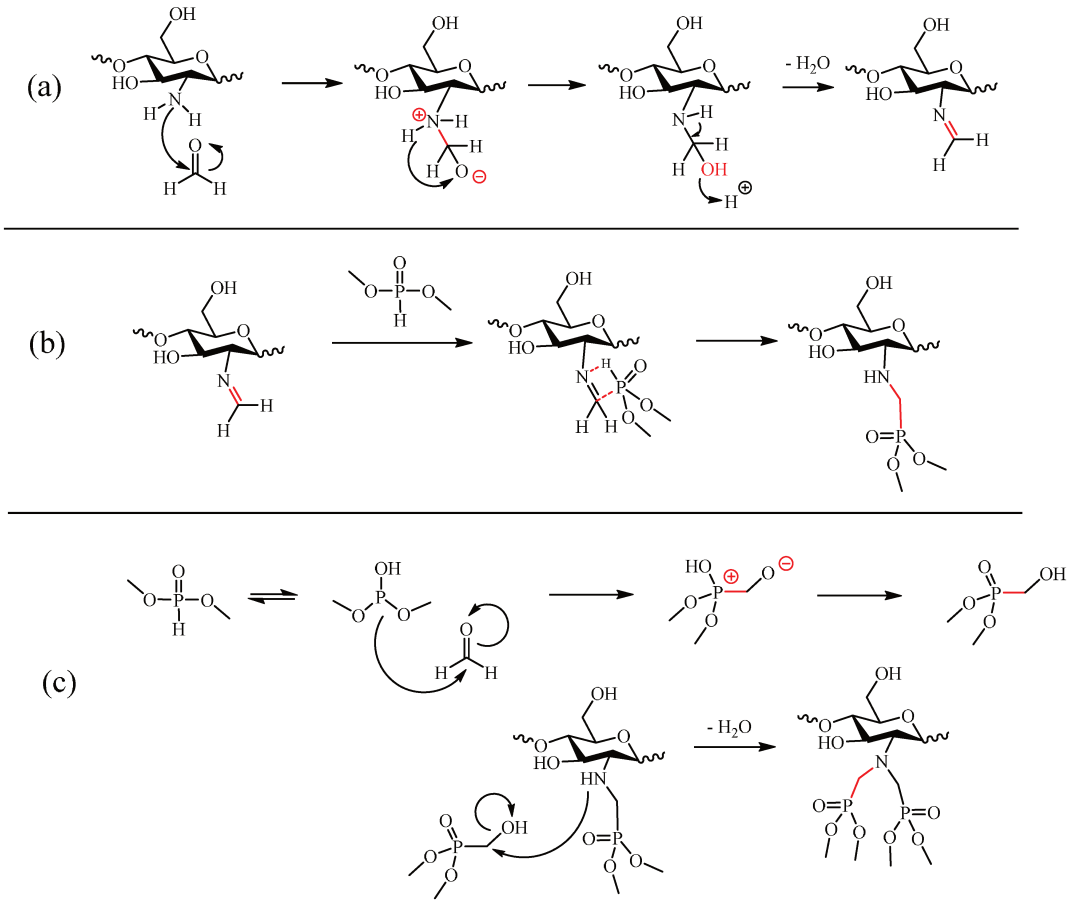


Schéma III.5 : (a) Formation d'une imine à partir du formaldéhyde, (b) réaction de Kabachnik-Fields et (c) réaction de Pudovik.

Le pic, autour de 28 ppm, peut être attribué à l'hydroxyméthylphosphonate de diméthyle qui se forme pendant la réaction de phosphorylation. La disparition du pic autour de 14 ppm (^{1}J = 723 Hz) [227] souligne le fait que le phosphonate de diméthyle a presque été entièrement éliminé après les précipitations. Un doublet de quadruplet est également observé centré à 8 ppm avec une constante de couplage de 649 Hz (pic A). Ce signal est attribué au phosphonate de méthyle [199,201]. En raison de sa forte interaction avec l'amine libre résiduelle du Nchitosane30, le phosphonate de méthyle est difficile à éliminer. Cependant, il ne cause pas de problème pour la réaction d'hydrolyse vu que l'on travaille en excès d'acide. Un spectre RMN ^{31}P de Pchitosane30 après l'étape d'hydrolyse est montré à la Figure III.10b. Le pic initial à 31 ppm (pic 1) est partiellement décalé à 21 ppm (pic 2) correspondant au groupe monoester phosphonique sur le chitosane et est ensuite décalé à 11 – 13 ppm correspondant au groupe acide phosphonique (pics 3 et 4) [199,228]. La présence de deux pics à 11 et 13 ppm (respectivement pics 3 et 4) signifie que les deux groupes phosphoniques ne sont pas équivalents. Le pic 3 (13 ppm) correspond probablement à la fonction $N[(CH_2)\mathbf{P}(O)(OH)_2]_2$ et le pic 4 (11 ppm) peut être attribué à la fonction $NH(CH_2)\mathbf{P}(O)(OH)_2$ [201].

Pour confirmer que les 4 pics (Figure III.10) appartiennent bien à la même molécule, une expérience DOSY en RMN ^{31}P a été réalisée. La RMN DOSY est un pseudo spectre bidimensionnel qui affiche les décalages chimiques le long de l'axe horizontal et les coefficients de diffusion (D) le long de la dimension verticale [229]. Il permet de distinguer les espèces chimiques spatialement différentes et de séparer les composés dans un mélange en fonction de leurs coefficients de diffusion de translation (D). La RMN DOSY peut être considérée comme une méthode chromatographique pour la séparation physique des composants et a été utilisée en RMN ^{1}H pour prouver la modification chimique du chitosane avec l'acide fumarique par Wang *et al.* [230].

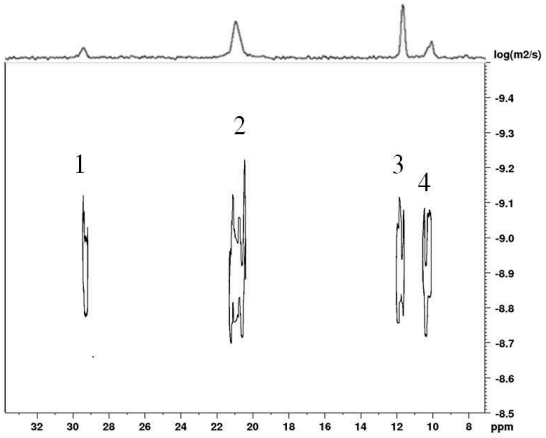


Figure III.11 : Spectre 2D DOSY en RMN ^{31}P du Pchitosane30 obtenu dans le D_2O à 25 °C.

La Figure III.11 montre le spectre de DOSY en RMN ^{31}P du Pchitosane30 hydrolysé ; les différentes fonctions phosphorylées du Pchitosane30 fournissent quatre pics (1, 2, 3 et 4) qui sont alignés le long d'une ligne horizontale et ont la même valeur D de $1{,}3.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$. On peut donc conclure définitivement que toutes les fonctions phosphonées sont présentes sur la même molécule de chitosane. A notre connaissance, c'est la première fois que l'expérience DOSY en RMN ^{31}P a été réalisée sur un polymère pour vérifier sa fonctionnalisation.

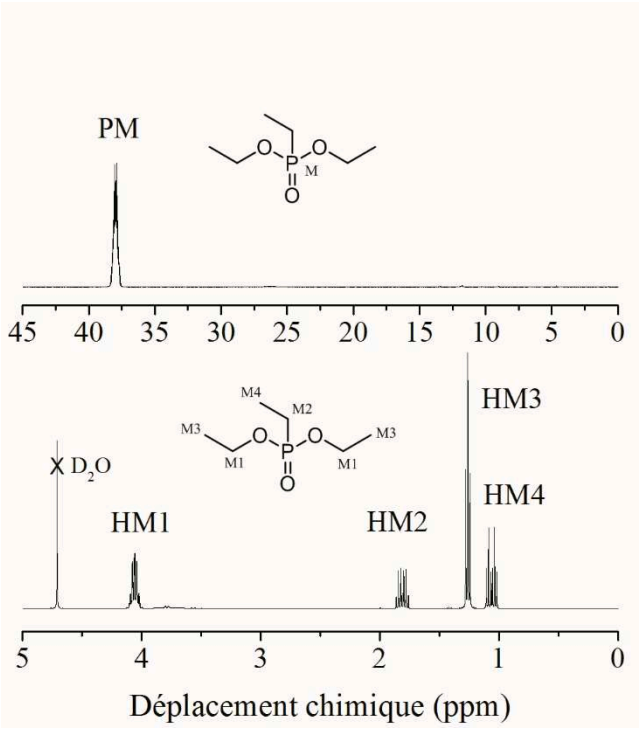


Figure III.12 : Spectres du diéthyle éthylphosphonate en RMN (a) ^{1}H et (b) ^{31}P dans le D_2O à 25 °C.

Il est difficile de calculer le taux de greffage en acide phosphonique sur le chitosane à cause de la superposition des pics H2 et H2'' (Figure III.9). Pour cela, une molécule marqueur soluble dans l'eau et complètement inerte dans le milieu qui possède des signaux ne se superposant pas avec les signaux du chitosane fonctionnalisé que ce soit en RMN ^{1}H ou RMN ^{31}P a été utilisée. Le diéthyle éthylphosphonate possède des signaux à 1 ; 1,25 et 1,8 ppm (HM4 , HM3 et HM2 respectivement) en RMN ^{1}H et un signal à 38 ppm en RMN ^{31}P (Figure III.12).

Le calcul du taux de greffage total est déterminé en comparant les rapports du nombre de mole d'amine (somme des intégrations H2, H2' et H2'' correspondant à 1 proton) par rapport au marqueur (intégration de HM2 divisée par 2 afin de le ramener à la valeur pour un proton) obtenu en RMN ^{1}H avec le rapport du nombre d'acides phosphoniques greffés sur le chitosane (somme P3 divisée par 2 car il correspond à deux phosphores et P4) par rapport au marqueur en RMN ^{31}P (PM). Le calcul du taux de greffage sur l'amine est exprimé comme suit :

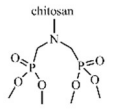
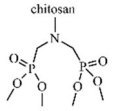
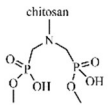
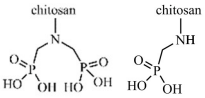
$$DS_{\text{acide phosphonique}}(\%) = \frac{\dfrac{\int \frac{P3}{2} + \int P4}{\int PM}}{\dfrac{\int H2 \text{ à } H2''}{0{,}5 \int HM2}} \times 100 \qquad \text{(Eq. III.3)}$$

Soit, lorsque les signaux du marqueur sont fixés à 2 et 1 pour HM2 et PM1 respectivement, l'équation devient :

$$DS_{\text{acide phosphonique}}(\%) = \frac{\int \frac{P3}{2} + \int P4}{\int H2 \text{ à } 2''} \times 100 \qquad \text{(Eq. III.4)}$$

Les analyses RMN ^{1}H et ^{31}P ont permis d'évaluer un DS des amines à environ 25 % de fragments d'acide phosphonique pour le Pchitosane30. Ce résultat est faible puisque 55 % des amines primaires ont été converties en groupe N,N-méthylène ester phosphonique, ce qui peut être attribué à une faible stabilité de liaison N–C–P à pH = 1.

Tableau III-3 : DS (%) des amines en acide phosphonique et masse molaire en poids moyen (M_w) pour les deux grades de Pchitosane obtenus via la réaction de Kabachnik-Fields et après une étape d'hydrolyse de 6 h à pH = 1.

Echantillons	Avant hydrolyse		Après hydrolyse			
		M_w (kg.mol^{-1})				M_w (kg.mol^{-1})
Pchitosane30	**55 %***	35	5 %	5 %	**25 %****	32
Pchitosane250	**40 %***	250	15 %	0 %	**20 %****	240

* *Calculé à partir de l'Eq. III.2* ** *Calculé à partir de l'Eq. III.3*

Il est également possible de déterminer le DS en diacide ou monoacide phosphonique en intégrant uniquement les pics P3 et P4 respectivement. Après, plusieurs synthèses dans les mêmes conditions opératoires au cours de la thèse, le DS en diacide phosphonique est généralement situé entre 15 à 20 % et entre 5 et 10 % pour les monoacides phosphoniques. La même procédure a été appliquée sur le Nchitosane250. Le Tableau III-3 donne le DS des fonctions phosphorylées obtenues pour les deux grades de chitosane via la réaction de Kabachnik-Fields et après l'étape d'hydrolyse.

D'après les données présentées dans le Tableau III-3, on peut constater que plus le M_w est élevé, plus le DS est faible. Ces résultats sont probablement liés à la longueur de la chaîne qui a limité l'accessibilité aux fonctions réactives. Il convient de noter que le M_w du Pchitosane a également été estimé après l'étape de phosphorylation et d'hydrolyse en SEC (Figure III.13). Cependant, la modification chimique du chitosane après phosphorylation modifie ses propriétés en solution par exemple le volume hydrodynamique n'est pas le même avant et après modification chimique. Le volume hydrodynamique est un paramètre déterminant dans l'estimation des masses molaires du chitosane par GC. Il est donc difficile de conclure si l'étape d'hydrolyse affecte ou non la chaine du chitosane. Pour cela, il faudrait réaliser une calibration à l'aide de chitosane phosphorylé avec le même degré de substitution de masse molaire connue et précise, ce qui reste difficile à obtenir.

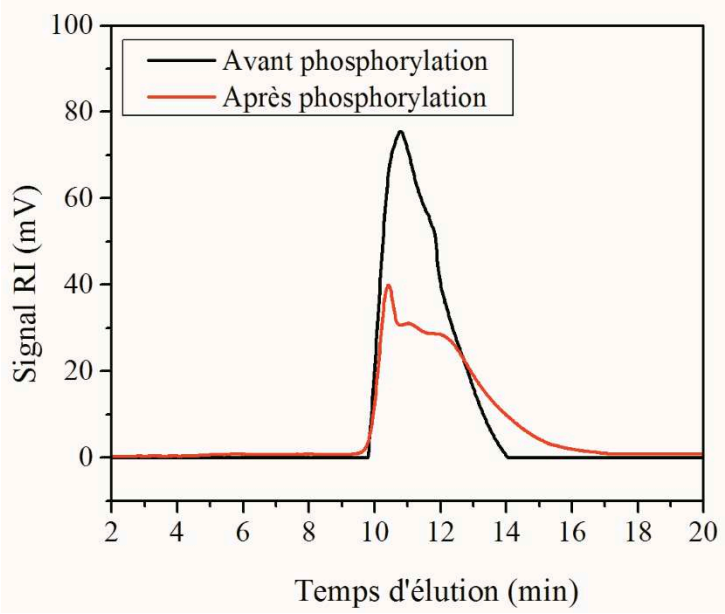


Figure III.13 : Analyses en SEC dans le tampon du Pchitosane250 (a) avant hydrolyse et (b) après hydrolyse pour un flux de 1 mL.min^{-1} à 25 °C.

2.3 Caractérisations du chitosane phosphorylé en solution

Il est important de bien caractériser les produits synthétisés afin de connaitre leurs propriétés dans les conditions d'utilisation pour les futures applications. Dans le chapitre IV, la protection des métaux par le chitosane natif et phosphorylé a étudié et notamment, des solutions de chitosanes ont été utilisées à un pH peu acide (pH = 5) afin limiter d'éviter une corrosion trop rapide. La détermination de la structure ionique en fonction du pH du Pchitosane sera donc importante, et particulièrement à un pH = 5, pour les applications visées et les modes d'élaboration des revêtements (LbL, dip-coating). La viscosité des solutions de N/Pchitosanes a également été évaluée par rhéométrie afin de mettre en évidence l'évolution de la viscosité avant et après la phosphorylation du chitosane. Ce paramètre sera important notamment lors de la caractérisation des N/Pchitosanes en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) avec une électrode tournante (500 tr.min^{-1}).

2.3.1 Viscosité des N/Pchitosanes

Avant de déterminer les propriétés des N/Pchitosanes en tant qu'inhibiteurs de corrosion, la viscosité dynamique des N/Pchitosanes30/250 a été préalablement étudiée. La viscosité dynamique a été déterminée par rhéométrie à différentes concentrations pour une vitesse de 500 tr.min^{-1} (vitesse de rotation utilisé dans le chapitre IV). Les résultats sont présentés sur la

Figure III.14. Pour de faibles concentrations (< 1% m), on constate que la viscosité dynamique est quasiment identique pour toutes les solutions. Lorsque la concentration augmente, la viscosité du chitosane augmente en raison de l'augmentation des interactions polymère-polymère en solution.

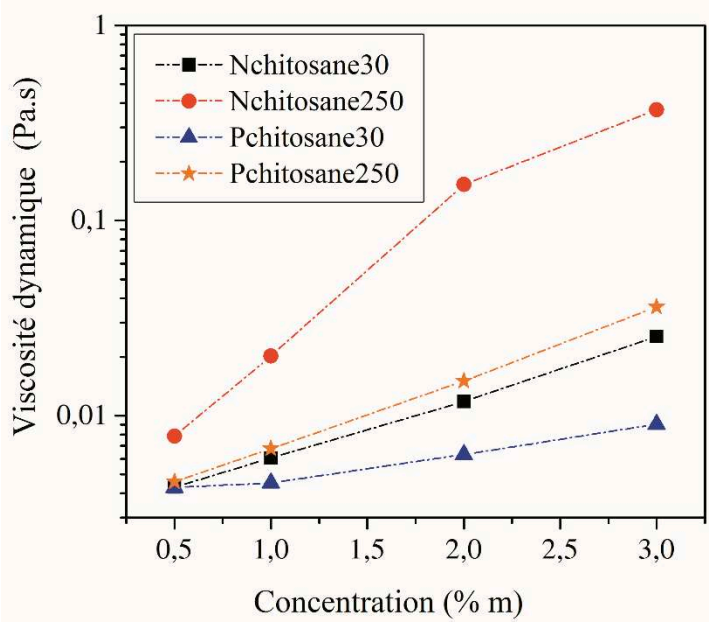


Figure III.14 : Viscosité dynamique à 500 tr.min^{-1} des chitosanes en fonction de leur concentration en solution à l'aide d'un rhéomètre à 25 °C.

On observe que la fonctionnalisation du chitosane par les groupes acide phosphonique diminue la viscosité dynamique de la solution. Par exemple, la viscosité du Nchitosane250 est réduite d'un facteur 10 après phosphorylation. Les acides phosphoniques sont connus pour leur caractère hydrophile, ils améliorent donc la solubilité du chitosane en phase aqueuse [231,232]. Le même phénomène est observé pour le Nchitosane30, pour lequel la viscosité est également réduite après phosphorylation. Cette différence de viscosité entre les solutions de Nchitosanes et les Pchitosanes va surement jouer un rôle sur les propriétes inhibitrices de ces espèces en solution.

2.3.2 Détermination de la structure du Pchitosane en fonction du pH

Les acides phosphoniques possèdent deux fonctions P–OH et donc par conséquent deux pK_a. Ainsi, il est donc possible de contrôler le nombre de charges sur le polymère en fixant le pH de la solution. Les acides N,N-diphosphonique possèdent un pK_{a1} à 2,6 et pK_{a2} à 6,8 [233]. Le greffage sur le chitosane en groupements acides phosphoniques est partiel, en fonction du pH, il y aura un mélange de charges positives (amines) et négatives (acide phosphonique). Afin de déterminer la charge globale des Pchitosanes à un pH = 5, des mesures du potentiel zéta (PZ) sur une gamme de pH allant de 3 à 10 ont été effectuées. Le pH initial de la solution est égal à 3 à cause de la présence de groupements acide phosphonique sur le chitosane. Le PZ est suivi en fonction du pH ajusté à l'aide d'une solution 1 M de NaOH (Figure III.15). Les mesures sont également faites sur le chitosane natif utilisé comme référence.

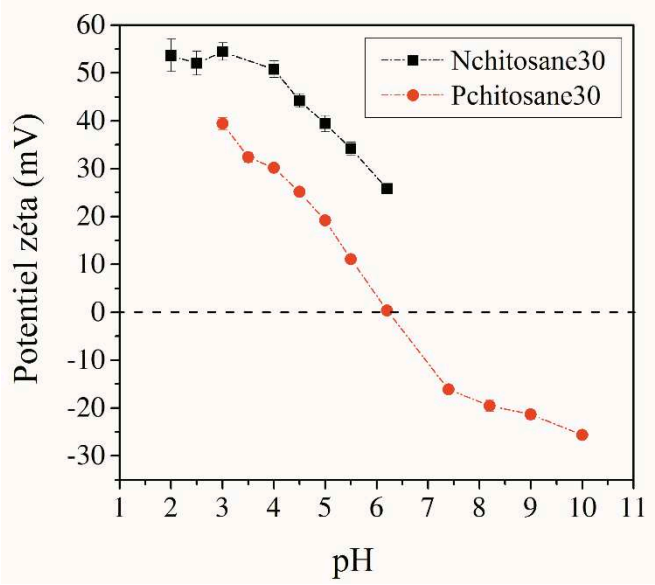


Figure III.15 : Variation du PZ à 25 °C du : (a) Nchitosane30 et (b) Pchitosane30 en fonction du pH pour une concentration de 2 $g.L^{-1}$.

Les mesures de zétamétrie montrent que le Nchitosane30 est un polymère cationique sur l'ensemble de la gamme de pH mesurée (pH = 3 à 6,5). La charge ionique du polymère est due à la protonation de l'amine (NH_3^+) pour des pH < 6,5 [224]. A pH = 5, le PZ du Nchitosane30 est de 39,1 ± 1,7 mV. La mesure n'a pu être effectuée au-delà d'un pH = 6,5 car le Nchitosane n'est plus soluble et précipite dans la solution. Dans le cas du Pchitosane30

fonctionnalisé à 25 %, le PZ est positif pour les pH < 6 puis négatif pour un pH > 6. Contrairement au Nchitosane30, le Pchitosane30 reste soluble dans toute la gamme de pH grâce aux fonctions acide phosphonique. A un pH < 6, le Pchitosane est un polymère ionique de charge globale cationique comme le montre les mesures du PZ. Pour un même pH, le PZ du Pchitosane30 est plus faible que le Nchitosane30. Cette différence est due à l'ajout de groupements acide phosphonique. Lorsque le pH est compris 2,6 < pH < 6, la fonction acide phosphonique apporte des charges négatives dues à la forme $P–O^-$ qui contribuent à la diminution de la charge globale du polymère. En revanche, seuls les acides phosphoniques sont déprotonés lorsque le pH > 6,5. Un léger saut du PZ entre 6 et 7 est visible (Figure III.15), il s'agit là de la déprotonation du deuxième P–OH pour former du $P–O^-$ (pKa_2 = 6,7). Le PZ du Pchitosane30 a été mesuré à 19,2 ± 0,4 mV à pH = 5, il possède à la fois des charges positives (NH_3^+ et NH_2^+/NH^+ pour les amines liées aux groupements phosphonés) et des charges négatives ($P–O^-$). Il s'agit d'un zwitterion mais le polymère est encore cationique à pH = 5. La structure du Pchitosane à différents pH est illustrée sur le Figure III.16. Le potentiel zéta n'a pas été mesuré avec le Pchitosane250 car le résultat aurait été probablement le même. En effet, le Pchitosane250 possède la même structure chimique que le Pchitosane30, seul le taux d'acides phosphoniques est légèrement plus faible.

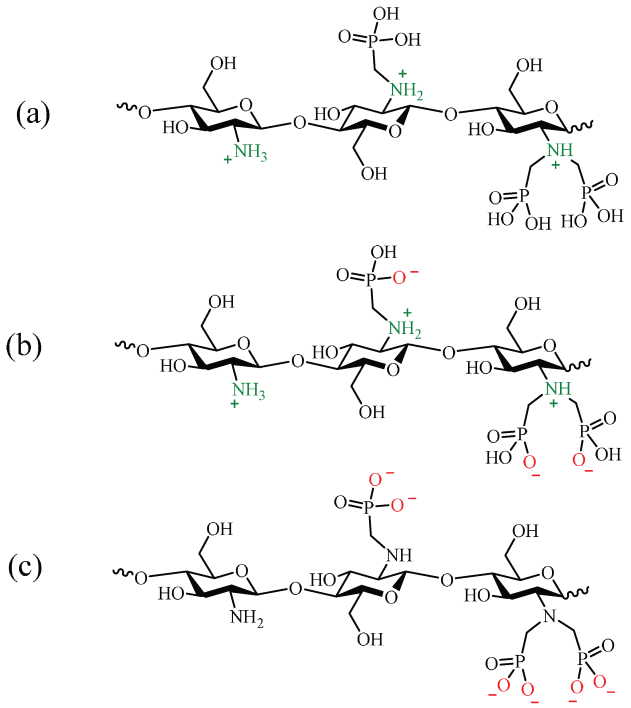


Figure III.16 : Structures du Pchitosane à (a) pH = 2, (b) pH = 5 et (c) pH = 9.

Pour caractériser les différentes structures ioniques possibles, une étude à différents pH (2,7 ; 5 ; 7 et 11) est réalisée en solution pour trois temps différents (10 min, 24 h et 48 h). A chaque prélèvement, la solution est lyophilisée puis analysée en RMN ^{1}H et ^{31}P. Le marqueur phosphore (diéthyle éthylphosphonate) est ajouté pour contrôler la quantité d'acide phosphonique restante sur le chitosane. Pour n'importe quel temps et n'importe quel pH, nous n'avons pas observé de perte de fonctionnalisation. De plus, aucun sous-produit en RMN ^{31}P n'est apparu signifiant une bonne stabilité des acides phosphoniques pendant 48 h sur la gamme de pH étudiée (2,7 à 11). La Figure III.17 présente les spectres RMN ^{31}P d'un chitosane phosphorylé à pH 2,7 ; 5 ; 7 et 11.

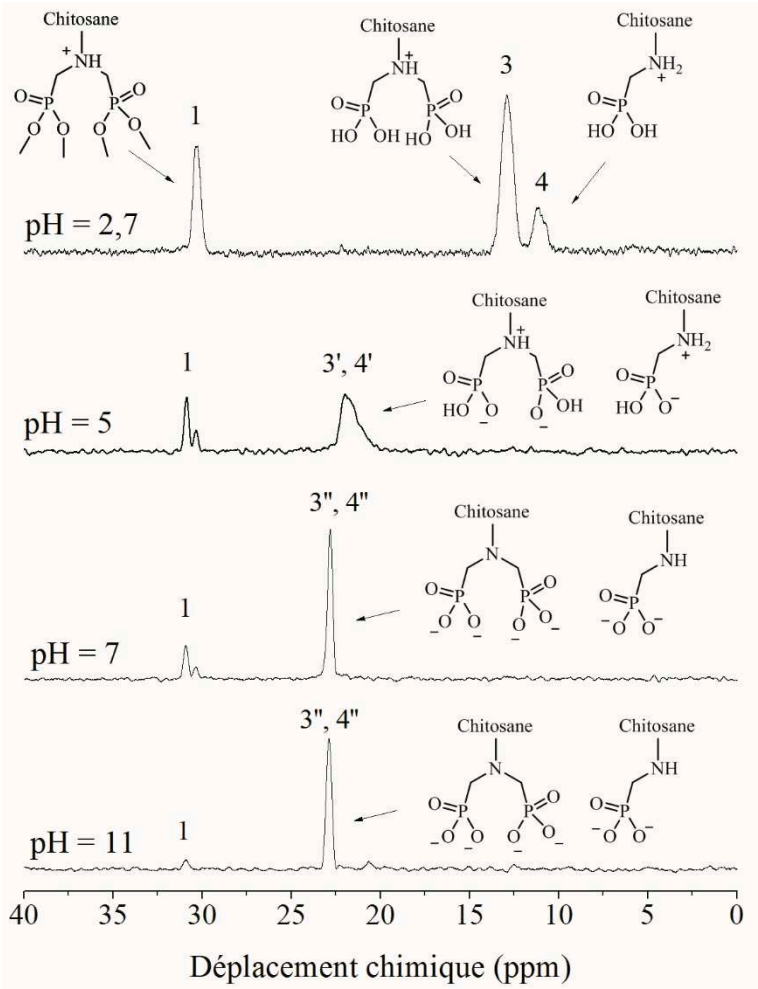


Figure III.17 : Evolution des spectres RMN ^{31}P d'un chitosane phosphorylé partiellement hydrolysé en fonction du pH après 10 min en solution aqueuse.

Les décalages chimiques en RMN ^{31}P des acides phosphoniques dépendent donc fortement de l'acidité de la solution dans laquelle ils sont mesurés. Moedrizer a ainsi montré que ce shift

de déplacement chimique correspondait à la déprotonation de l'amine. Cette modification de la structure électronique de l'atome d'azote entraîne une modification du blindage de l'atome de phosphore et, par conséquent, une modification du déplacement chimique [234]. A pH = 2,7, les amines du chitosane sont toutes protonées. Le pic à 31 ppm a donc été attribué à la forme $NH^{+}P(O)(OMe)_2$ ou $NH_2^{+}P(O)(OMe)_2$. Les pics 3 et 4 ont été attribués aux formes $NH^{+}[(CH_2)\mathbf{P}(O)(OH)_2]_2$ et $NH_2^{+}(CH_2)\mathbf{P}(O)(OH)_2$ respectivement. Lorsque le pH augmente, on observe un shift important des phosphores P3 et P4 à 23 ppm contrairement au P1 qui ne shifte pas. Lorsque le pH est basique (pH = 7 et 11), les amines ne sont pas protonées. Les pics P3'' et P4'' ont donc été attribués à la forme $N[(CH_2)\mathbf{P}(O)(O^{-})_2]_2$ et $NH(CH_2)\mathbf{P}(O)(O^{-})_2$ respectivement. Un cas particulier est observé à un pH = 5. A ce pH, les amines sont partiellement protonées, d'où l'obtention d'un pic plus large (P3' et P4') que les autres pics à un pH plus basique (P3'' et P4''). En conséquence les phosphores P3' et P4' correspondent aux formes $NH^{+}[(CH_2)\mathbf{P}(O)(OH)(O^{-})]_2$ ou $N[(CH_2)\mathbf{P}(O)(OH)(O^{-})]_2$ et $NH_2^{+}(CH_2)\mathbf{P}(O)(OH)(O^{-}))$ ou $NH(CH_2)\mathbf{P}(O)(OH)(O^{-}))$ respectivement.

On observe également une diminution de l'intensité du phosphore P1 à des pH basiques signifiant une hydrolyse des esters phosphoniques en acides phosphoniques. Cette observation est corrélée avec la disparition du doublet en RMN ^{1}H à 3,72 ppm caractéristique des esters phosphoniques (Figure III.18). Après 48 h en solution, l'ensemble des esters phosphoniques ont été hydrolysés pour des pH de 9 et 11.

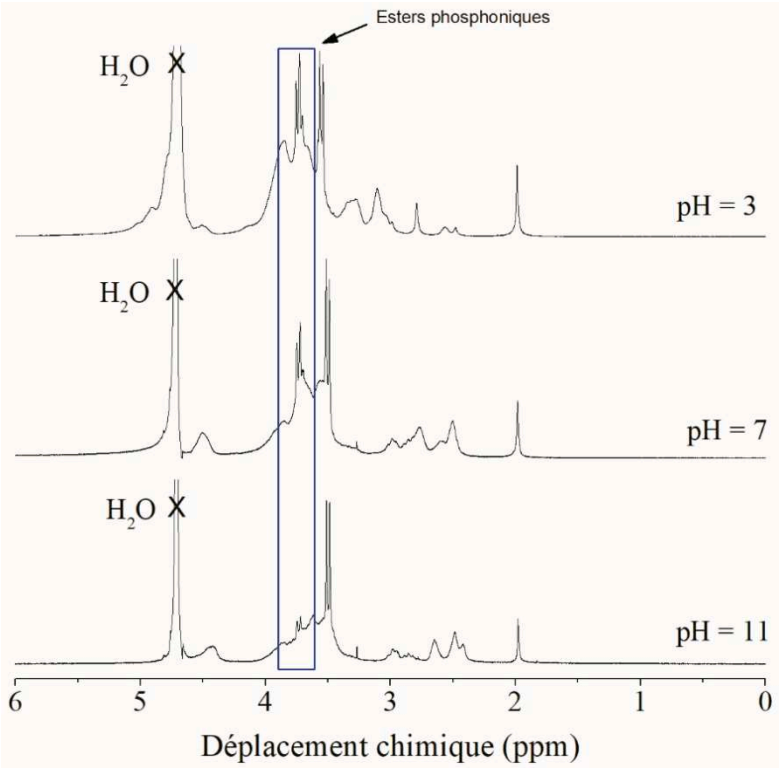


Figure III.18 : Evolution des spectres RMN ^{1}H du Pchitosane30 partiellement hydrolysé en fonction du pH après 10 min en solution aqueuse.

Ces résultats nous montrent qu'il est possible de contrôler la structure ionique du chitosane en fixant le pH de la solution. Cependant, il est impossible de comparer un chitosane totalement chargé négativement avec des $P–O^-$ et le chitosane natif chargé positivement avec des NH_3^+ à un même pH. Le comportement vis-à-vis de la corrosion des métaux peut varier grandement en fonction du pH de la solution utilisée. Afin de pouvoir comparer les Nchitosanes et les Pchitosanes, nous avons décidé de fixé le pH de la solution à 5. D'après les mesures du potentiel zéta, les Nchitosanes ainsi que les Pchitosanes sont des polymères cationiques.

Dans cette partie les acides phosphoniques ont été introduits sur le chitosane dans le but d'améliorer son adhésion sur des substrats métalliques. La réaction de phosphorylation du chitosane n'a pu être effectuée via la réaction de Moedrizer-Irani. Une N-méthylation des amines du chitosane a été mise en évidence. En revanche via la réaction de Kabachnik-Fields, nous avons obtenu un taux de substitution des amines du chitosane de l'ordre de 55 %. Ce taux de conversion semble être maximum. Lors d'une hydrolyse partielle, nous avons obtenu de 20 à 30 % d'amines converties avec des groupements acide phosphonique en fonction des masses molaires utilisées. Le chitosane phosphorylé possède une hydrophilie acrue en milieu aqueux se traduisant par une diminution importante de la viscosité après la phosphorylation ce qui entrainera peut-être des différences au niveau de son action en inhibiteur de corrosion. Malgré l'ajout d'acides phosphoniques, le chitosane reste un polymère cationique à un pH = 5 ce qui jouera sur les liaisons d'accroche avec les substrats métalliques et sur notre stratégie pour réaliser des revetements, notamment lors de l'utilisation de la technique LbL.

3. Le chitosane porteur de fonctions catéchol

Comme il a été expliqué dans le chapitre I, les fonctions cathécol connues dans la nature pour leurs bonnes propriétés adhérentes même en milieu humide peuvent apporter des propriétés d'anticorrosion en améliorant l'adsorption du chitosane sur les surfaces métalliques. Cette partie sera consacrée à l'ajout de fonction cathécol sur le chitosane via une amidification à partir de l'acide caféique.

Dans un premier temps, l'acide caféique est directement ajouté dans une solution de Nchitosane30 sans catalyseur. Après avoir fait varier le temps de réaction, aucun greffage de l'acide caféique sur le chitosane n'a été observé en RMN ^{1}H. En effet, la réaction d'amidification génère de l'eau et donc n'est pas favorisée dans le milieu acide aqueux nécessaire à solubiliser le chitosane. De plus, l'acide caféique est peu soluble dans l'eau. Pour augmenter la réactivité et la solubilité de l'acide caféique, l'EDC a été utilisé en quantité stoechiométrique. Après 24 h de réaction à 70 °C, le chitosane est précipité dans l'acétone afin d'enlever l'acide caféique qui n'a pas réagi, ainsi que l'urée éventuellement formée à l'issue de la réaction avec le catalyseur. Le chitosane est alors analysé en RMN ^{1}H. L'acide caféique ne possède que des protons relativement déblindés entre 6,3 et 7,6 ppm (Figure

III.19b). Sur le spectre RMN ^{1}H du produit final, les protons caractéristiques de l'acide caféique sont bien présents (Figure III.19c). Cependant, il a été prouvé que l'acide caféique n'a pas formé de liaisons covalentes avec le chitosane par RMN ^{1}H DOSY. En effet, les pics du chitosan et de l'acide caféique n'ont pas le même coefficient de diffusion (Figure III.20). L'acide caféique est probablement piégé dans le chitosane par intéraction ionique entre l'amine protonée et de l'acide carboxylique déprotoné.

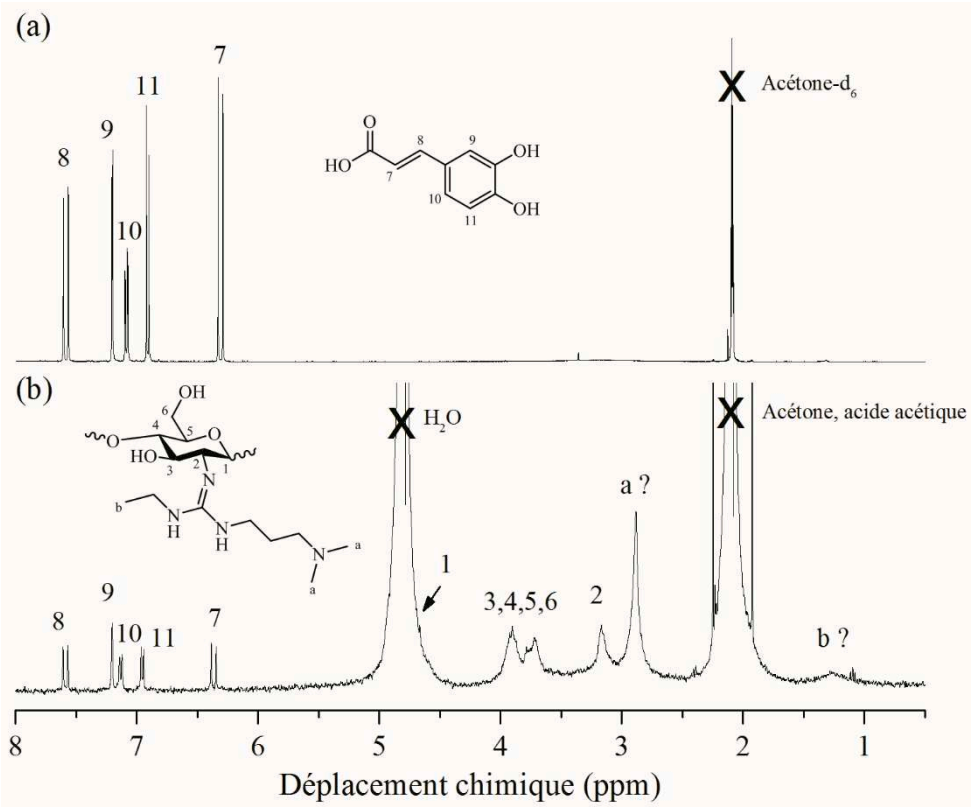


Figure III.19 : Spectres RMN ^{1}H à 25 °C de (a) l'acide caféique dans l'acétone-d_6 et (b) la réaction d'amidification entre l'acide caféique et le Nchitosane30 en présence d'EDC.

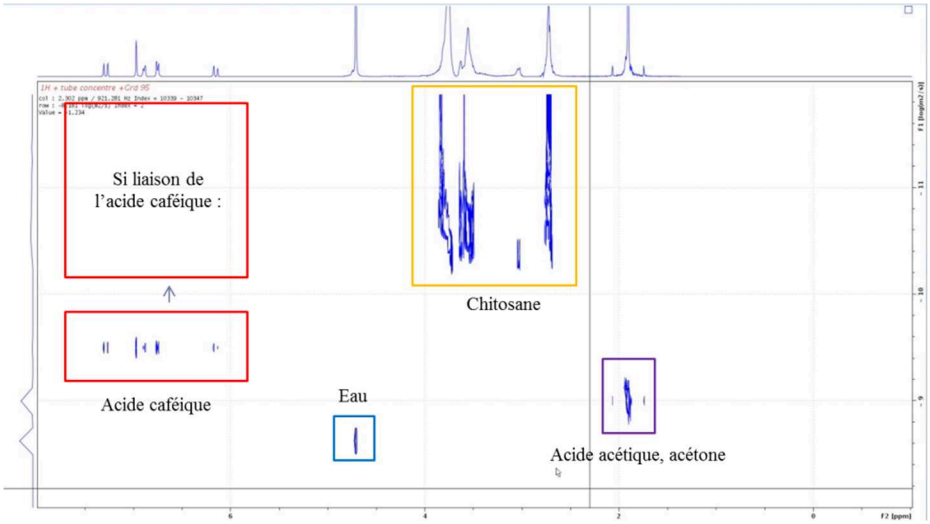


Figure III.20 : Spectre RMN ^{1}H du DOSY de la réaction d'amidification entre l'acide caféique et le Nchitosane30 en présence d'EDC obtenu dans le D_2O à 25 °C.

Nous n'avons pas été en mesure d'ajouter l'acide caféique sur le chitosane. Or Aytekin *et al.* obtiennent un DS allant jusqu'à 16 % pour la même réaction. Cependant, les auteurs n'ont régardé que les protons de l'acide caféique. Le proton situé en α de l'amine ne shifte pas après la réaction d'amidification. Laissant penser que l'acide caféique n'est pas lié chimiquement au chitosane.

Dans notre cas, trois hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la non réactivité de l'acide caféique sur la chitosane. L'acide caféique et l'EDC sont ajoutés dans la solution de chitosane préalablement dissout. Il a été montré qu'un carbodiimide pouvait réagir avec des amines de sorte à former un composé guanylé [235,236]. Le chitosane possèdant une amine primaire, la guanylation de l'EDC avec le chitosane n'est pas à exclure (Schéma III.7). Cette réaction permettrait d'expliquer l'obtention d'un important pic, noté a, à 2,9 ppm qui semble appartenir au chitosane puisqu'il possède le même coefficient de diffusion que les pics du cycle glycosidique du chitosane (Figure III.20). Ce pic a été attribué aux protons des deux N-méthyles de l'EDC. De plus, l'apparition d'un massif aux alentours de 1,3 ppm qui pourrait correspondre au méthyl en β du NH (Hb).

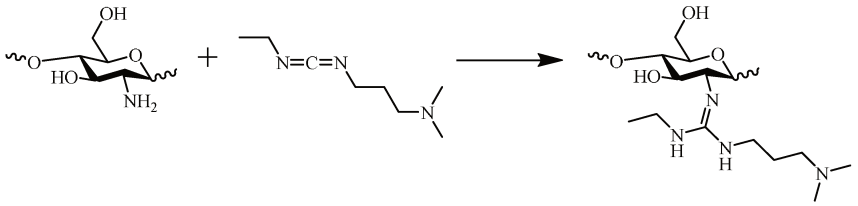


Schéma III-6 : Guanylation potentielle de l'EDC avec le chitosane.

L'instabilité de l'intermédiaire réactionnel issu de la réaction entre l'EDC et l'acide caféique (O-acyl-isourée) est certainement une des raisons expliquant la non réaction entre l'acide caféique et le chitosane par l'intermédiaire de l'EDC. En effet, un réarrangement intramoléculaire de O à N acyle de l'O-acyl-isourée pour obtenir la forme d'urée N-acylée est envisageable [237–239] (Schéma III.7).

Même si le réarrangement de l'O-acylisourée est évité, l'acylation est envisageable avec tout nucléophile disponible dans le milieu comme par exemple l'acide acétique qui est présent pour solubiliser le chitosane. En effet, DeTar *et al.* ont montré qu'il était possible de faire réagir un carbodiimide de type DCC (dicyclohexylcarbodiimide) avec l'acide acétique [240]. Ainsi, il n'est pas à exclure qu'une partie de l'EDC a pu réagir avec l'acide acétique du milieu laissant trop peu de catalyseur pour réagir avec l'acide caféique.

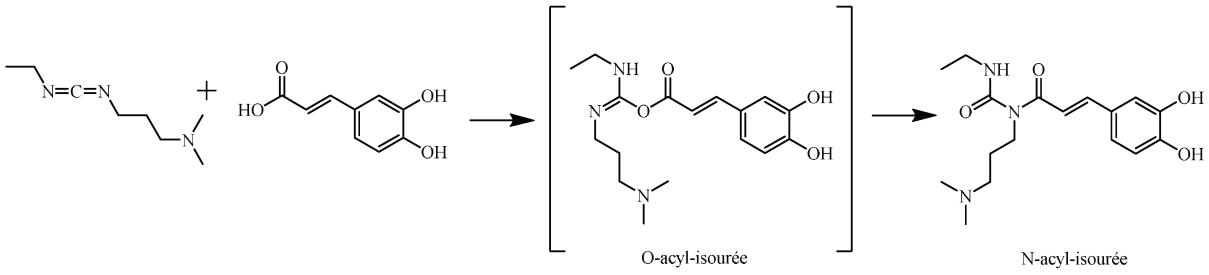


Schéma III.7 : Formation possible du N-acyl-isourée à partir de l'EDC et de l'acide caféique.

Dans cette partie, nous avons essayé de greffer des fonctions catéchol sur le chitosane par l'amidification de l'acide caféique. Ces fonctions sont reconnues pour leurs propriétés d'adhésion et d'anticorrosion. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure d'ajouter chimiquement ces groupements sur le chitosane. L'utilisation d'un catalyseur à transfert de phase n'a pas aidé la réaction. La formation potentielle d'un composé guanylé entre l'EDC et le chitosane, l'instabilité de l'intermédaire réactionnel lors de la réaction entre l'EDC et l'acide caféique et la réaction potentielle avec l'acide acétique du milieu ne favorisent pas le greffage de l'acide caféique sur le chitosane. L'utilisation d'un acide carboxylique plus réactif comme l'acide hydrocaféique pourrait être une voie envisageable. Nous avons choisi de laisser cette voie de côté puisqu'elle semble être difficile et les degrés de substitution par amidification obtenus dans la littérature sont relativement faibles (< 20 %).

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'ajouter des fonctions adhérentes au chitosane afin d'améliorer soit l'adhésion lorsque le chitosane sera utilisé sous la forme d'un revêtement soit l'adsorption lorsqu'il sera utilisé sous la forme d'un inhibiteur en solution. Les acides phosphoniques et les fonctions catéchol ont été ciblés de part leurs propriétés anticorrosion intéressantes.

La phosphorylation du chitosane via la réaction de Kabachnik-Fields a permis d'obtenir un degré de substitution des amines en acide phosphonique aux alentours de 20 à 30 % en fonction des masses molaires. De ce fait, les chitosanes phosphorylés restent des polymères cationiques jusqu'à pH 6, information essentielle à prendre en compte dans la réalisation de revêtements par Layer by Layer. De plus, ils présentent de plus faibles viscosités en solution aqueuse que les chitosanes natifs indépendamment de leurs masses molaires à cause de l'hydrophilie des acides phosphoniques. Cette différence pourra influencer l'élaboration de film comme l'étude de l'efficacité inhibitrice de ces espèces.

En revanche, nous n'avons pas été en mesure de greffer chimiquement des fonctions de type catéchol sur le chitosane et ce même en présence d'un catalyseur habituellement utilisé pour ce type de réaction. Il sera donc intéressant de travailler sur d'autres voies d'accès à ce chitosane adhérent bio-inspiré.

Dans la suite de la thèse, l'objectif sera donc de valoriser les chitosanes porteurs d'acides phosphoniques en anticorrosion soit sous la forme d'inhibiteur de corrosion soit sous la forme de revêtements en mettant en évidence dans chaque cas, l'apport de cette fonctionnalisation.

Chapitre IV

Etude de la protection des métaux par le chitosane et le chitosane phosphorylé

Introduction 112

1. Etude comparative de l'effet inhibiteur des N/Pchitosanes 112

2. Caractérisation de l'alliage 3003 après trempage dans les solutions de N/Pchitosanes 117

2.1 Mesures de l'angle de contact 118

2.2 Observation MEB 119

2.3 Mesures d'impédance électrochimique sur les surfaces traitées par les N/Pchitosanes 120

3. Elaboration et caractérisation de revêtements obtenus par LbL 124

3.1 Elaboration des revêtements sur wafers de silicium 125

3.2 Caractérisation des revêtements LbL sur aluminium 132

Conclusions 138

Introduction

Dans le chapitre précédent, deux chitosanes phosphorylés de masses molaires différentes ont été synthétisés avec un degré de substitution d'environ 25 % en acide phosphonique. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer ces polymères pour leur performance en anticorrosion en tant qu'inhibiteur de corrosion en solution ou sous la forme de film en les comparant aux chitosanes natifs. La protection des métaux par les chitosanes et les chitosanes phosphorylés a été principalement étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Dans une première partie, une étude comparative de l'efficacité inhibitrice de corrosion entre les chitosanes natifs et les chitosanes phosphorylés a été effectuée sur un substrat en acier. Cette partie a pour objectif de valider l'intérêt de l'ajout de groupements acide phosphonique. Dans une deuxième partie, les Nchitosanes et les Pchitosanes ont été déposés sur des plaques en alliage d'aluminium 3003 par dip-coating et caractérisées par SIE. Enfin, dans une dernière partie, des revêtements LbL ont été élaborés à partir d'alginate et de N/Pchitosanes sur wafer de silicium. Ce substrat modèle a permis de caractériser la croissance des couches. Cette méthodologie pour former des films a pour but, d'une part d'augmenter l'épaisseur du revêtement en augmentant le nombre de bicouches et d'autre part de lui donner une certaine structuration afin d'améliorer les propriétés barrière. Les couches LbL ont ensuite été déposées sur des plaques d'alliage d'aluminium 3003 de la même manière que sur les wafers de silicium, puis caractérisées par SIE.

1. Etude comparative de l'effet inhibiteur des N/Pchitosanes

L'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les Nchitosanes et Pchitosanes a été étudiée par SIE. Sans chitosane, les diagrammes d'impédance ont été obtenus après 1 h d'immersion dans une solution à pH = 5. Le diagramme d'impédance obtenu est présenté sur la Figure IV.1. Ce diagramme met en évidence deux constantes de temps. En accord avec la littérature, la première correspond au processus de transfert de charge et la seconde, à basse fréquence, serait liée à un processus diffusionel (diffusion de O_2) [241,242]. La résistance de transfert de charge associée à la première boucle capacitive est faible (environ 60 $\Omega.cm^2$), ce qui indique une vitesse de corrosion relativement élevée.

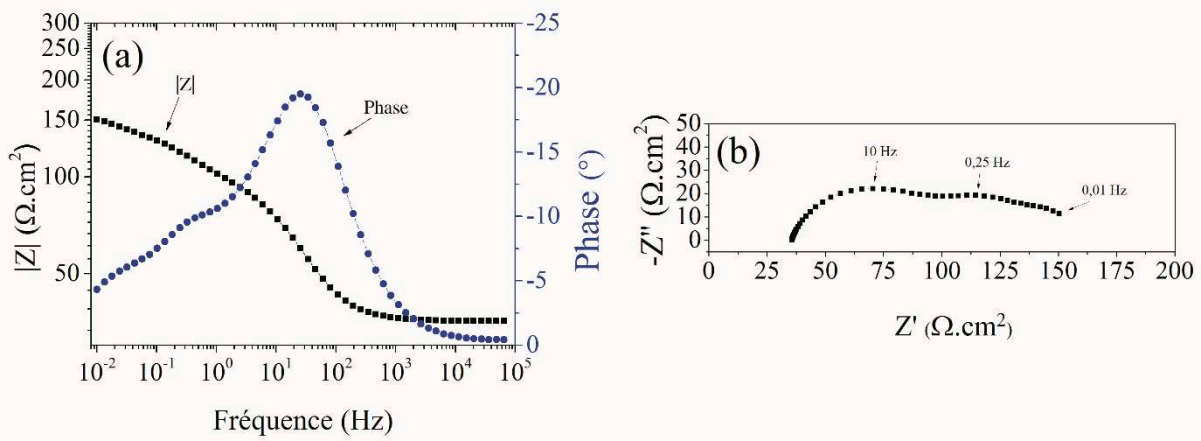


Figure IV.1 : Diagramme d'impédance électrochimique pour l'acier nu obtenu au potentiel de corrosion après 1 h d'immersion dans une solution à pH = 5 (0,1 % m AcOH) : (a) coordonnées de Bode et (b) coordonnées de Nyquist.

En présence de chitosane natif ou phosphorylé, les quatre diagrammes d'impédance ont été obtenus pour différents temps d'immersion (3 h, 6 h, 12 h et 24 h). A titre d'exemple, les diagrammes d'impédance obtenus en présence de Nchitosane30 ou de Pchitosane30 sont montrés sur la Figure IV.2 et la Figure IV.3, respectivement.

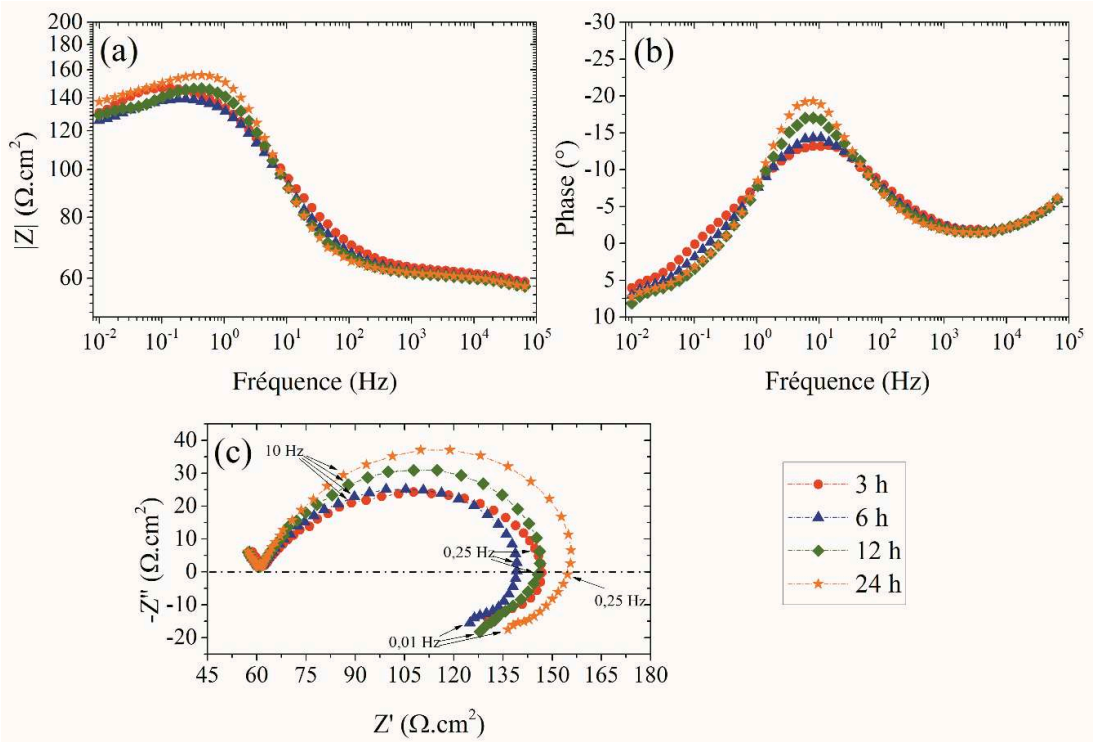


Figure IV.2 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier au potentiel de corrosion pour différents temps d'immersion (3 h, 6 h, 12 h et 24 h) dans une solution de Nchitosane30 à 3 % m (pH = 5, 1 % m). (a,b) coordonnées de Bode et (c) coordonnées de Nyquist.

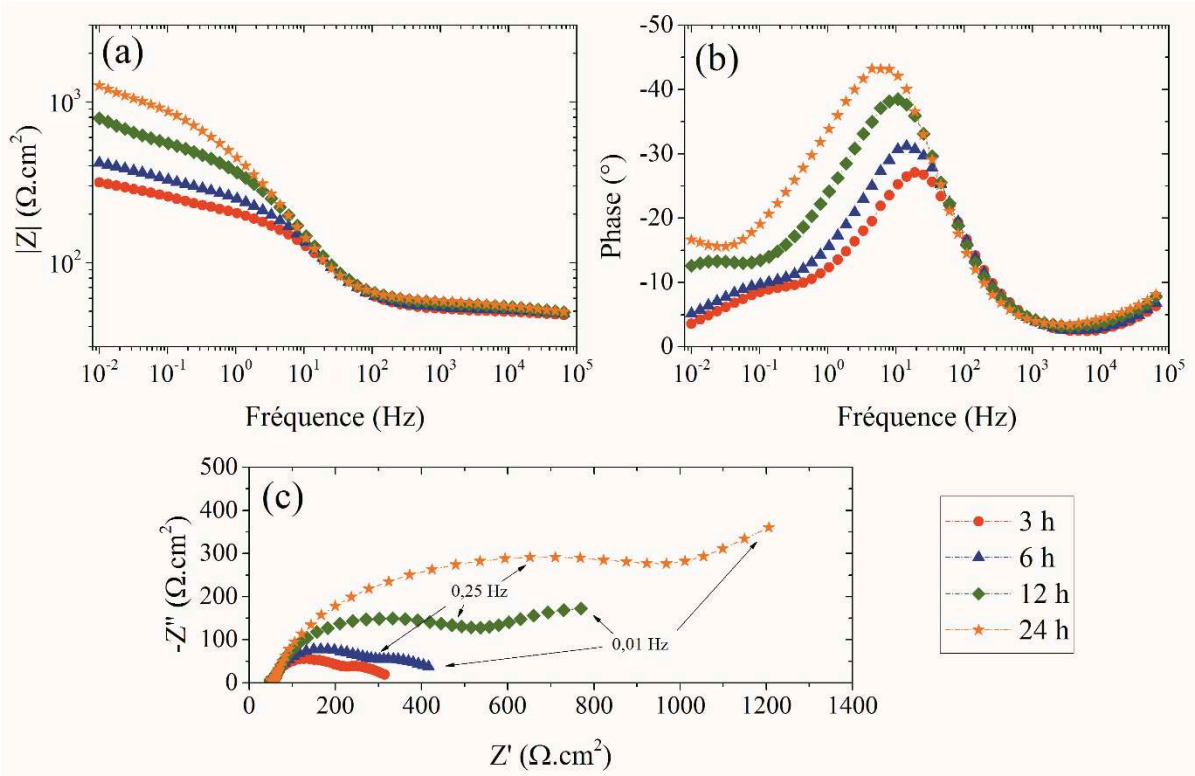


Figure IV.3 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier au potentiel de corrosion pour différents temps d'immersion (3 h, 6 h, 12 h et 24 h) dans une solution de Pchitosane30 à 3 % m (pH = 5, NaOH). (a,b) coordonnées de Bode et (c) coordonnées de Nyquist.

Pour le Nchitosane30 (Figure IV.2), les diagrammes sont peu modifiés avec le temps d'immersion. A basses fréquences, on observe un comportement inductif qui est souvent attribué à la présence d'espèces adsorbées sur la surface de l'électrode. La valeur d'impédance est faible, légèrement supérieure à celle obtenue sans chitosane dans la solution. Même si la présence de la boucle inductive semble indiquer la présence du Nchitosane30 sur la surface métallique, la protection reste faible.

Pour le Pchitosane30 (Figure IV.3), les diagrammes sont caractérisés par deux boucles capacitives et la taille des deux boucles augmente lorsque le temps d'immersion augmente. La fréquence caractéristique de la première constante de temps apparaît dans la même gamme que celle observée sans chitosane ou avec le Nchitosane30. Lorsque le temps d'immersion augmente, un léger décalage de la fréquence maximale vers une fréquence plus faible est constaté. Ainsi, la première constante de temps peut être associée au processus de transfert de charge. Après 24 h d'immersion, la taille de la première boucle capacitive est environ 10 fois supérieure à celle obtenue avec le Nchitosane30. La deuxième constante de temps n'est pas bien définie et sa fréquence caractéristique se déplace vers une fréquence plus faible lorsque

le temps d'immersion augmente et ainsi, après 24 heures d'immersion, seuls quelques points peuvent être observés. Cette constante de temps peut être associée à un processus de diffusion. On peut conclure qu'en présence du Pchitosane30, la corrosion de l'acier au carbone se produit sur une surface réduite. Des mesures d'impédance ont également été effectuées avec le Nchitosane250 et le Pchitosane250. Ils sont similaires à ceux obtenus avec le Nchitosane30 ou le Pchitosane30. Cependant, pour le Pchitosane250, les valeurs d'impédance sont inférieures à celles obtenues avec le Pchitosane30. La viscosité de la solution de chitosane de plus haute masse molaire pourrait fortement limiter l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

Les valeurs de résistance de transfert de charge (R_t) ont été déterminées à partir des spectres d'impédance, pour les différents systèmes (Nchitosane et Pchitosane) et pour les différents temps d'immersion, par extrapolation sur l'axe des réels de la première boucle capacitive (représentation de Nyquist). Les valeurs de R_t ont été utilisées pour calculer l'efficacité inhibitrice (EI) selon l'équation IV.1 :

$$EI\ (\%) = \frac{R_t - R_t^0}{R_t} \times 100 \qquad \text{(Eq. IV.1)}$$

Où R_t et R_t^0 ($\Omega.cm^2$) sont respectivement les valeurs de résistance de transfert de charge avec et sans chitosane. Deux paramètres supplémentaires ont été extraits des diagrammes d'impédance. Le comportement non-idéal de l'interface, que l'on peut voir clairement sur les diagrammes en coordonnées de Nyquist par un demi-cercle aplati, peut être analysé par un élément de phase constante (en anglais, Constant Phase Element (CPE)) [243]. L'impédance du CPE est donnée par l'équation IV.2 :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}} \qquad \text{(Eq. IV.2)}$$

Où α est lié à l'angle de rotation d'une ligne purement capacitive sur les spectres d'impédance et Q est une constante exprimée en $\alpha^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$.

Les paramètres α et Q ont été obtenus à partir des spectres d'impédance en utilisant la méthode graphique proposée par Orazem *et al.* [213]. La capacité de double couche, C_{dl}

(exprimée en $\mu F.cm^{-2}$) a été calculée à partir des paramètres du CPE en considérant une distribution des résistances de transfert de charge sur la surface de l'électrode (Eq. IV.4) :

$$C_{dl} = Q^{\alpha^{-1}} \left(R_e^{-1} + R_t^{-1}\right)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \qquad \text{(Eq. IV.4)}$$

Où R_e représente la résistance de l'électrolyte. Les paramètres obtenus à partir des données d'impédance sont reportés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Paramètres obtenus à partir des données d'impédance pour l'acier au carbone après différents temps d'immersion dans la solution aqueuse à pH = 5 sans (0,1 % m AcOH) et avec les Nchitosanes (1 % m AcOH) et Pchitosanes (NaOH).

Echantillons	Temps d'immersion	α	Q_{dl} ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	EI (%)
Blanc*	1 h	0,70	$8,7.10^{-4}$	35	64	167	-
Nchitosane30	3 h	0,52	$2,6.10^{-3}$	61	93	291	31
	6 h	0,55	$2,5.10^{-3}$	60	85	341	25
	12 h	0,60	$2,1.10^{-3}$	60	97	360	34
	24 h	0,63	$1,8.10^{-3}$	60	105	385	39
Pchitosane30	3 h	0,68	$6,0.10^{-4}$	49	165	102	61
	6 h	0,71	$5,0.10^{-4}$	51	213	101	70
	12 h	0,70	$5,2.10^{-4}$	55	535	112	88
	24 h	0,71	$5,5.10^{-4}$	57	1143	126	94
Nchitosane250	3 h	0,68	$1,1.10^{-3}$	48	93	232	31
	6 h	0,69	$1,1.10^{-3}$	47	95	246	32
	12 h	0,71	$1,0.10^{-3}$	47	94	251	32
	24 h	0,71	$1,2.10^{-3}$	45	97	308	34
Pchitosane250	3 h	0,68	$8,2.10^{-4}$	51	104	156	39
	6 h	0,70	$9,1.10^{-4}$	51	109	203	41
	12 h	0,71	$1,0.10^{-3}$	51	119	268	46
	24 h	0,72	$1,3.10^{-3}$	51	129	385	50

**eau déionisée à pH = 5 (ajustée avec une solution d'acide acétique 1 M)*

Pour le Nchitosane30 et le Nchitosane250, les valeurs de R_t sont relativement similaires, indépendamment du temps d'immersion, et d'environ 95 - 100 $\Omega.cm^2$. Les valeurs de C_{dl} augmentent légèrement lorsque le temps d'immersion augmente et elles sont supérieures à celles obtenues sans chitosane. Cette différence peut être attribuée à l'adsorption des Nchitosanes sur la surface de l'acier au carbone, comme le suggère également la présence de la boucle inductive. Cependant, l'efficacité inhibitrice, de l'ordre de 35 %, est limitée. Pour le Pchitosane30, les valeurs de R_t augmentent progressivement avec le temps et donc, l'efficacité passe de 60 % à 94 % de 3 h à 24 h d'immersion. En parallèle, la capacité de double couche reste constante et les valeurs sont inférieures à celles mesurées sans chitosane. Cela indiquerait des interactions plus fortes du Pchitosane30 avec la surface métallique. Pour le Pchitosane250, la faible efficacité d'inhibition, environ 40 – 50 %, a été attribuée à la viscosité élevée de la solution et donc à la disponibilité limitée des groupes phosphoniques pour interagir avec la surface métallique. De plus, il est important de noter que le polymère le plus efficace (Pchitosane30) possède la viscosité la plus faible. Le chitosane possède naturellement des groupes amine et hydroxyles. Ces groupes peuvent interagir avec la surface de l'acier par l'intermédiaire des atomes d'oxygène et d'azote [3]. Les groupements acide phosphonique sont connus comme inhibiteurs de corrosion de l'acier [186,244] et leur adsorption sur substrat métallique a déjà été prouvée par Kinlen *et al.* [245].

En conclusion, il a été montré que les Nchitosanes s'adsorbent sur la surface de l'acier et diminuent légèrement la vitesse de corrosion, quelle que soit la masse molaire du chitosane. Les acides phosphoniques greffés sur le chitosane permettent une meilleure adsorption à la surface du métal du bio-polymère de masse molaire moyenne (30 $kg.mol^{-1}$) et la corrosion a été réduite de l'ordre de 94 % pour un taux de greffage de 25 % en acide phosphoniques. L'effet bénéfique des acides phosphoniques greffés sur le chitosane a été ainsi montré dans la réduction de la vitesse de corrosion d'un substrat en acier.

2. Caractérisation de l'alliage 3003 après trempage dans les solutions de N/Pchitosanes

Après avoir fait varier plusieurs paramètres comme le pH, la vitesse de retrait de la plaque ou encore le nombre de trempages lors du dépôt par dip-coating, il n'a pas été possible de mettre en évidence un effet du chitosane phosphorylé par rapport au chitosane natif sur la plaque en acier. La plaque en acier se corrode trop vite par rapport à l'effet protecteur supposé

des chitosanes que se soit lors du processus d'élaboration par dip-coating ou bien lors de la mesure SIE. Nous avons donc décidé d'utiliser un subtrat en alliage d'aluminium beaucoup moins sensible à la corrosion à un pH légèrement acide afin de discriminer une éventuelle différence entre le N et le Pchitosane. Néanmois quelques résultats sont présentés en Annexe.

2.1 Mesures de l'angle de contact

Afin de mettre en évidence la présence des N/Pchitosanes à la surface de l'alliage d'aluminium, des mesures d'angle de contact ont été réalisées. La Figure IV.4 présente l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la plaque nue et pour des plaques après un trempage (dip-coating) de 1 min dans une solution de N ou de Pchitosane30. Les plaques ont été séchées pendant 2 h à 80 °C.

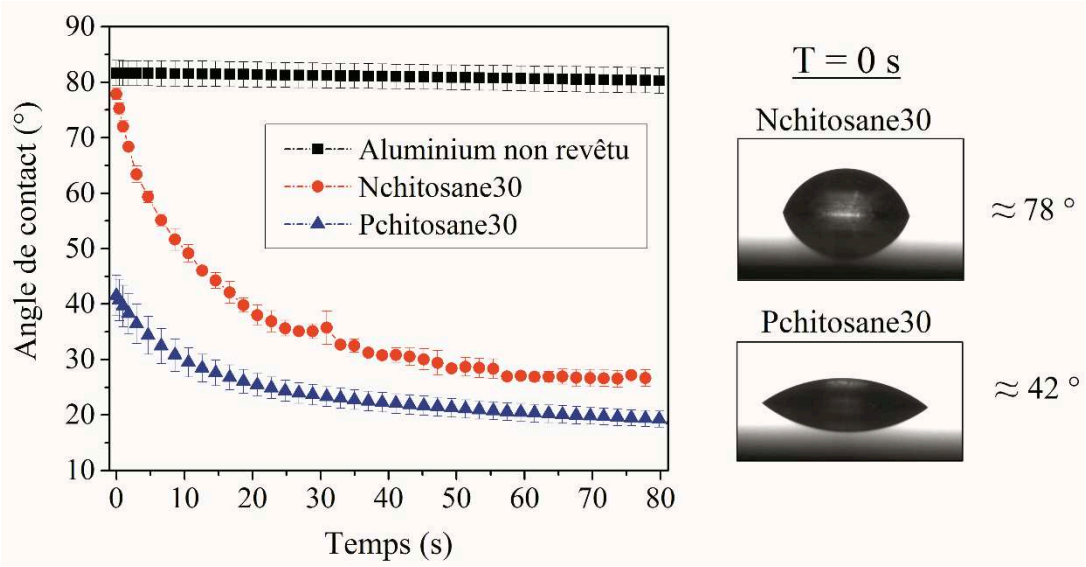


Figure IV.4 : Variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau en fonction du temps sur une plaque d'aluminium nue et sur deux plaques après trempage (1 min) dans une solution de Nchitosane30 ou de Pchitosane30 et un séchage à 80 °C pendant 2 h.

On observe que l'angle de contact sur la plaque nue est de 82 ± 2 ° et n'évolue pas au cours du temps. Au contraire, les angles de contact de la goutte déposée sur des plaques après trempage dans une solution de N ou de Pchitosane30 diminuent au cours du temps pour atteindre une valeur presque similaire après 80 s (20 ± 2 ° pour le Pchitosane et 30 ± 2 ° pour le Nchitosane). L'angle de contact initial de la plaque ayant subi une immersion dans une solution de Pchitosane30 est de 42 ± 3 ° tandis que l'angle est de 78 ± 1 ° pour le

Nchitosane30. Cette différence s'expliquerait par la présence des fonctions acide phosphonique sur le chitosane qui lui confèrent plus d'hydrophilie. Ces mesures montrent la présence de N ou de Pchitosane30 sur la surface de la plaque d'aluminium 3003.

2.2 Observation MEB

Les surfaces des plaques après trempage et séchage ont été observées au MEB et comparées avec l'alliage nu. La Figure IV.5a présente une micrographie obtenue en mode électrons secondaires de l'alliage AA3003 nu. La surface de l'alliage présente une rugosité importante caractérisée par des traits parallèles entre eux (1) ou des cavités (2). La surface des plaques après immersion dans une solution contenant du Pchitosane250 sont présentées sur les Figure IV.5b et c.

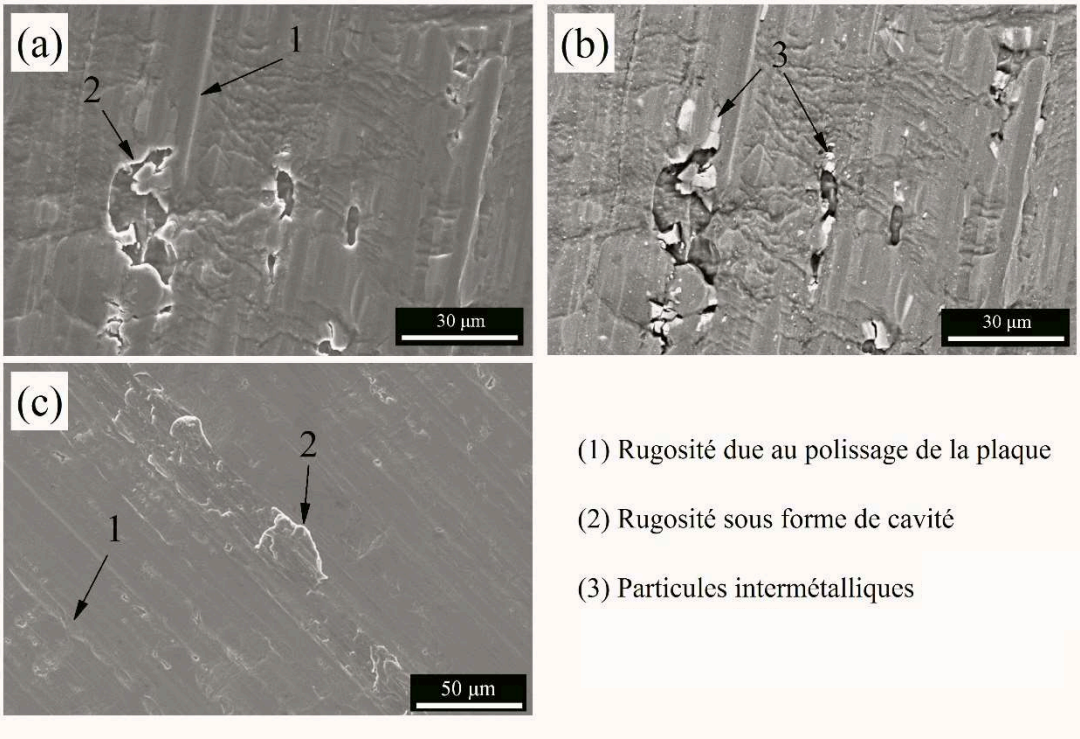


Figure IV.5 : Micrographies MEB de la surface d'une plaque d'alliage d'aluminium 3003 : (a) non revêtue en mode électrons secondaires, (b) après trempage (1 min) dans une solution de Pchitosane250 et séchage (2 h à 80 °C) en mode électrons secondaires et (c) en mode électrons rétrodiffusés.

Les Figure IV.5b et c mettent en évidence la même microstructure que celle de l'alliage nu. La rugosité et les particules sont toujours visibles en mode électrons secondaires ou rétrodiffusés. Ainsi, les observations MEB ne permettent pas de mettre en évidence

l'obtention d'un revêtement à la surface des plaques en aluminium certainement à cause de la très faible épaisseur du dépôt.

2.3 Mesures d'impédance électrochimique sur les surfaces traitées par les N/Pchitosanes

Le comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium 3003 non revêtu et des plaques après trempage de 1 min dans une solution de N ou de Pchitosane a été étudié par SIE au cours de l'immersion en milieu Na_2SO_4 0,1 M. La Figure IV.6 présente les diagrammes d'impédance électrochimique en coordonnées de Bode et Nyquist pour les différents systèmes et pour différents temps d'immersion.

Quelque soit le système, les diagrammes sont constitués par une seule constante de temps qui caractérise le film d'oxyde qui recouvre la surface. Pour l'alliage nu, la valeur de l'impédance diminue légèrement lorsque le temps d'immersion augmente. Ceci peut être attribuée au processus de corrosion qui génère une alkalinisation locale due à la réaction cathodique de réduction de l'oxygène et qui a pour conséquence de dissoudre la couche native d'alumine [246]. Pour le Nchitosane250 (Figure IV.6-2), les diagrammes évoluent avec le temps d'immersion et contrairement au cas de l'alliage nu, la valeur d'impédance augmente au cours du temps. Pour le Pchitosane250 (Figure IV.6-3). Les valeurs d'impédance sont relativement élevées et les diagrammes sont peu modifiés avec le temps d'immersion et presque superposés.

Les paramètres α_{ox} et Q_{ox} ont été obtenus graphiquement à partir des données d'impédance. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau IV-2.

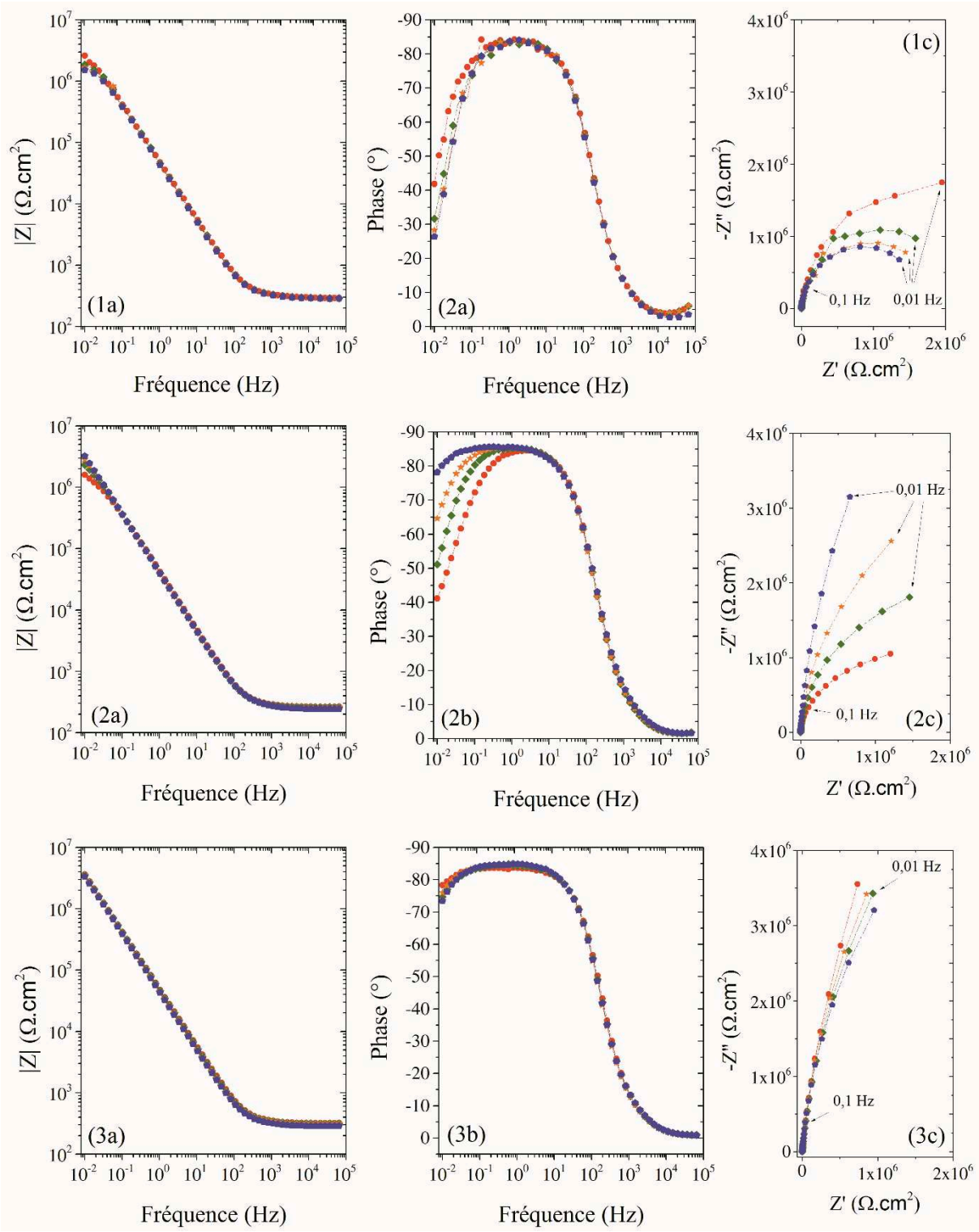


Figure IV.6 : Diagrammes d'impédance électrochimique en coordonnées de (a,b) Bode et (c) Nyquist obtenus pour : (1) l'alliage 3003 non revêtu, les plaques traitées par dip-coating avec le (2) Nchitosane250 et (3) Pchitosane250 et différents temps d'immersion (--●-- 3 h, --◆-- 12 h, --★-- 24 h et --⬟-- 48 h) dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M.

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres α_{ox} et Q_{ox} obtenues à partir des données d'impédance pour différents temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M pour l'alliage d'aluminium nu et après traitement dans les deux solutions de chitosane.

	AA 3003		**Nchitosane30**		**Nchitosane250**		**Pchitosane30**		**Pchitosane250**	
Temps h	α_{ox}	Q_{ox} (10^{-6}) $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$	α_{ox}	Q_{ox} (10^{-6}) $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$	α_{ox}	Q_{ox} (10^{-6}) $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$	α_{ox}	Q_{ox} (10^{-6}) $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$	α_{ox}	Q_{ox} (10^{-6}) $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$
1	0,93	3,1 ± 0,1	0,93	4,7 ± 0,1	0,93	4,7 ± 0,2	0,93	3,8 ± 0,1	0,93	3,7 ± 0,1
3	0,93	3,8 ± 0,1	0,93	4,6 ± 0,1	0,94	4,7 ± 0,2	0,93	3,8 ± 0,1	0,93	3,7 ± 0,1
6	0,93	4,0 ± 0,3	0,94	4,6 ± 0,1	0,94	4,8 ± 0,2	0,93	3,8 ± 0,1	0,94	3,7 ± 0,1
12	0,93	4,0 ± 0,1	0,94	4,6 ± 0,1	0,94	4,8 ± 0,2	0,93	3,9 ± 0,1	0,94	3,8 ± 0,1
24	0,93	3,9 ± 0,2	0,93	4,6 ± 0,1	0,94	4,9 ± 0,2	0,93	3,9 ± 0,1	0,94	3,9 ± 0,1
48	0,93	4,0 ± 0,2	ND*	ND*	0,94	4,9 ± 0,2	0,93	4,1 ± 0,1	0,94	4,1 ± 0,1

**Non Déterminé*

La valeur de α_{ox} est quasiment la même quel que soit le système (α_{ox} = 0,93 – 0,94). La valeur de $\alpha_{ox} \neq 1$ peut être expliquée par une distribution des propriétés dans l'épaisseur de la couche d'oxyde [247,248]. Dans le cas de l'alliage d'aluminium non revêtu, la valeur de Q_{ox} augmente légèrement aux temps courts puis se stabilise autour de 4.10^{-6} $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$. Cette augmentation traduirait une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde native présente à la surface. Dans le cas des plaques après trempage dans la solution de Nchitosane (30 et 250) ou dans une solution de Pchitosane (30 et 250), la couche d'oxyde ne sempble pas évoluer au cours de la mesure puisque dans tous les cas Q_{ox} n'évolue quasiment pas. Néanmoins, les N et Pchitosanes se distinguent par des valeurs différentes de Q_{ox}. Les valeurs de Q_{ox} des plaques après trempage dans les solutions de Nchitosane sont plus élevées que celles des plaques trempées dans une solution de Pchitosane. Ces différences s'explique par une différence d'adsorption entre les deux polymères lors de l'étape d'élaboration. Dans le cas des chitosanes phosphorylés, les polymères seraient mieux adsorbés à la surface du métal grâce aux acides phosphoniques, limitant la dissolution de la couche d'oxyde (les valeurs plus faibles de Q_{ox} seraient à relier à une couche d'oxyde/hydroxyde plus épaisse). Il est important de rappeler que les solutions ne sont pas équivalentes en terme de concentration des espèces. En effet, il est nécessaire d'ajouter de l'acide acétique dans la solution de dip-coating pour solubiliser les Nchitosanes. Dans le cas des Pchitosanes, les acides phosphoniques greffés favorisent la solubilisation du polymère dans l'eau et diminue le pH à cause de leur acidité. Ainsi, dans ce cas, de la soude est rajoutée dans le milieu afin d'atteindre un pH = 5.

Les valeurs de la résistance du film d'oxyde (R_{ox}) est extraites graphiquement par extrapolation à basse fréquence du module de l'impédance (chapitre II). Les variations des valeurs de R_{ox} sont tracées en fonction du temps sur la Figure IV.7.

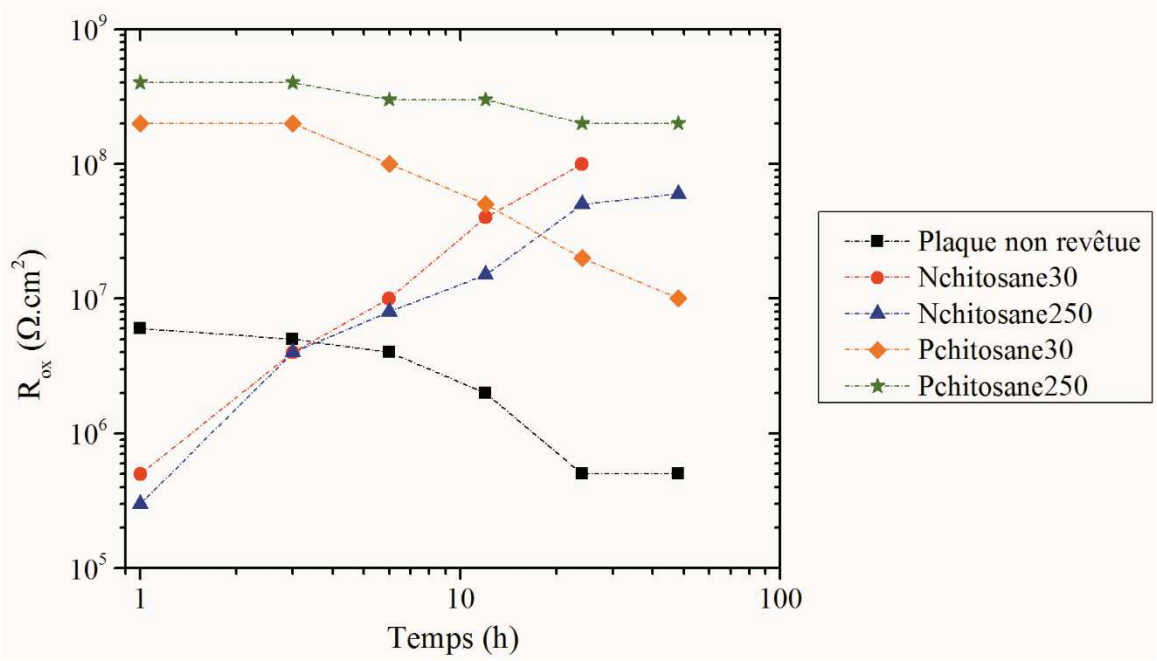


Figure IV.7 : R_{ox} en fonction du temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M pour l'alliage d'aluminium nu et les plaques traitées avec une solution de Nchitosanes (pH = 5, AcOH) et Pchitosanes (pH = 5, NaOH).

La Figure IV.7 permet de mettre en évidence deux comportements différents : les valeurs de R_{ox} augmentent dans le cas des Nchitosanes et diminuent légèrement dans le cas des Pchitosanes. La faible évolution de R_{ox} est cohérente avec celle de Q_{ox} ce qui traduit une faible évolution de la couche d'oxyde au cours du temps pour les plaques en aluminium 3003 traitées avec les Pchitosanes. Pour les plaques traitées avec les Nchitosanes, les valeurs de Q_{ox} évoluent peu alors que les valeurs de R_{ox} augmentent fortement au cours du temps. Le chitosane natif est capable de former des complexes avec les différents ions métalliques [9,249] mais aussi avec des ions Al^{3+} [250]. La formation de complexes entre des ions métalliques et le chitosane est un mécanisme d'inhibition de la corrosion proposé par Umoren *et al.* et El-Haddad *et al.* [64,66]. Dans notre cas, le chitosane a pu chélater les produits de dissolution de la couche d'oxyde native contribuant à une augmentation du R_{ox}. Ce phénomène n'est pas observé avec les Pchitosanes car il pourrait avoir une forte compétition entre l'eau et le substrat métallique vis-à-vis du polymère. Nous avons montré dans le

chapitre III, que l'ajout des acides phosphoniques sur les chitosanes les rendent très hydrophiles.

Dans cette partie, il a été proposé de déposer des chitosanes natifs ou des chitosanes phosphorylés. Même si l'angle de contact confirme la présence des polymères à la surface de l'alliage, celle-ci est trop faible pour être mise en évidence au MEB. Les mesures de SIE montrent une différence entre les chitosanes natifs et phosphorylés. L'épaisseur de la couche d'oxyde native serait diminuée lors de l'étape de trempage de la plaque dans une solution de chitosane natif (Nchitosane). Cet effet est beaucoup moins visible dans le cas des Pchitosanes. Les variations de R_{ox} observées pour les N et Pchitosanes pourraient être attribuées à une adsorption différente de ces espèces. Néanmoins, les différences observées sont relativement faibles et les solutions utilisées pour le dip-coating ne sont pas totalement identiques. De ce fait, il est difficile de discriminer le rôle joué par la fonctionnalisation et le procédé du dip-coating.

3. Elaboration et caractérisation de revêtements obtenus par Layer-by-Layer

Au vu des résultats obtenus par dip-coating la suite de l'étude a porté sur l'élaboration de couches par la technique LbL. Tout d'abord des revêtements LbL ont été élaborés à partir d'alginate et de chitosanes natif/phosphorylé sur des wafers de silicium. Les solutions de dip-coating ont été fixé à un pH de 5. En effet, il n'a pas été possible d'obtenir la croissance d'un film LbL en utilisant les charges anioniques du Pchitosane à pH basique, probablement parce que le taux de phosphorylation est trop faible pour apporter suffisament de charge. Comme monré dans le chapitre II, le Pchitosane est un polymère cationique à un pH = 5. L'alginate, polymère biosourcée, a été utilisé afin d'être le polymère anionique du système et permettre la croissance du film LbL. L'influence des paramètres tels que la croissance des films LbL a d'abord été étudiée par spectroscopie IR. Ensuite, des revêtements LbL ont été élaborés sur des plaques en alliage d'aluminium 3003 et caractérisés par SIE. La Figure IV.8 montre l'élaboration d'un film LbL à partir d'alginate–Nchitosane et d'alginate–Pchitosane.

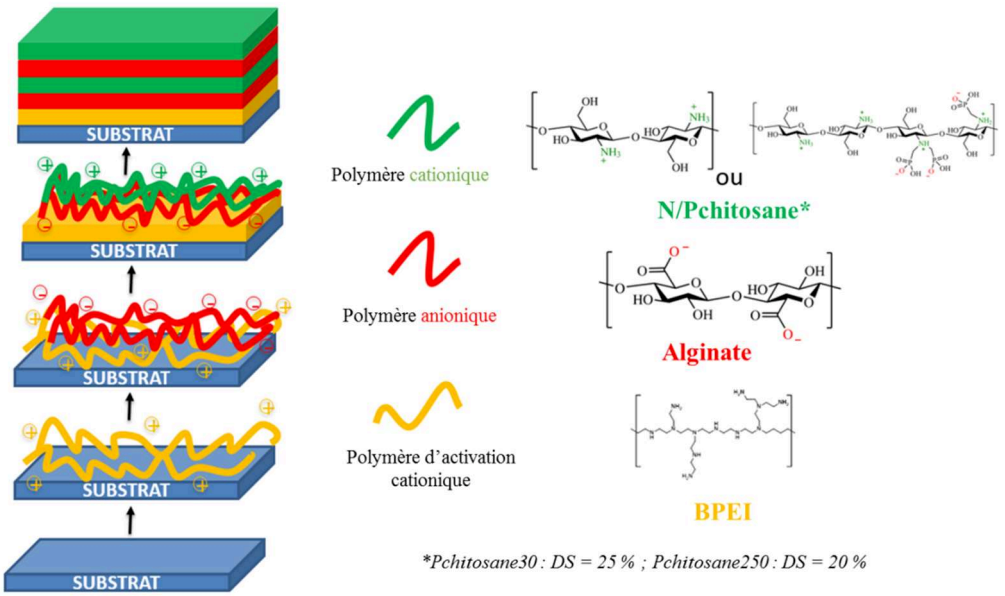


Figure IV.8 : Elaboration de films LbL à partir soit de l'alginate/Nchitosane ou soit de l'alginate/Pchitosane.

3.1 Elaboration des revêtements sur wafers de silicium

Sur wafers de silicium, les revêtements ont été préparés par trempage dans une solution contenant l'alginate (1 % m) puis dans une solution contenant le Nchitosane ou le Pchitosane (1 % m). La croissance des films a été évaluée par spectroscopie infrarouge (IR). Les deux masses molaires de Nchitosane et Pchitosane ont été utilisées. Les pH des solutions aqueuses de N/Pchitosane et d'alginate ont été ajustés à 5 afin d'éviter une future corrosion du substrat métallique lors de la formation des films qui seront réalisés après l'étude sur les wafers de silicium.

La force motrice de la croissance des films à partir des systèmes alginate – Nchitosane ou alginate – Pchitosane est principalement basée sur les interactions électrostatiques entre les groupes carboxylates de l'alginate et les amines protonées des N/Pchitosanes.

La Figure IV.9 montre les spectres IR du Nchitosane30, du Pchitosane30 et de l'alginate sur des wafers de silicium obtenus après une immersion dans des solutions à concentration 1 % m et un séchage.

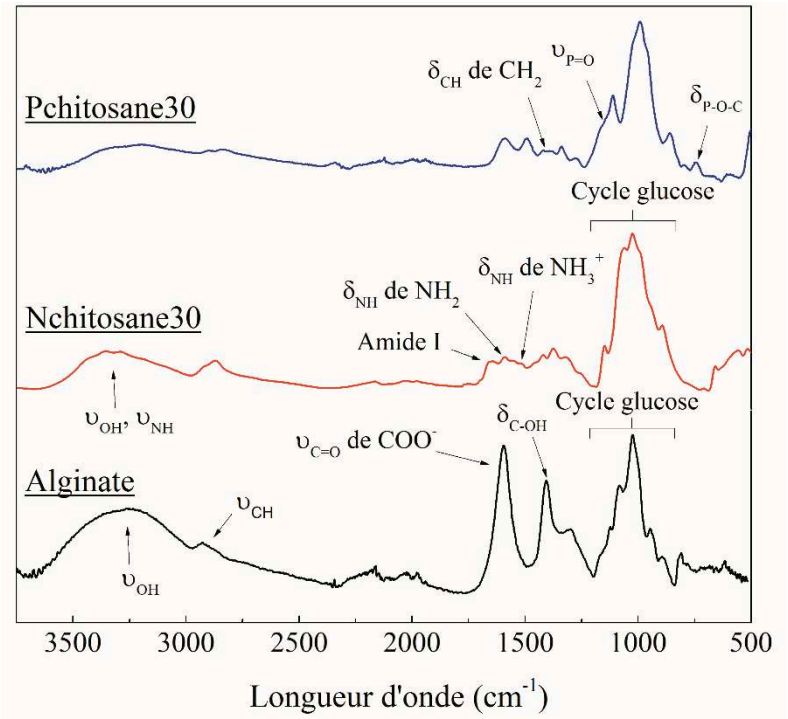


Figure IV.9 : Spectres IR du film de l'alginate, du Nchitosane30 et du Pchitosane30 déposés sur wafers de silicium après une immersion de 5 min dans les solutions correspondantes et séchage.

Le spectre IR du film d'alginate (Figure IV.9) présente des bandes de vibration caractéristiques du groupe carboxylate COO^- : élongation asymétrique à 1598 cm^{-1} et symétrique à 1406 cm^{-1} [167]. Les attributions complètes des différentes bandes de vibration du spectre IR de l'alginate sont données dans le Tableau IV-3. Le Nchitosane30, possédant un degré de déacétylation de 92 %, montre deux vibrations à 1652 et 1588 cm^{-1}. Ces deux signaux sont attribués à l'amide I et à la déformation de la liaison N–H du groupement NH_2 [251]. Une bande de vibration de faible intensité autour de 1511 cm^{-1} est attribuée à la déformation de la liaison N–H de la fonction protonée NH_3^+ [252]. La bande de vibration de l'amide II du chitosane se chevauche avec la bande de vibration de la liaison N–H de la fonction protonée NH_3^+ dans la région de 1571 – 1495 cm^{-1} [167]. Les attributions complètes des différents pics des bandes de vibration du spectre IR du Nchitosane30 ont été données dans le chapitre III. Le Pchitosane30 présente également deux bandes caractéristiques associées au phosphonate : 1190 cm^{-1} liée à l'élongation de la double liaison P=O et 741 cm^{-1} liée à la déformation des liaisons P–O–C [199]. La présence de cette bande est due à l'hydrolyse partielle des esters phosphoniques en acides phosphoniques lors de la synthèse du Pchitosane30. Les attributions complètes des bandes IR du Pchitosane30 ont également été données dans le chapitre III.

Tableau IV-3 : Bandes IR de l'alginate.

Bandes de vibration (cm^{-1})	Attribution
3500 – 3000	ν_{O-H}
2928	ν_{C-H}
1598	Asym. $\nu_{C=O}$ de CO_2^-
1406	Sym. $\nu_{C=O\ de}$ CO_2^-
1297	Vibration du squelette
1080 – 950	Asym. ν_{C-O-C}

3.1.1 Croissance des films de N/Pchitosanes

L'évolution de l'absorbance en fonction du nombre de couches déposées par LbL pour les systèmes alginate–Nchitosane30 et alginate–Pchitosane30 est présentée sur la Figure IV.10. Jusqu'à dix bicouches (une couche d'alginate et une couche de N ou Pchitosane) sont accumulées. Les 10 bicouches déposées sur la tranche de silicium permettent d'obtenir des informations sur la croissance globale du film.

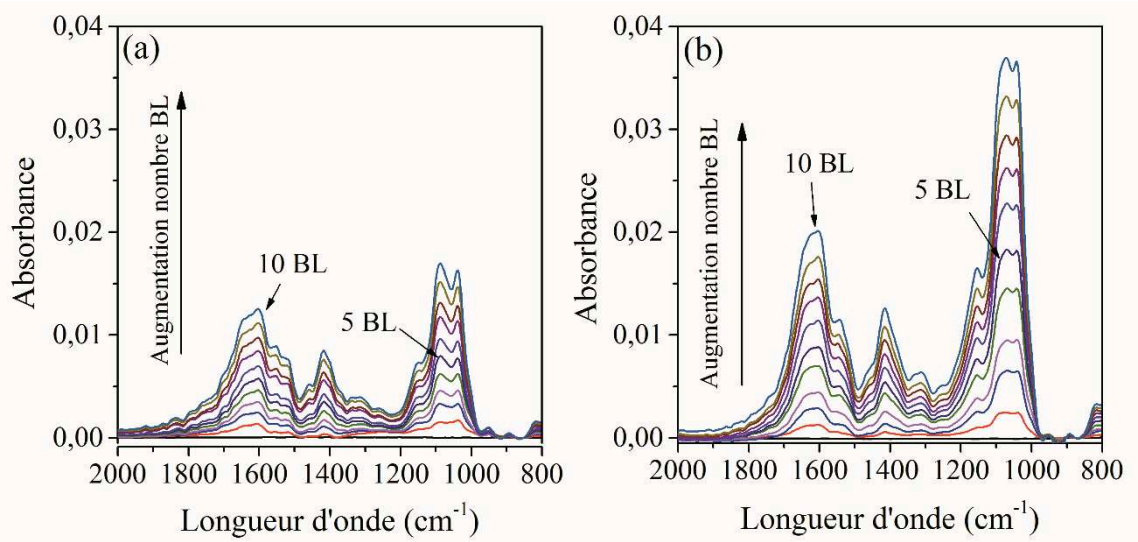


Figure IV.10 : Evolution de l'absorbance sur les spectres IR en fonction du nombre de bicouches pour les systèmes : (a) alginate – Nchitosane30 et (b) alginate – Pchitosane30 jusquà 10 BL pour une concentration de 1 % m.

Les spectres IR de l'assemblage des bicouches sont similaires à celui du spectre d'addition des deux polymères (Alginate et N/Pchitosane). Afin de suivre la croissance des films,

l'absorbance à 1090 cm^{-1} a été extraite et tracée en fonction du nombre de bicouches (Figure IV.11). La valeur de 1090 cm^{-1} a été choisie car l'absorbance à cette longueur d'onde est maximale. Une augmentation linéaire de l'absorbance est mise en évidence sur la Figure IV.11.

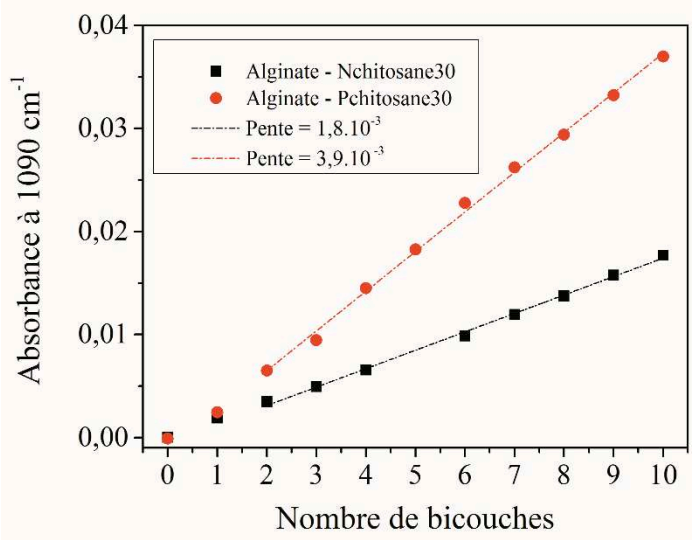


Figure IV.11 : Absorbance mesurée à 1090 cm^{-1} sur les spectres IR en fonction du nombre de bicouches pour les systèmes : (noir) Alginate–Nchitosane30 et (rouge) Alginate–Pchitosane30 jusqu'à 10 BL pour une concentration de 1 % m.

Sur la Figure IV.11, on observe que la croissance du film pour le système Alginate–Pchitosane30 est plus rapide que celle du système Alginate–Nchitosane30. Un régression linéaire des points a été réalisée à partir de la bicouche n° 2 afin de sortir de la zone d'initiation de la croissance du film. En comparant les deux pentes, la quantité de matière déposée pour le système Alginate–Pchitosane est environ deux fois plus grande (2,1) que pour le système Alginate–Nchitosane pour le même nombre de bicouches. Ce résultat est attribuable à la structure des polymères en solution à pH = 5. En effet, à pH = 5 l'ensemble des amines du Nchitosane30 sont protonées ($–NH_3^+$). Le polymère montrera une bonne affinité avec le milieu et aura une conformation plûtot linéaire en solution [36]. Au contraire, à pH = 5, le Pchitosane30 est un zwittérion, c'est-à-dire qu'il possède à la fois des charges positives ($–NH_3^+$ non fonctionnalisées) et négatives (PO^- due à la déprotonation partielle des acides phosphoniques). Ainsi, à ce pH, le Pchitosane serait sous forme de pelotes en raison des interactions intramoléculaires entre les charges cationiques et les charges anioniques. En

conséquence, à chaque trempage dans la solution de Pchitosane30 une quantité plus importante de polymère serait déposée par rapport à du chitosane non modifié.

Une observation en coupe de l'interface wafer de Si/film de chitosane a été réalisée au MEB. La Figure IV.12 montre les images obtenues pour les deux systèmes après un dépôt de dix bicouches.

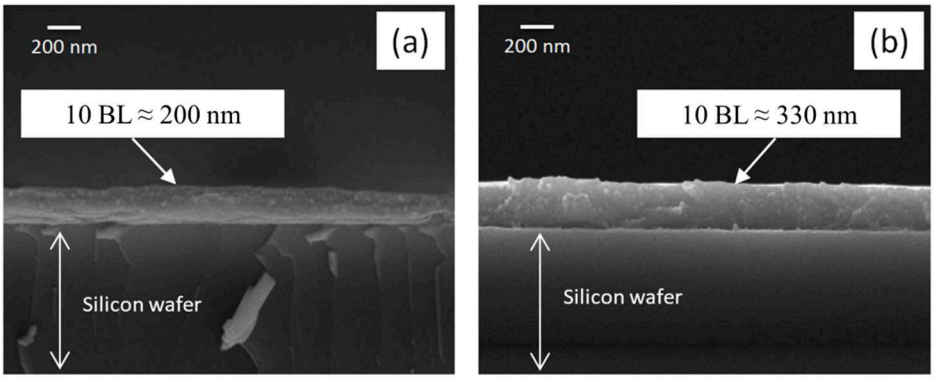


Figure IV.12 : Images en coupe transverse obtenues par MEB d'un revêtement LbL après l'accumulation de 10 BL pour les systèmes : (a) Alginate – Nchitosane30 et (b) Alginate – Pchitosane30 pour une concentration de 1 % m.

Dans les deux cas, les images MEB montrent que les revêtements présentent des épaisseurs uniformes avec des valeurs de l'ordre de 200 nm pour le système Alginate–Nchitosane30 et 330 nm pour Alginate–Pchitosane30. Ces épaisseurs sont partiellement en accord avec la différence de croissance évaluée à l'aide des analyses IR. En effet, l'épaisseur observée au MEB pour le système Alginate–Pchitosane30 est plus faible par rapport à l'épaisseur attendue en spectroscopie IR. Cette différence peut être expliquée par le fait que la spectroscopie IR prend en compte la quantité de matière déposée et non l'épaisseur du film. Ce résultat indiquerait que le système Alginate–Pchitosane30 serait à la fois plus épais (MEB) et plus dense (IR) que le revêtement Alginate–Nchitosane30.

3.1.2 Influence de la masse molaire sur la croissance des films

La construction d'un revêtement LbL à partir du système Alginate–Nchitosane250 n'a pas été effectuée en raison d'une viscosité élevée de la solution de Nchitosane à 1 % m. L'utilisation du Pchitosane250 est possible grâce à la fonction acide phosphonique greffée sur

le chitosane qui permet une meilleure solubilité dans l'eau et qui diminue la viscosité. La Figure IV.13 montre l'absorbance extraite à 1090 cm^{-1} en fonction de l'augmentation du nombre de bicouches pour les systèmes Alginate–Pchitosane30 et Alginate–Pchitosane250.

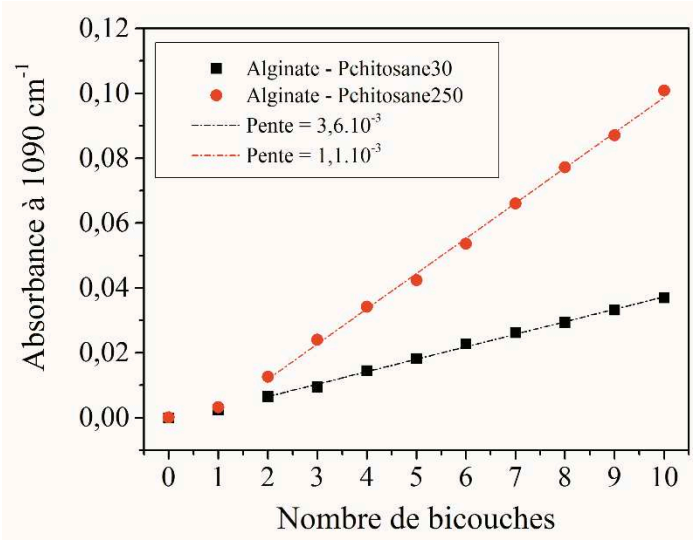


Figure IV.13 : Absorbance mesurée à 1090 cm^{-1} sur les spectres IR en fonction du nombre de bicouches pour les systèmes : (noir) Alginate – Pchitosane30 et (rouge) Alginate – Pchitosane250 pour une concentration de 1 % m.

On remarque que lorsque la masse molaire du Pchitosane augmente, l'absorbance augmente et donc le film est plus épais et/ou plus dense (Figure IV.13). La quantité de matière déposée pour le système Alginate – Pchitosane250 est environ 3,5 fois plus grande que pour le système Alginate – Pchitosane30 pour le même nombre de bicouches. Ce phénomène peut s'expliquer par un enchevêtrement des chaînes polymères plus important dans le cas du Pchitosane250 que dans le cas du Pchitosane30. Une épaisseur de l'ordre de 550 nm a été mesurée au MEB pour le système Alginate–Pchitosane250.

Les essais réalisés sur wafers de silicium montrent que des films homogènes ont été déposés à partir de polymères biosourcés. Les analyses par spectroscopie IR ont montré une croissance plus rapide des films avec le système Alginate–Pchitosane et confirmé par des observations au MEB.

3.1.3 Influence de la concentration sur la croissance des films

La Figure IV.14 montre l'absorbance extraite à 1090 cm^{-1} en fonction de l'augmentation du nombre de bicouches pour le système Alginate – Pchitosane250 pour trois concentrations de Pchitosane.

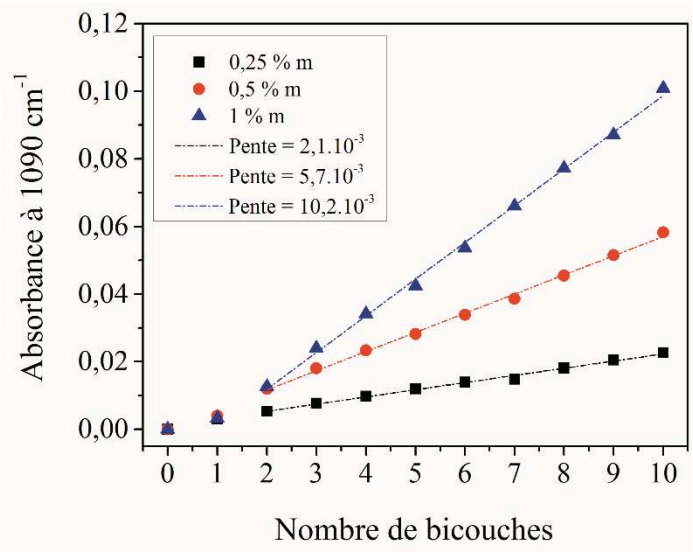


Figure IV.14 : Absorbance mesurée à 1090 cm^{-1} sur les spectres IR en fonction du nombre de bicouches pour le système Alginate – Pchitosane250 à différentes concentrations de Pchitosane : (noir) 0,25 % m, (rouge) 0,5 % m et (bleu) 1 % m et une concentration d'alginate fixe (1 % m).

On observe que lorsque la concentration de Pchitosane augmente, la vitesse de croissance augmente également. Deux régimes de croissance apparaissent : jusqu'à deux bicouches, le taux de croissance est identique pour les trois concentrations, ce qui traduit l'initiation identique de la formation des films. A partir de deux bicouches, une différence apparaît entre les trois concentrations. En comparant les trois pentes, la quantité de matière déposée pour l'Alginate – Pchitosane250 à 1 % m est environ deux fois plus grande que pour l'Alginate – Pchitosane250 à 0,5 % m. La pente de l'absorbance du système Alginate – Pchitosane250 à 1 % m est cinq fois plus grande que celle du système Alginate – Pchitosane250 à 0,25 % m pour le même nombre de bicouches. A concentration plus importante, les macromolécules sont disponibles en plus grande quantité pour interagir avec la couche de polymère précédente. Dans la suite de l'étude, tous les systèmes LbL ont été élaborés avec une concentration de 1 % m en polymère.

3.2 Caractérisation des revêtements LbL sur aluminium

3.2.1 Caractérisation de la surface des plaques

La protection contre la corrosion de plaques en alliage d'aluminium 3003 par des couches LbL d'Alginate – Nchitosane30 et Alginate – Pchitosane30/250 a été étudiée par SIE. Une précouche de BPEI (0,1 % m, pH = 10) est préalablement déposée sur la surface de l'aluminium. Puis la plaque est trempée dans une solution à pH de 5 contenant une solution d'alginate à 1 % m puis dans la solution à 1 % m et pH = 5 contenant le polymère cationique (chitosanes natifs ou modifiés). Après chaque étape d'immersion, le substrat a été immergé dans un bécher d'eau déionisée pendant 1 min et séché à l'air comprimé. Jusqu'à 10 bicouches (BL) ont été déposées sur les substrats.

Les plaques d'aluminium revêtues sont tout d'abord observées au MEB pour caractériser la surface des échantillons. La Figure IV.15 montre des images obtenues par imagerie en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b).

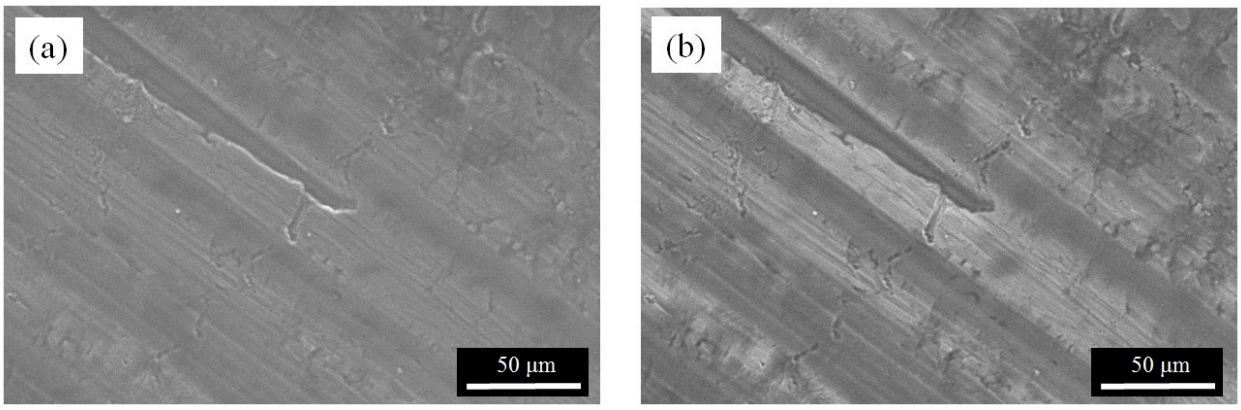


Figure IV.15 : Micrographies MEB de l'alliage d'aluminium 3003 avec revêtement Alginate-Pchitosane250 – 10BL pour une concentration de 1 % m en mode (a) électrons secondaires et (b) électrons rétrodiffusés.

La rugosité de la plaque d'aluminium non revêtu est visible sur la Figure IV.15, caractérisée par des aspérités et cavités à la surface. En mode électrons rétrodiffusés, les éléments lourds (nombre atomique élevé) rétrodiffusent les électrons plus fortement que les éléments légers (faible nombre atomique), et apparaissent donc plus brillants sur l'image. Dans le cas d'une plaque revêtue par un film organique d'Alginate–Pchitosane250, la rugosité

est atténuée. Les zones de surbrillance disparaissent de l'image dans le cas d'un film déposé à la surface. Les atomes issus de la matière organique (N, C et O) ont une numéro atomique bien plus faible que l'aluminium et les éléments d'alliage. La présence d'un revêtement déposé sur l'aluminium est ainsi confirmée. Une analyse MEB-EDS a été effectuée pour déterminer la composition de la couche obtenue avec une faible énergie de 5 keV (Figure IV.16a). L'analyse par MEB-EDS révèle que les pics du carbone, de l'azote et de l'oxygène. La présence de ces éléments est attribuée à l'alginate et au chitosane phosphorylé. D'autre part, le pic du phosphore est aussi présent et provient du Pchitosane250. A cette énergie, l'aluminium n'est pas détecté, ce qui indiquerait la présence d'un revêtement uniforme. Afin de mesurer l'épaisseur des films, des mesures de profilométrie ont été effectuées et ont permis d'estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur du revêtement LbL à 1 µm, ce qui est en accord avec l'étude sur les wafers de silicium. Des mesures MEB-EDS ont également été effectuées sur le revêtement après une immersion de 72 h dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M (Figure IV.16b). Les résultats montrent qu'après 72 h d'immersion, le revêtement LbL est toujours présent sur la surface de l'aluminium, caractérisé par les pics N, C, P et O. D'autre part, la présence de sulfate de sodium (provenant de la solution électrolytique) dans le revêtement a été mise en évidence par l'analyse EDS par l'apparition d'un pic à 1,04 keV pour l'élément Na et d'un pic à 1,49 keV pour le soufre (Figure IV.16).

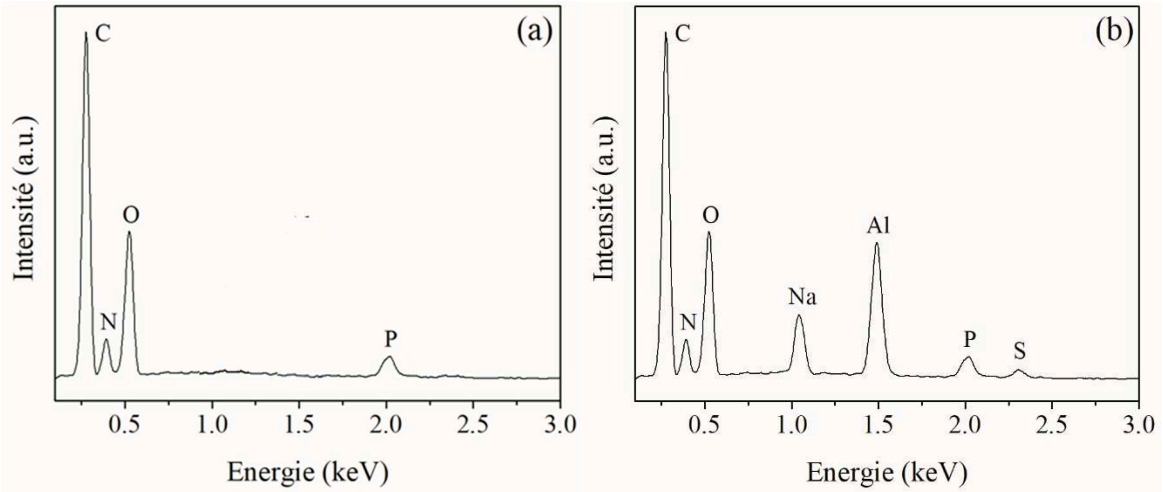


Figure IV.16 : MEB-EDS pour le revêtement Alginate-Pchitosane250 LbL 10 BL (a) avant et (b) après 72 h d'immersion dans Na_2SO_4 0,1 M.

3.2.2 Caractérisation de l'alliage d'aluminium en présence du revêtement LbL par SIE

Les revêtements LbL Alginate-Nchitosane30 ont été étudiés par SIE et les mesures ont été obtenues consécutivement pour différents temps d'immersion (3 h, 12 h, 24 h et 48 h) dans une solution Na_2SO_4 (0,1 M). Des essais ont été réalisés avec la précouche de BPEI seule. Les diagrammes d'impédance obtenus avec un revêtement d'alginate et Nchitosane30 sont présentés sur la Figure IV.17.

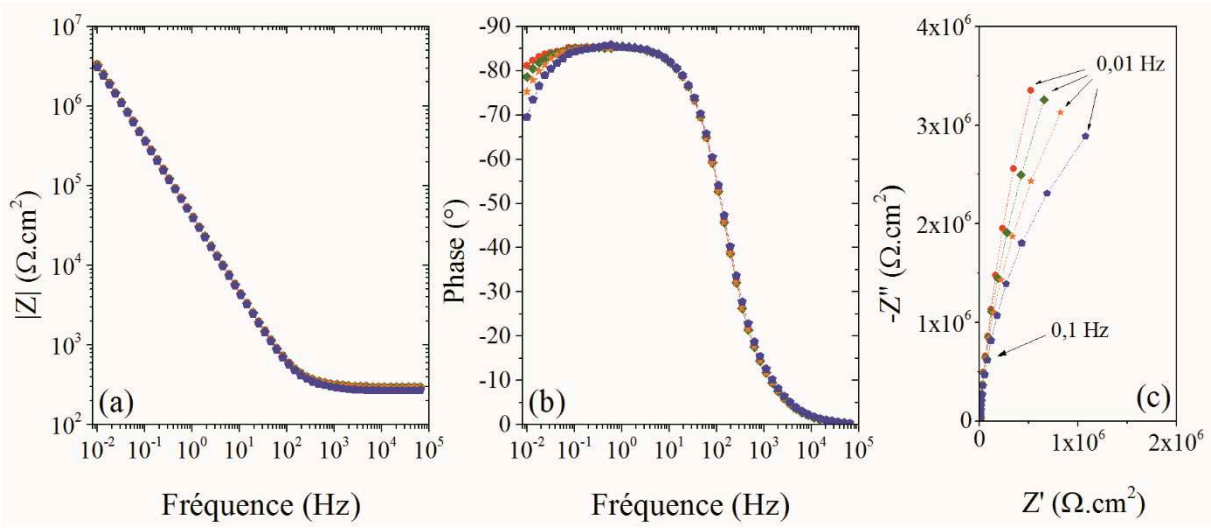


Figure IV.17 : Diagrammes d'impédance électrochimique (a,b) coordonnées de Bode et (c) de Nyquist obtenus pour l'alliage 3003 revêtu de 10 bicouches LbL pour le système alginate-Nchitosane30 après 3 h (---●---), 12 h (---◆---), 24 h (---★---) et 48 h (---⬟---) d'immersion dans une solution 0,1 M Na_2SO_4.

Quel que soit le temps d'immersion, les diagrammes sont quasiment identiques. Des revêtements LbL à base de Pchitosane30 et de Pchitosane250 ont également été réalisés sur les plaques d'alliage d'aluminium. Les diagrammes d'impédance après 48 h d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,1 M, sont comparés sur la Figure IV.18.

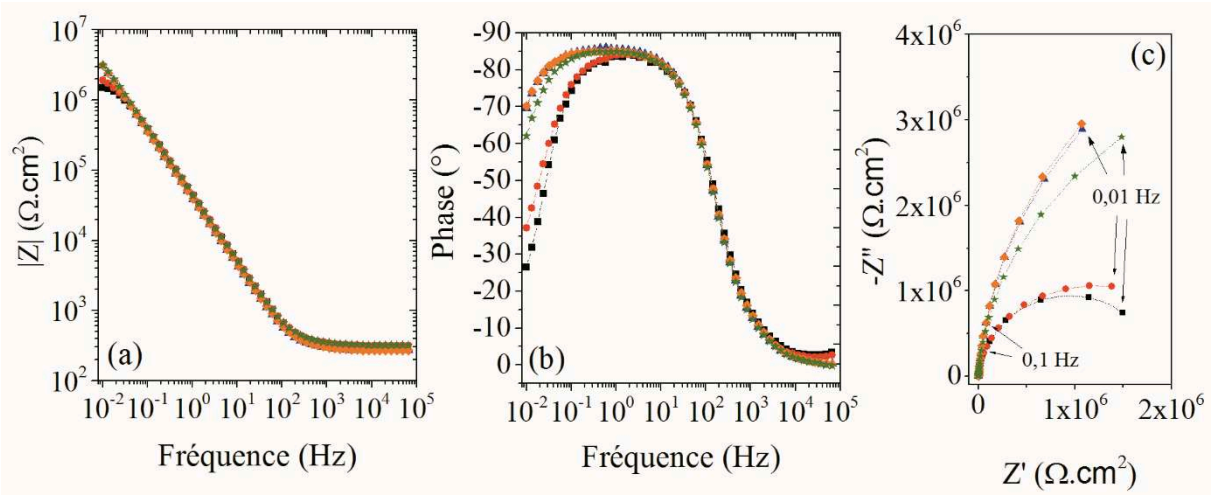


Figure IV.18 : Diagrammes d'impédance électrochimique (a,b) coordonnées de Bode et (c) de Nyquist obtenus pour l'alliage 3003 non revêtu (---■---), traité avec du BPEI (---●---) avec 10 bicouches LbL pour le système alginate-Nchitosane30 (---▲---), alginate – Pchitosane30 (---◆---) et alginate – Pchitosane250 (---★---) après 48 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M.

Les diagrammes se caractérisent par une seule boucle capacitive. La taille des boucles des trois systèmes LbL sont du même ordre de grandeur indiquant une protection similaire entre les systèmes. Malgré la formation d'un film apporté par le LbL, les diagrammes d'impédance ne présente qu'une seule constante de temps. Il n'y a donc pas de propriétés barrière caractérisées par l'apparition d'une nouvelle constante de temps en hautes fréquences.

Les paramètres α_{ox} et Q_{ox} des systèmes à partir des revêtements LbL ont été extraits à partir des données d'impédance et sont reportés dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Paramètres obtenus à partir des données d'impédance sur des plaques en alliage d'aluminium revêtues de revêtements LbL après différents temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M.

	BPEI		**Alginate - Nchitosane30**		**Alginate – Pchitosane30**		**Alginate – Pchitosane250**	
Temps h	α_{ox}	Q_{ox} (10^{-6}) $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$	α_{ox}	Q_{ox} (10^{-6}) $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$	α_{ox}	Q_{ox} (10^{-6}) $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$	α_{ox}	Q_{ox} (10^{-6}) $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$
1	0,94	3,1 ± 0,8	0,94	4,0 ± 0,1	0,93	3,5 ± 0,0	0,94	3,6 ± 0,1
3	0,94	3,2 ± 0,8	0,94	4,2 ± 0,2	0,93	3,7 ± 0,1	0,94	3,7 ± 0,0
6	0,94	3,5 ± 0,5	0,94	4,2 ± 0,2	0,94	3,9 ± 0,1	0,94	3,8 ± 0,0
12	0,94	3,6 ± 0,5	0,94	4,3 ± 0,2	0,94	4,3 ± 0,1	0,94	3,9 ± 0,1
24	0,94	4,2 ± 0,3	0,94	4,3 ± 0,1	0,93	4,5 ± 0,1	0,94	4,0 ± 0,1
48	0,94	4,3 ± 0,2	0,94	4,5 ± 0,1	0,93	4,8 ± 0,2	0,94	4,2 ± 0,1

Comme précédemment, les valeurs de α_{ox} différent de 1, le système a donc un comportement non idéal. On peut remarquer que la valeur de Q_{ox} dans le cas d'une plaque après traitement dans la solution de BPEI augmente au cours du temps d'exposition. Le comportement de la couche d'oxyde en immersion est similaire à celui observé pour l'alliage nu. Dans tous les autres cas, on observe une augmentation des valeurs de Q_{ox} légèrement plus marquée pour le système Alginate–Pchitosane30 (Figure IV.19).

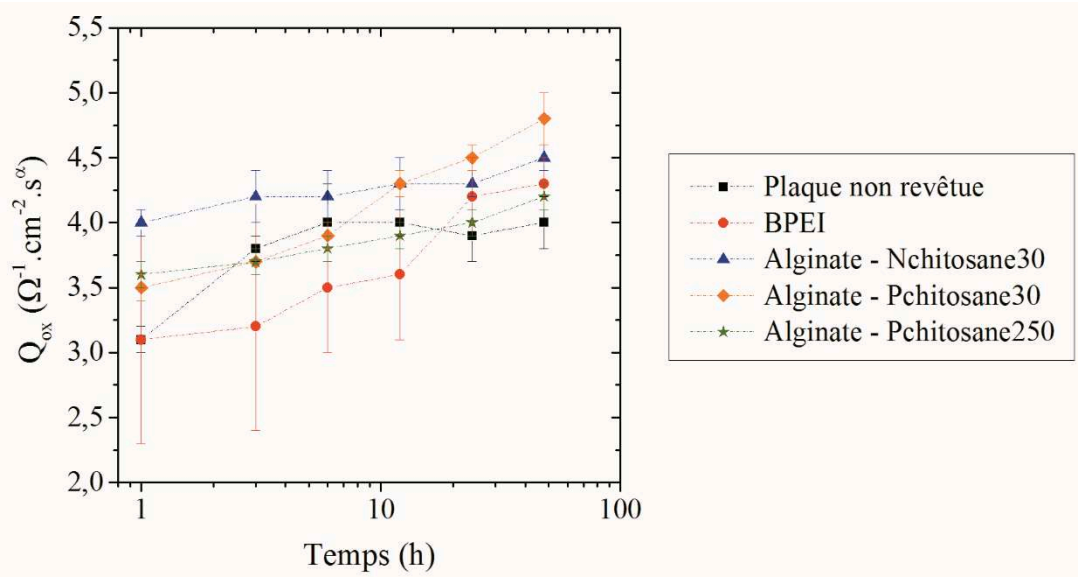


Figure IV.19 : Variation de Q_{ox} en fonction du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,1 M pour les plaques non revêtue et revêtues des systèmes Alginate-N/Pchitosane30/250.

Afin de comparer l'évolution des impédances électrochimiques, les valeurs de résistance du film d'oxyde (R_{ox}) ont été déterminées à partir des spectres d'impédance pour différents systèmes et pour les différents temps d'immersion. La variation du R_{ox} en fonction du temps est montré sur la Figure IV.20.

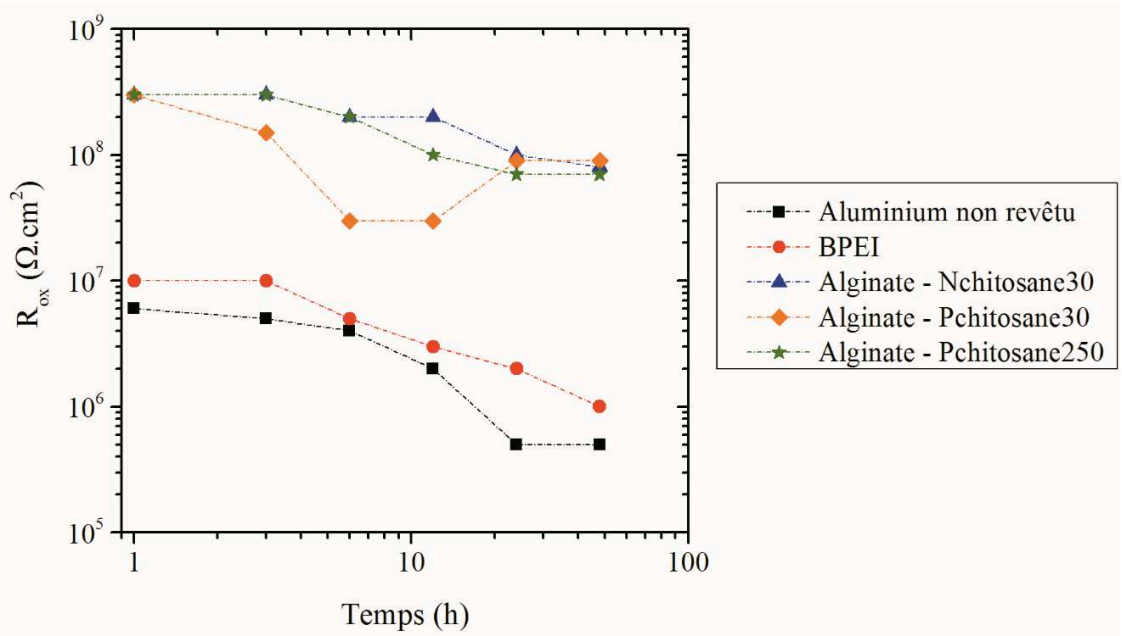


Figure IV.20 : Variation de R_{ox} en fonction du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,1 M pour les plaques non revêtue et revêtues des systèmes Alginate-N/Pchitosane30/250.

On peut noter que l'évolution de R_{ox} d'une plaque traitée uniquement avec du BPEI est très similaire à celle de la plaque nue. Ceci indique que ce traitement induit une faible modification de la surface. Ainsi, l'utilisation d'une faible concentration en BPEI (0,1 % m) et d'une étape de rinçage ne modifie pas la surface de l'alliage en SIE. Pour les systèmes Alginate–Nchitosane30, Alginate–Pchitosane250 et Alginate–Pchitosane30, les variations de R_{ox} sont quasiment identiques. Après 48 h d'immersion, les valeurs de R_{ox} sont similaires entre tous les systèmes. La différence entre les N/Pchitosanes n'est pas observée lors de l'élaboration des systèmes LbL. Le Pchitosane n'est pas directement en contact avec la surface de l'alliage d'aluminium (couche de BPEI et d'alginate avant), ce qui peut réduire l'effet des acides phosphoniques sur la surface du métal.

Dans cette partie, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des revêtements LbL sur wafers de silicium à partir d'un polymère anionique (alginate) et d'un polymère cationique (N/Pchitosane). La forme zwitterionique du Pchitosane à pH = 5 permet une croissance plus rapide de la couche LbL. L'augmentation de la concentration ainsi que la masse molaire du chitosane permet une augmentation de la croissance des couches LbL. La caractérisation au MEB/EDS de la surface des plaques en alliage d'aluminium après le processus de dépôt LbL a permis de mettre en évidence une couche qui reste présente après une immersion de trois jours dans la solution électrolytique. L'ajout de groupements acide phosphonique dans le revêtement n'a pas permis de conclure à une amélioration de la protection de la plaque d'aluminium 3003 certainement due au fait que les acides phosphoniques ne sont pas directement en contact avec le métal. Les trois systèmes LbL proposés apportent une protection équivalente de la plaque en alliage d'aluminium comparée à une plaque non revêtue.

Conclusions

Dans ce chapitre, les propriétés des chitosanes natifs et phosphorylés en anticorrosion ont tout d'abord été étudiée en tant qu'inhibiteurs de corrosion d'un acier au carbone. Les mesures en SIE ont montré que le Nchitosane apporte une efficacité limitée (39 %). Le chitosane phosphorylé présente une meilleure efficacité (94 %) pour un degré de substitution de 25 % en acide phosphonique. L'ajout de fonctions phosphoniques favoriserait l'adsorption des molécules de chitosane à la surface de l'acier.

Ensuite, comme le dépôt sur plaque d'acier n'est pas possible notamment du au pH de la solution de chitosane natif ou phosphorylé, deux types de dépôt sur des substrats en alliage d'aluminium 3003 ont été réalisés : une méthode simple de dip-coating et une méthode de structuration du revêtement obtenue par la technique du Layer-by-Layer.

L'approche par dip-coating n'a pas permis d'obtenir une couche suffisamment épaisse sur les plaques en alliage d'aluminium. Cependant, des différences ont été observées en SIE. Les chitosanes phosphorylés s'adsorberaient mieux à la surface du métal que le chitosane natif limitant ainsi la dissolution de la couche d'oxyde. Les N/Pchitosanes déposés limiteraient la dissolution de la couche d'oxyde. Le chitosane natif la protégerait par la formation de complexes avec les produits de corrosion, alors que le Pchitosane serait adsorbé limitant la

surface d'exposition de l'alliage 3003 à la corrosion. Néanmoins, les solutions utilisées pour le dip-coating ne sont pas identiques entre les N et Pchitosanes. Les résultats d'impédance obtenus pourraient être liés au rôle de la solution de dip-coating qui n'est pas strictement identique.

La stratégie par Layer-by-Layer a permis quant à elle d'obtenir des revêtements plus épais sur les plaques d'aluminium 3003 grâce à la multiplication du nombre de bicouches. L'utilisation de chitosane phosphorylé à la place de chitosane natif permet une croissance plus rapide et plus dense du film LbL. Néanmoins, les résultats SIE montrent qu'il y a peu de différence entre les systèmes. L'ajout de phosphore dans le revêtement ne permet pas une amélioration de la protection de la plaque d'aluminium certainement du au fait que les groupements acide phosphonique ne sont pas directement en contact avec le métal. Toutes les couches élaborées par LbL apportent une protection de l'alliage d'aluminium lorsque celui-ci est exposée à une solution de Na_2SO_4.

Chapitre V

Synthèses et caractérisations d'un chitosane porteurs de fonctions hydrophobes

Introduction 142

1. Synthèse et caractérisation du chitosane phtaloylé 142

1.1 Phtaloylation de molécules modèles 143

1.2 Phtaloylation du chitosane 147

2. Synthèses et caractérisations de chitosane hydrophobe 153

2.1 Greffage de chaînes fluorées 153

2.2 Greffage de chaînes grasses 155

3. Hydrophobicité des films à partir de chitosanes hydrophobes 158

Conclusion 160

Introduction

Une bonne adhésion du revêtement ne suffit généralement pas à apporter une bonne protection contre la corrosion. Dans le chapitre précédent, il a été montré que le chitosane phosphorylé permettait une meilleure adsorption sur les substrats métalliques et apportait une légère protection. De plus, il a été montré que le chitosane phosphorylé était très hydrophile. Or, un revêtement de chitosane pourrait souffrir de faibles propriétés barrières de part son caractère hydrophile. Pour cela, nous avons décidé de modifier chimiquement le chitosane afin d'une part de changer sa solubilité et de le **rendre insoluble dans l'eau** et d'autre part de le **rendre le plus hydrophobe possible**. La phtaloylation du chitosane est une réaction de protection chimique de l'amine très utilisée dans la littérature afin de le solubiliser en solvant organique. Dans notre cas, cette réaction chimique sera utilisée afin de bloquer les amines reponsables en grande partie de l'hydrophilie du chitosane. Cependant, l'obtention d'une nouvelle structure pourrait changer ses propriétés d'anticorrosion déjà observées. La perte de la fonction amine pourrait engendrer une diminution de l'adhésion, déjà relativement faible, du chitosane. La phtaloylation du chitosane peut ne pas être totale laissant des fonctions du chitosane libres laissant quelques amines pour l'adhésion du revêtement. Les amines restantes peuvent également être utilisé afin de greffer des groupements hydrophobes et augmenter les propriétés barrière du revêtement. Nous avons choisi ainsi **d'ajouter des chaines fluorées ou des chaines grasses afin d'augmenter l'hydrophobicité du chitosane**.

Nous présenterons, dans la première partie, la protection des amines du Nchitosane30 grâce à la réaction de phtaloylation. Dans la deuxième partie, le greffage de chaînes fluorées et de chaînes grasses sur du chitosane phtaloylé sera décrit. Dans une dernière partie, nous discuterons des résultats préliminaires sur l'hydrophobicité des films obtenus par dip-coating.

1. Synthèse et caractérisation du chitosane phtaloylé

Dans cette partie nous présenterons les résultats de la réaction de phtaloylation sur le chitosane afin de limiter le caractère hydrophile du chitosane. Dans un premier temps, une étude sur la réaction de phtaloylation sera réalisée sur des molécules modèles afin de mettre en évidence une réactivité éventuellement différente entre les hydroxyles et l'amine du chitosane. Puis dans un second temps, la phtaloylation du chitosane sera étudiée.

1.1 Phtaloylation de molécules modèles

L'obtention d'un phtalimide à partir d'un anhydride sur une amine se fait en deux étapes : D'abord, l'anhydride s'ouvre en présence de l'amine afin de former une amide et un acide carboxylique (Schéma V.1 – Etape 1). Si la température est suffisament élevée, il est possible de refermer le cycle par déshydratation pour obtenir le phtalimide (Schéma V.1 – Etape 2).

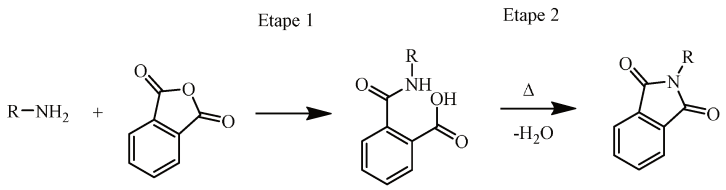


Schéma V.1 : Formation d'un phtalimide à partir d'un amine primaire et de l'anhydride phtalique en deux étapes.

Afin de mieux comprendre la formation d'un phtalimide sur le chitosane, deux réactions modèles ont été réalisées sur de la cyclohexylamine et sur le cyclohexylméthanol dans le DMF (Schéma V.2). Ces deux molécules ont été choisies car elles se rapprochent de la structure du cycloaliphatique chitosane. Ainsi, les fonctions amine et hydroxyles auront une réactivité proche de celles du chitosane. A la différence du chitosane, ces deux molécules sont solubles dans le DMF. La réaction entre a-Pht et la cyclohexylamine a d'abord été effectué à 60 °C afin d'isoler la forme ouverte du phtalimide (Schéma V.1 – Etape 1) puis à 120 °C pour être dans les mêmes conditions que la phtaloylation du chitosane décrite dans la littérature [211]. Les réactions modèles sont effectuées à 120 °C et non à 130 °C à cause des températures d'ébullition aux alentours de 130 °C de la cyclohexylamine (T_{eb} = 134 °C). Malgré une température d'ébullition plus haute (188 °C), la phtaloylation du cyclohexylméthanol a aussi été réalisée à 120 °C afin de pouvoir comparer les réactivité des deux fonctions (amines et hydroxyles). Afin de clarifier les spectres, l'axe des abscisses est coupé entre 3,3 et 2,5 ppm où les 6 protons des méthyles du DMF apparaissent.

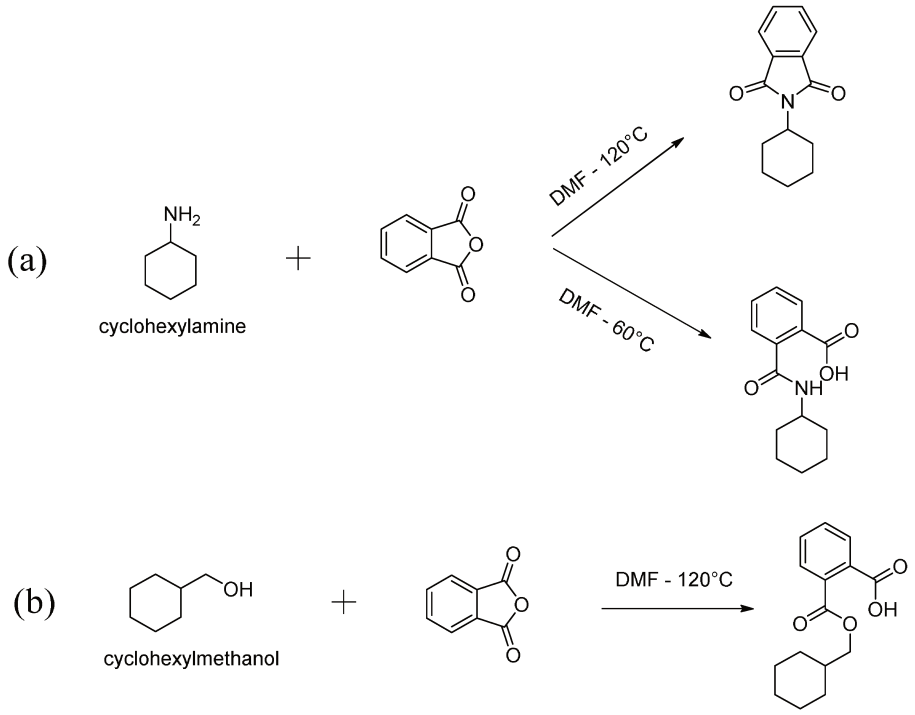


Schéma V.2 : Réaction modèle entre (a) la cyclohexylamine et (b) le cyclohexylméthanol avec l'anhydride phtalique.

Le spectre RMN ^{1}H de l'anhydride phtalique présente deux multiplets correspondants aux protons du cycle aromatique (H1 – 8,08 ppm ; H2 – 8,01 ppm) (Figure V.1a). Deux autres multiplets sont observables et correspondent aux protons du cycle aromatique de la forme ouverte de l'anhydride phtalique c'est-à-dire de l'acide phtaléique (H1' – 7,66 ppm ; H2' – 7,59 ppm). La présence de ce sous produit peut provenir soit de l'ouverture de l'anhydride à cause de l'eau provenant du solvant deutéré (ici le DMSO-d_6, qui est un solvant très hydrophile) ou bien du produit initial. Il est difficile de garder l'anhydride complètement fermé du fait de sa très grande réactivité avec l'eau. Dans le cas de la réaction sur la cyclohexylamine à 60 °C, la première étape de formation du phtalimide est quasiment immédiate, le proton H3 (2,49 ppm) en α de l'amine sur le cycle aliphatique se déblinde pour apparaitre à 2,69 ppm (H3') que la réaction soit à 60 °C (Figure V.1c) ou 120 °C (Figure V.1d). La réaction est totale car le pic 3 a complètement disparu dans les deux cas. Lorsque la réaction est réalisée à 120 °C, un pic supplémentaire apparait à 3,97 ppm au cours du temps (Figure V.1d). Ce pic a été attribué au proton situé en α de l'amine sur le groupe cyclohexyl lorsque le phtalimide est obtenu. La réaction totale d'obtention du phtalimide n'est pas immédiate, il est possible de suivre l'évolution de sa formation au cours du temps en comparant les signaux H3' et H3'' (Figure V.2). Au niveau des protons aromatiques, on

remarque l'apparition de plusieurs pics entre 7,34 et 7,77 ppm (1'' et 2''). Ces pics ont été attribués aux protons H1'' et H2'' du cycle aromatique après la réaction d'amidification. De plus, on remarque la disparition des pics 1' et 2', signifiant que la forme ouverte de l'anhydride est aussi réactive vis-à-vis des amines. Lors de la formation du phtalimide, les protons H1'' et H2'' se déblindent légèrement à un déplacement chimique de 7,83 ppm. Ces deux protons (H1''' et H2''') ont été attribué aux protons du cycle aromatique du phtalimide.

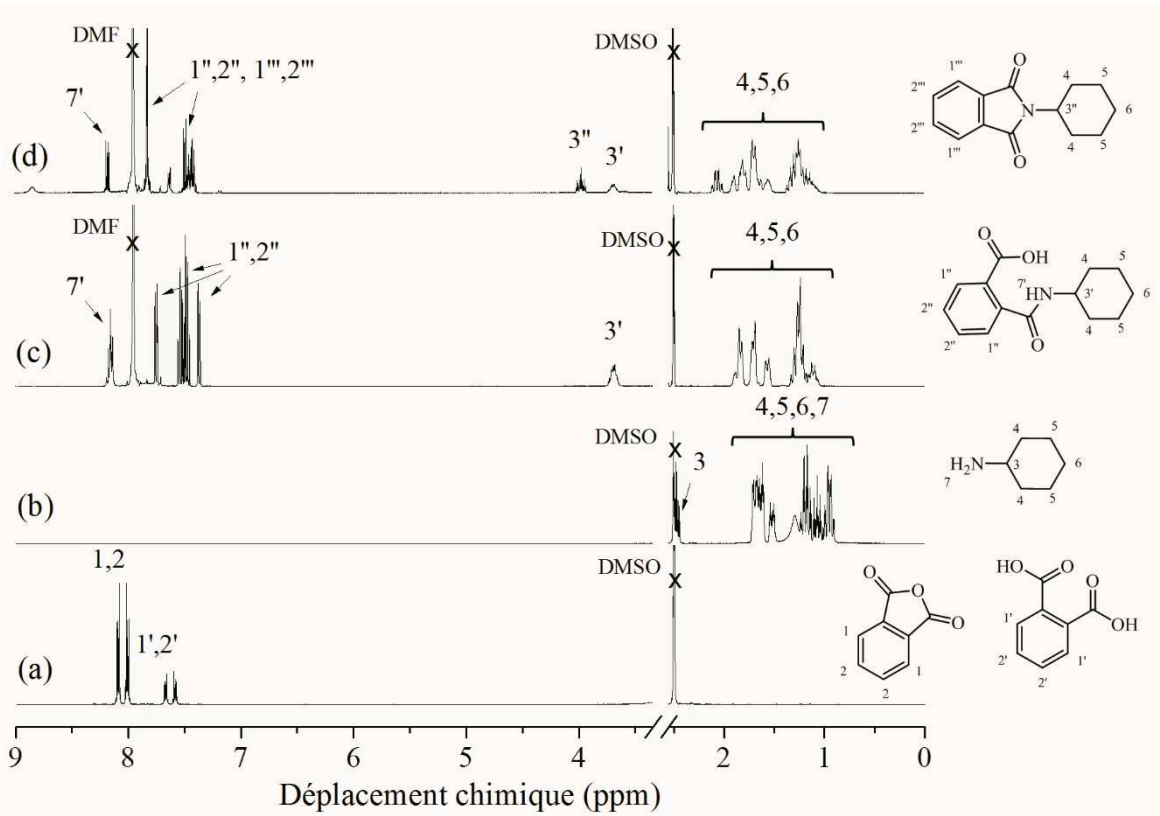


Figure V.1 : Spectres RMN ^{1}H de (a) a-Pht, (b) cyclohexylamine, phtaloylation de la cyclohexylamine après 1 h de réaction pour un ratio de 1 : 1 molaire à (c) 60 °C et (d) 120 °C (DMSO-d_6).

Le suivi cinétique par RMN ^{1}H est effectué dans le DMSO-d_6 afin d'avoir le même solvant deutéré que lors de la phtaloylation du chitosane. Ainsi, il sera possible de comparer les différents déplacements chimiques des spectres RMN ^{1}H entre les réactions modèles et la phtaloylation du chitosane. D'après la Figure V.2, la formation du phtalimide n'est pas immédiate et augmente au cours du temps jusqu'à une valeur de conversion de 85 % au bout de 3 h de réaction. La conversion n'est pas de 100 %, probablement due à la formation d'eau dans le milieu. L'eau ainsi formée ne favorise pas la fermeture du cycle pour former le

phtalimide. A noter que le produit de réaction : le phtalimide à partir de la cyclohexylamine n'est plus soluble dans le DMSO-d_6, le suivi cinétique est poursuivi dans le chloroforme deutéré.

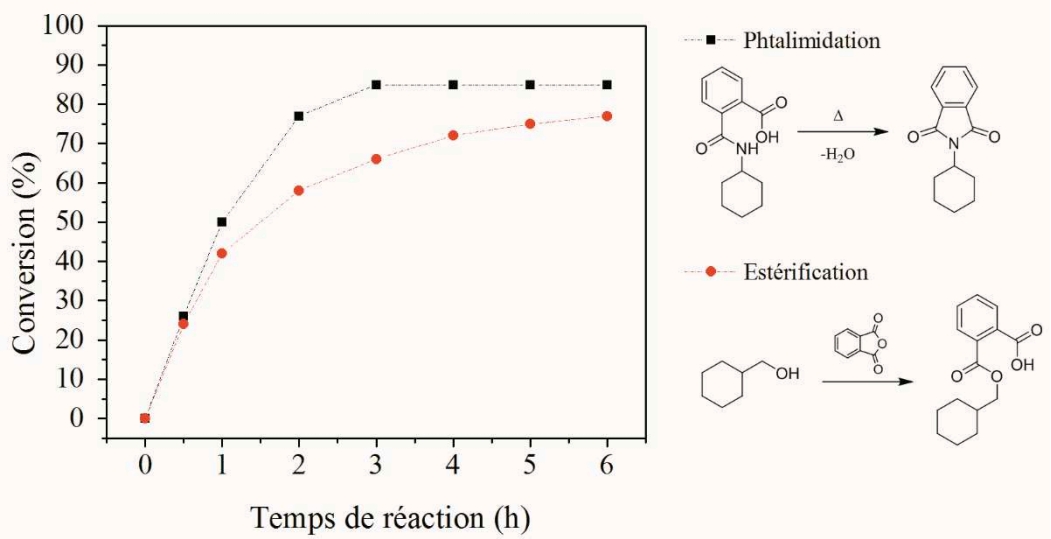


Figure V.2 : Evolution de taux de conversion de la phtaloylation (noir) de la cyclohexylamine et (rouge) du cyclohexylméthanol à 120 °C pour avec le ratio 1 : 1 éq.

De la même manière, la phtaloylation du cyclohexylméthanol est effectuée à 120°C. Les deux protons H7 situés en α de l'hydroxyle apparaissent à 3,19 ppm (Figure V.3a). Au cours de la réaction de phtaloylation, les protons H7 se déblindent jusqu'à 4,02 ppm (H7'). Il est possible de suivre l'avancement de la réaction en comparant les intégrales des pics H7 et H7'. Son évolution est reportée à la Figure V.2.

La réaction de fermeture du phtalimide (Schéma V.1, étape 2) et la réaction sur la l'hydroxyle ont une cinétique équivalente. Les deux réactions sont donc concomitantes.

D'après l'étude modèle, la réaction d'amidification à partir de l'a-Pht est la réaction la plus rapide. En revanche, l'estérification de la fonction hydroxyle et la formation d'un phtalimide sont deux réactions avec une réactivité similaire vis-à-vis du cyclohexylméthanol et de la cyclohexylamine. Le taux de conversion est de 100 % lors de la première amidification. En revanche, seul 85 % des groupements phtalates sont formés en phtalimides. Environ 80 % des hydroxyles ont été convertis en groupements phtalates. Les deux réactions ne sont pas totales probablement du à la formation d'eau dans le milieu réactionnel.

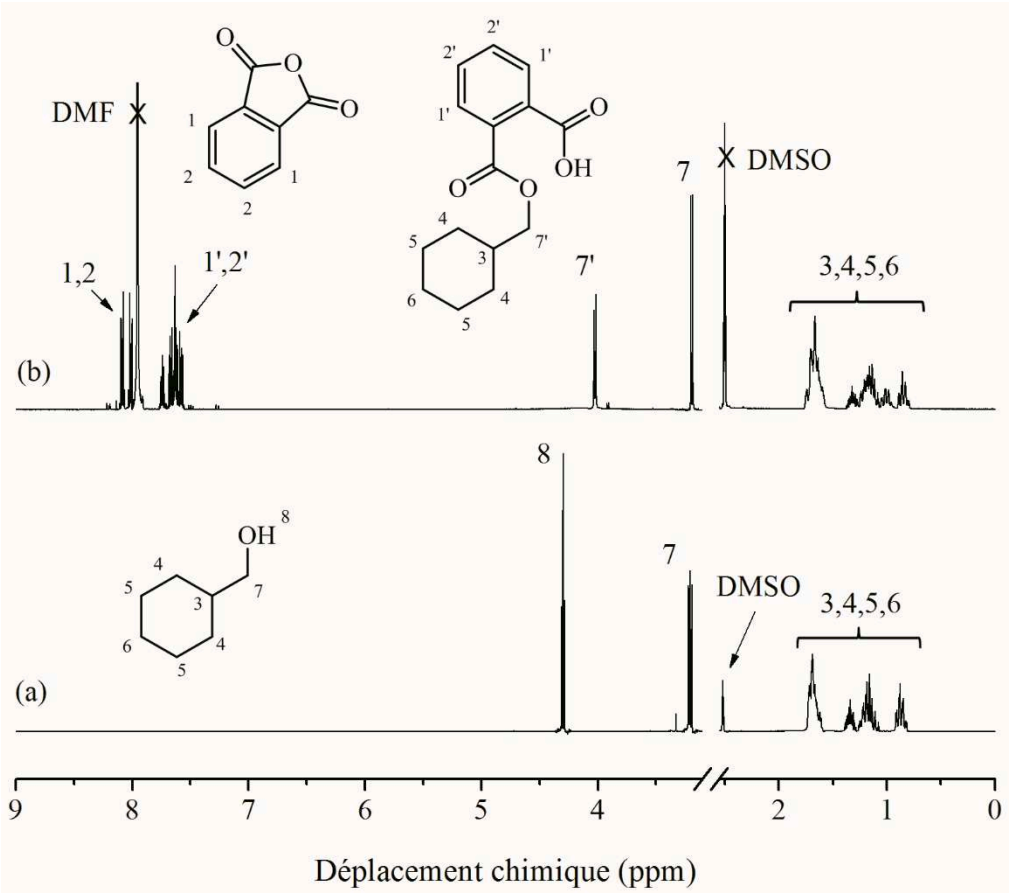


Figure V.3 : Spectres RMN ^{1}H de (a) cyclohexylméthanol, (b) phtaloylation de la cyclohexylméthanol après 1 h de réaction pour un ration de 1 : 1 molaire à 120 °C (DMSO-d_6, 25 °C).

1.2 Phtaloylation du chitosane

Du Nchitosane30, préalablement séché pendant 12 h à 60 °C afin d'enlever l'eau résiduelle, et du a-Pht (1 ; 2 ; 3 et 5 éq. / NH_2) sont mélangés dans du DMF. Le mélange est désoxygéné pendant environ 20 min puis porté à 130 °C pendant 6 à 7 h. Afin de suivre l'évolution du degré de substitution sur l'amine et sur l'hydroxyle primaire du chitosane, 10 mL de solution sont prélevés chaque heure, centrifugés pour éliminer le chitosane non soluble dans le DMF puis précipités 2 fois dans l'acétone afin d'enlever le DMF et le a-Pht n'ayant pas réagi. Les échantillons sont ensuite caractérisés en RMN ^{1}H et en spectroscopie IR. La Figure V.4 présente un spectre RMN ^{1}H du N,O-Pht chitosane après 7 h de réaction pour 3 éq. d'anhydride phtalique/NH_2.

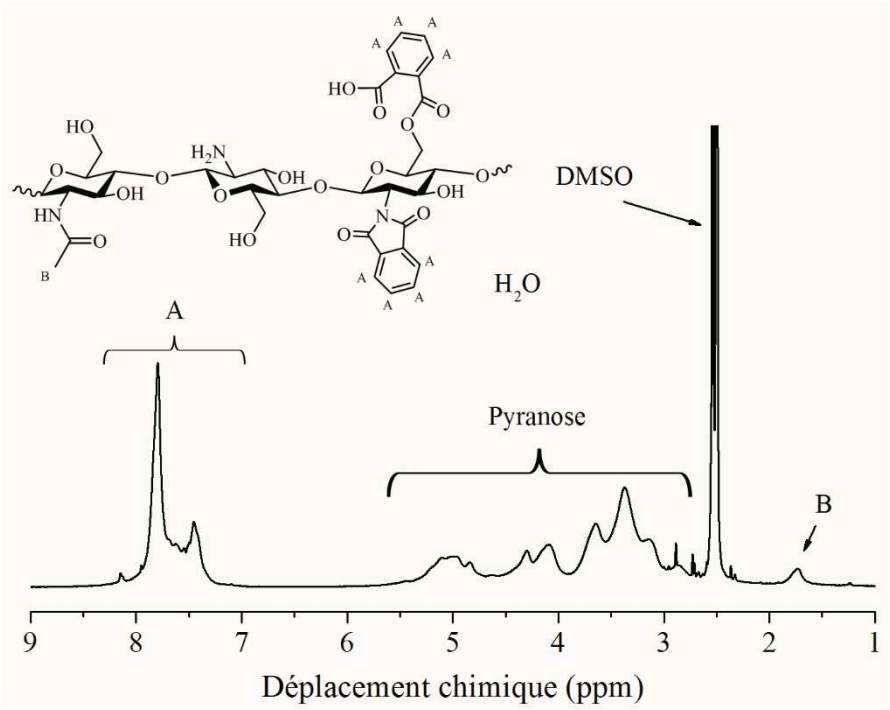


Figure V.4 : Spectre RMN ^{1}H du N,O-Pht chitosane30 après 7 h de réaction à 130 °C pour 3 éq. a-Pht / NH_2.

D'après la littérature, le massif apparaissant entre 7,3 et 7,9 ppm correspond aux protons du cycle aromatique du N,O-Pht chitosane [212]. Les protons du cycle pyranose apparaissent entre 2,7 et 5,4 ppm et les protons de la fonction acétylée apparaissent entre 1,6 et 1,9 ppm (massif B). Afin de déterminer le DS global (N-Pht et O-Pht) du chitosane, le rapport entre le massif A (4 protons) et le massif B (3 protons mais ne représente que 8 % car le chitosane utilisé possède un DDA de 92 %) est effectué comme suit :

$$\text{DS (\%)} = \frac{\int \text{massif A}}{4} * \frac{3*0{,}08}{\int \text{massif B}} *100 \qquad \text{(Eq. V.1)}$$

Les suivis cinétiques des parties solubles dans le DMF permettent de suivre l'évolution du DS global du chitosane et sont présentés à la Figure V.5.

Comme le montre la Figure V.5, le DS est constant lorsque 1 ou 2 éq. a-Pht/NH_2 sont ajouté(s) pour atteindre au bout de 7 h de réaction un DS global d'environ 80 % et 100 % respectivement. En revanche, lorsqu'une quantité plus importante d'équivalents de a-Pht est ajouté, le DS augmente au cours du temps pour atteindre environ 140 % au bout de 6 h de

réaction. Cependant, on peut remarquer une diminution du DS entre 5 h (150 %) et 6 h (140 %) pour cette réaction. Cette diminution a été attribuée par Kurita *et al.* à l'hydrolyse de la fonction ester O-phtaloylé chitosane due à la présence d'eau dans le milieu libérée au cours de la réaction d'estérification de la fonction hydroxyle [212].

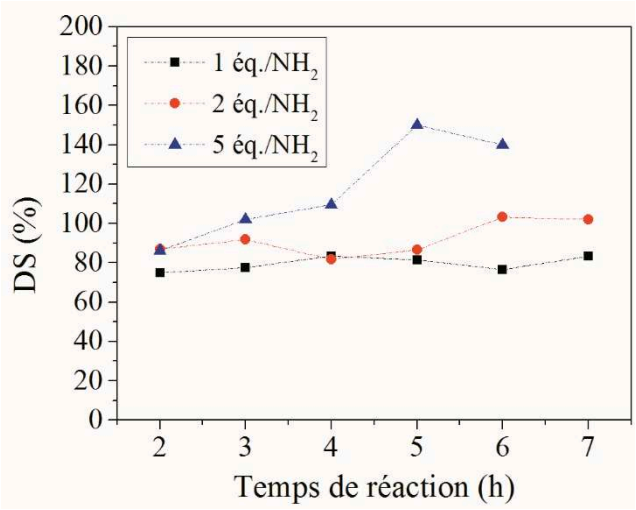


Figure V.5 : Evolution du DS global en fonctions phtaloylées sur le Nchitosane30 pour 1 éq. ; 2 éq. et 5 éq. a-Pht/NH_2 à 130 °C.

Afin de quantifier le nombre de fonctions de type N-Pht ou O-Pht et leurs évolutions au cours du temps de réaction, une étude à différents temps de réaction avec 1 et 5 éq. a-Pht/ NH_2 est réalisée en RMN ^{1}H et en spectroscopie IR (Figure V.6).

Comme le montre la Figure V.6a, le chitosane modifié possède les bandes de vibration caractéristiques de la liaison C=O d'un phthalimide (deux bandes à 1774 et 1705) [253]) quelque soit le temps de réaction. De plus, il n'est pas à exclure que la liaison C=O du DMF résiduel ($\nu_{C=O}$ d'un aldéhyde : 1700 à 1740 cm^{-1} [254]) contribue à augmenter l'intensité du pic à 1705 cm^{-1}. Le pic à 1643 cm^{-1} a été attribué à l'amide I qui est principalement dû aux vibrations d'étirement des groupes C=O (70 – 85 %) et C–N (10 – 20 %) [255]. L'intensité de la bande amide I diminue légèrement et finit par être complètement chevauchée avec la bande de vibration de la liaison C=O au bout de 7 h de réaction. La présence aux temps courts d'un pic à 1284 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C–O d'un acide carboxylique [256]. Sa disparition pour des temps supérieurs à 6 h suggère une fermeture du cycle pour obtenir un phtalimide sur le chitosane. Elle ne semble être complète qu'au bout de 6 h de réaction. Cette observation est corroborée avec la forte diminution de la bande de l'amide II caractérisque de la flexion dans le plan de la liaison N–H (40 – 60 %), de la

vibration d'élongation de C–N (20 – 40 %) et C–C (10 %) [255]. Le massif situé entre 750 et 800 cm^{-1} correspond à la flexion en dehors du plan des liaisons C–H du groupements aromatiques [257].

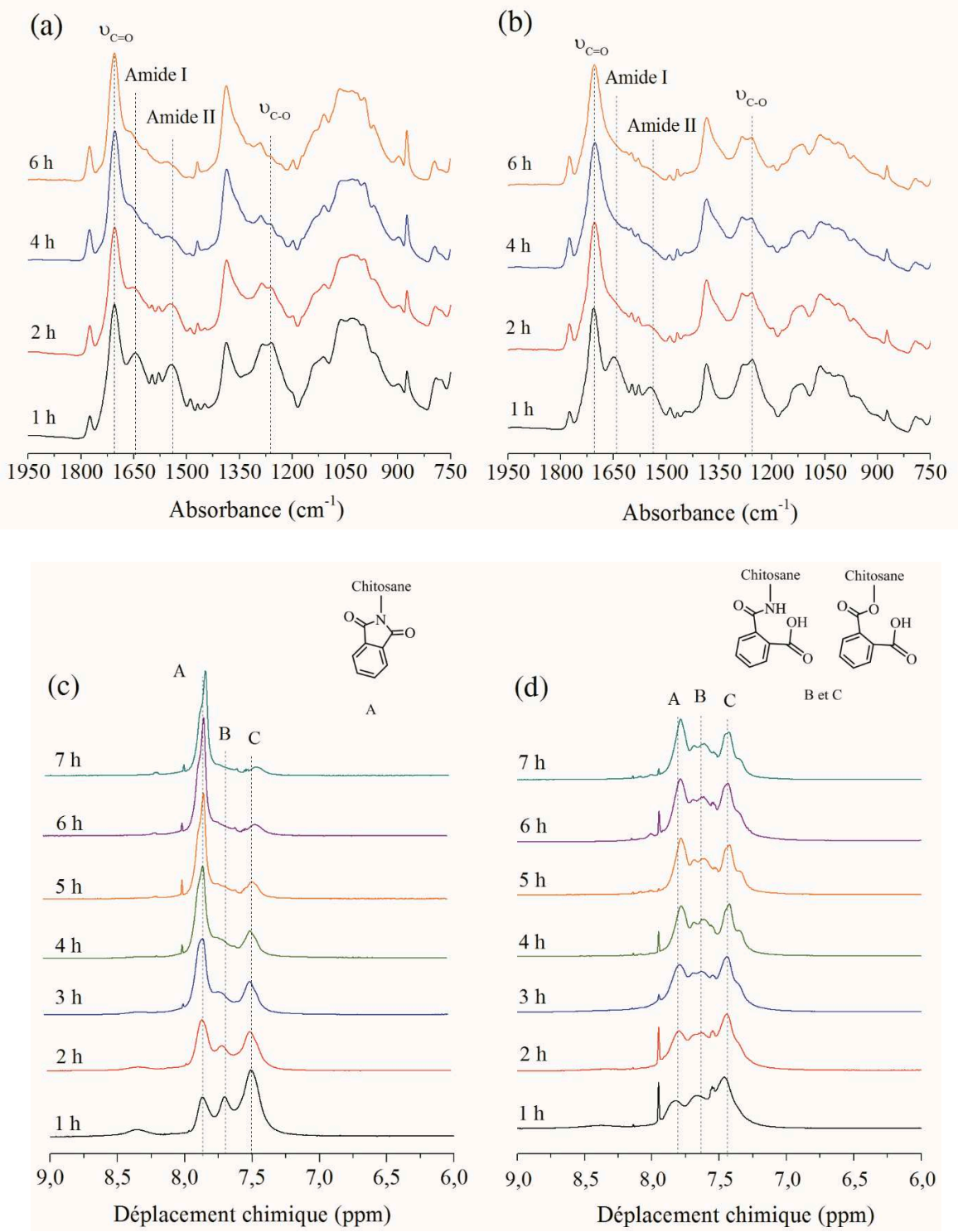


Figure V.6 : Evolution de l'absorbance pour 1 h, 2 h, 4 h et 6 h de réaction pour (a) 1 éq. et (b) 5 éq.a-Pht/NH_2 du chitosane30. Evolution des spectres RMN ^1H entre 9 et 6 ppm pour des temps entre 1 h et 7 h de réaction pour (c) 1 éq. et (d) 5 éq. a-Pht/NH_2.

Lorsque le nombre d'équivalent augmente (Figure V.6b), les pics situés entre 1350 et 1200 cm^{-1} évoluent différement. La bande de vibration d'élongation de la liaison C–O (1284 cm^{-1}) est toujours présente après 7 h de réaction suggérant la présence d'acide carboxylique sur le chitosane fonctionnalisé en fin de réaction. La diminution de la bande de vibration de l'amide II permet d'affirmer que les acides carboxyliques ne proviennent pas de la forme ouverte du phtalimide. Ainsi, la présence des acides carboxyliques a été attribuée à la fonction O-Pht chitosane. Afin de vérifier cette hypothèse, un suivi réactionnel est réalisé par RMN ^1H (Figure V.6c et d).

Pour le suivi cinétique avec un seul équivalent de a-Pht, le spectre RMN ^1H présente trois principaux pics à 7,9 (pic A) ; 7,7 (pic B) et 7,5 (pic C) ppm au bout de seulement 1 h de réaction (Figure V.6c). Puis au fur et à mesure de la réaction, les pics B et C diminuent au profit du pic A. En accord avec les résultats en spectroscopie IR, le pic A a été attribué aux 4 protons du cycle aromatique du phtalimide et les pics B et C aux 4 protons de la forme ouverte du phtalimide. Ces déplacements chimiques sont en accord avec les réactions modèles. Pour des temps courts de réaction, les pics B et C sont importants indiquant la première étape de phtaloylation du chitosane. Puis lorsque le temps de réaction augmente, les pics B et C diminuent pour quasiment disparaitre indiquant la formation du phtalimide (deuxième étape de phtaloylation du chitosane). Lorsqu'un seul équivalent d'anhydride phtalique est ajouté, le N-phtaloylé chitosane est obtenu. En revanche lorsque le nombre d'équivalents augmente (Figure V.6d), les pics B et C restent toujours présents même en fin de réaction. Cela indique qu'au bout de 7 h de réaction, une forme ouverte de l'anhydride phtalique est présente sur le chitosane. En accord avec les résultats en spectroscopie IR, les pics B et C sont aussi dûs aux quatre protons du cycle aromatique de la forme O-phtaloylée chitosane. Ainsi, lorsque plusieurs équivalents d'anhydride phtalique sont ajoutés, il est possible d'obtenir du N,O-Pht chitosane.

Le Tableau V-1 indique les différents DS obtenus sur le chitosane après 6 à 7 h de phtaloylation. Quelque soit le nombre d'équivalents de a-Pht/NH_2, le DS total en N-Pht fermé est de l'ordre de 60 à 70 %. Cependant, une quantité suffisante d'a-Pht est nécessaire afin de solubiliser le chitosane en milieu organique. Cependant, il n'est pas possible de déterminer le DS de N-Pht ouvert par rapport au DS de O-Pht à cause du chevauchement des pics. (Tableau V-1).

Tableau V-1 : Composition des N,O-phtaloylé chitosane30 en fonction du nombre d'équivalent utilisé.

Nb éq. Pht / NH_2 chitosane	Temps de réaction (h)	DS N,O-Pht total (%)	DS N-Pht fermé (%)	DS N-Pht ouvert (%) et/ou DS O-Pht (%)
0,5	7	Insoluble le DMSO ou DMF		
1	7	83	68	15
2	7	106	69	37
3	6	133	73	60
5	6	140	61	79

Nous avons également essayé de phtaloyler de la chitine principalement sur les groupes hydroxyles. La chitine comme le chitosane ne sont pas solubles dans le DMF. L'utilisation d'une chitine phtaloylée permettrait d'obtenir un polymère soluble en milieu organique et encore moins hydrophile que le chitosane ce qui pourrait être un avantage pour diminuer l'hydrophilie du revêtement. La chitine ne présente en grande majorité que des hydroxyles un pourcentage d'amine libre très faible. Les conditions opératoires utilisées sont les mêmes que pour le chitosane. Cependant, même après 24 h de réaction, le milieu est toujours hétérogène signifiant que la réaction n'a pas fonctionné. Ceci confirme que l'anhydride réagit d'abord avec l'amine du chitosane. Au fur et à mesure, le chitosane devient soluble dans le milieu réactionnel puis dans un second temps et si l'anhydride phtalique est en excès, l'estérification des hydroxyles avec l'anhydride phtalique sera possible.

Dans cette partie nous avons montré qu'il était possible de protéger les amines du chitosane à l'aide de l'anhydride phtalique et d'obtenir une solubilité du chitosane en milieu organique. Les réactions modèles à partir de la cyclohexylamine et le cyclohexylméthanol ont permis de mettre en évidence une plus grande réactivité de l'anhydride phtalique vis-à-vis de l'amine que des fonctions hydroxyles. La réaction sur l'amine modèle est totale. En revanche, la formation d'un phtalimide et d'un phtalate sont des réactions concomitantes et leur avancement sont similaires (80 – 85 %). La phtaloylation du chitosane montre qu'il est possible d'obtenir différents DS en fonction de la quantité d'anhydride phtalique ajouté. Pour une stoechiométrie de 1 : 1 a-Pht/NH_2, l'a-Pht réagit préférentiellement sur l'amine. La fonction hydroxyle est touchée lorsque la quantité d'a-Pht augmente. Il est impossible de discréditer la forme ouverte du phtalimide avec un phtalate à cause de déplacement chimique des protons aromatiques très proches. Ainsi, en contrôlant la quantité d'anhydridre phtalique, il serait possible de contrôler l'adhésion du chitosane phtaloylé sur des substrats métalliques grâce aux amines libres restantes. De plus, l'utilisation d'un solvant organique éviterait toute corrosion prématurée lors du processus de dépôt que l'on pouvait obtenir en phase aqueuse notamment sur les dépôts sur plaques d'acier.

2. Synthèses et caractérisations de chitosane hydrophobe

La phtaloylation est actuellement le plus souvent utilisé comme protection/déprotection de l'amine du chitosane pour modifier sa solubilité et le rendre soluble en milieu organique. Il est possible de modifier partiellement le chitosane laissant ainsi certaines fonctions réactives disponibles pour d'autres réactions. Dans cette partie nous décrirons l'ajout de chaines fluorées et aliphatiques sur les fonctions (amines ou hydroxyles) restantes du N,O-phtaloylé chitosane.

2.1 Greffage de chaînes fluorées

Les chaînes fluorées sont connues pour être très hydrophobes et en ajouter dans le revêtement augmenterait ses propriétés barrières. Le Schéma V.3 montre un exemple d'addition de fonctions fluorées par réaction entre les amines restantes du N-Pht chitosane et du 2-(1H,1H-perfluoroheptyle) oxirane dans le DMF pour obtenir le N-Pht-N-fluoro

chitosane. L'ouverture des époxydes par les hydroxyles restants est aussi envisageable, dans ce cas on parlera de N-Pht,N,O-fluoro chitosane.

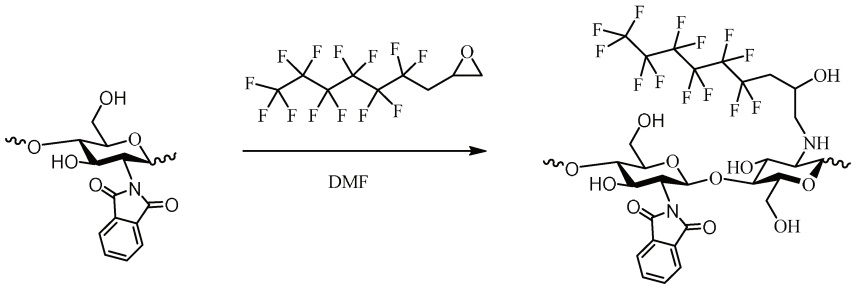


Schéma V.3 : Synthèse du N-Pht,N-fluoro chitosane à partir du2-(1H,1H-perfluoroheptyl) oxirane.

Du N,O-Pht chitosane30 (DS = 88 % N-Pht et DS = 45 % O-Pht) est préalablement solubilisé dans du DMF, puis 2 éq. / NH_2 et OH restantes du N,O-Pht chitosane de 3-perfluorohéxyl-1,2-époxypropane sont ajoutées. Le mélange est ensuite porté à 60 °C durant 48 h. Afin de retirer l'époxyde fluoré en excès, le mélange est précipité deux fois dans l'acétone.

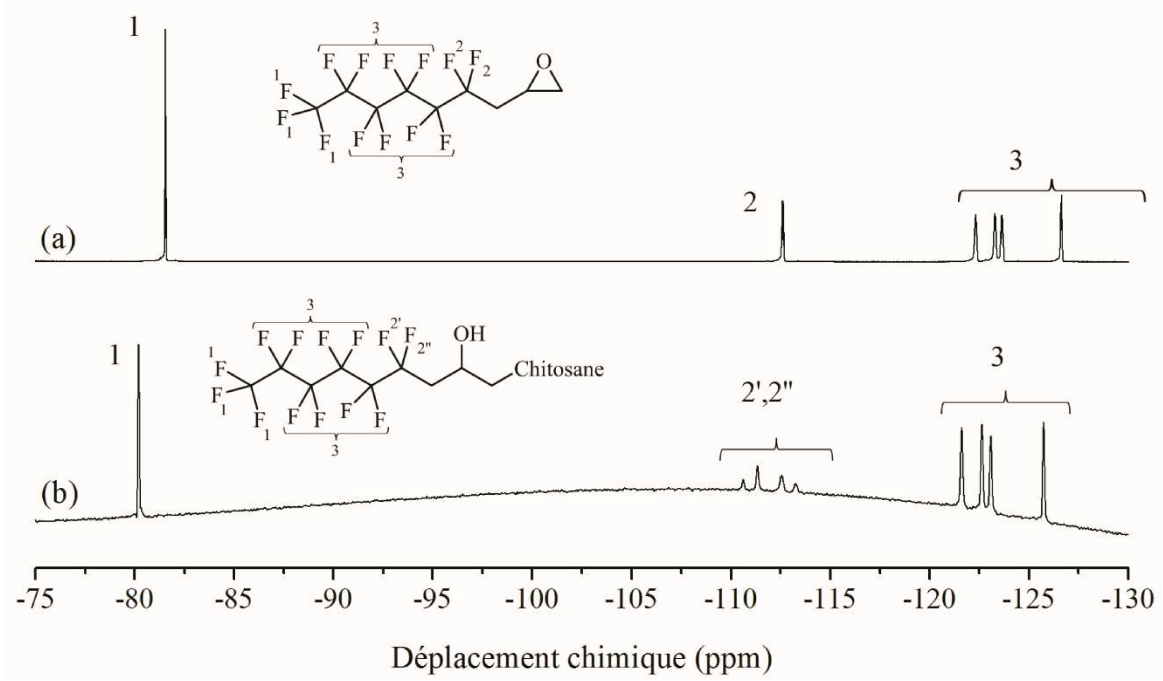


Figure V.7 : RMN ^{19}F du (a) 3-perfluorohéxyl-1,2-époxypropane et (b) du N,O-Pht,fluoro chitosane30.

Le spectre RMN ^{19}F montre l'apparition d'un quadruplet à -112 ppm sur le spectre du produit contre seulement un singulet pour le réactif de départ (Figure V.7). Ceci est dû à l'apparition d'un centre stéréogène sur la molécule grâce à l'ouverture de l'époxyde, les fluors en β de l'époxyde (F2' et F2'') ne sont alors plus équivalents. Cependant, l'ouverture de l'époxyde ne permet pas de confirmer le greffage de la chaine fluorée sur le N,O-phtaloylé chitosane même si l'ouverture de la fonction époxyde dans le milieu réactionnel (DMF) semble peu probable. De plus, l'époxyde fluoré présente peu d'affinité avec la chaine glucosidique, il sera donc facilement retiré. Le spectre RMN ^{1}H du N,O-Pht,fluoro chitosane n'apporte pas de précision supplémentaire car l'ensemble des pics caractéristiques de l'ouverture de l'époxyde sont probablement apparus dans le massif des protons du chitosane. De même, il est impossible de déterminer si le 3-perfluorohéxyl-1,2-époxypropane a réagi préférentiellement sur les amines ou sur les hydroxyles restantes du N,O-Pht chitosane30. Il n'est également pas à exclure la possibilité qu'une réaction entre le phtalate et l'époxyde puisse se produire.

Dans les conditions testées, la fonctionnalisation avec des chaînes fluorées sur un chitosane modifié organosoluble n'est pas complètement abouti. Il est nécessaire de travailler sur la caractérisation d'un tel produit : des expériences RMN ^{1}H en température ou RMN ^{13}C pourraient être réalisables afin de mettre en évidence le greffage de ces molécules. De plus, cette même réaction devra être effectuée sur des chitosanes moins phtaloylés pour favoriser la réaction d'ouverture de cycle de l'oxirane avec les amines restantes ou bien d'ajouter un catalyseur.

2.2 Greffage de chaînes grasses

Les chaînes aliphatiques présentent aussi un caractère hydrophobe. L'ajout de longues chaînes aliphatiques augmenterait l'hydrophobicité du revêtement. Le Schéma V.4 montre un exemple de greffage de chaînes grasses par la réaction entre le N-Pht chitosane et l'éther 2-éthylhexyl glycidique (EG) pour obtenir le N-Pht,N-EG chitosane.

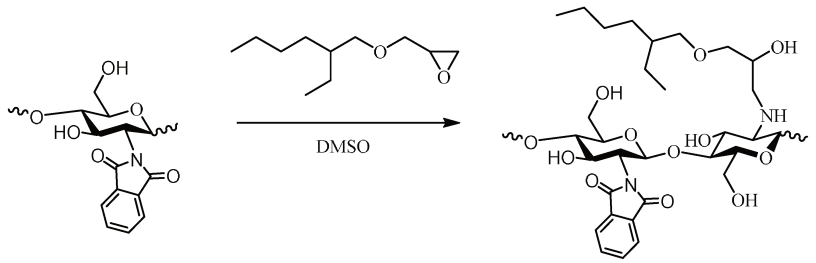


Schéma V.4 : Synthèse du N-Pht,N-EG chitosane à partir de l'éther éthylhexyl glycidique (EG).

De la même manière que dans la partie précédente, du N,O-phtaloylé chitosane30 (DS = 88 % N-Pht et DS = 45 % O-Pht) est préalablement solubilisé dans du DMSO, puis 2 éq. / NH_2 et OH restantes du N,O-phtaloylé chitosane de EG sont ajoutées. Le mélange est ensuite porté à 60 °C durant 48 h. Le spectre RMN ^{1}H montre l'apparition de deux petits massifs à 0,9 et 1,4 ppm caractéristiques des protons H9,11 et H5-8,10 de l'EG respectivement. Les pics caractéristiques de l'ouverture de l'époxyde de l'EG (H1 et H2) sont probablement apparus dans le massif des protons du chitosane entre 3 et 4 ppm. La faible intensité des massifs H9,11 et H5-8,10 indique un faible taux de greffage (< 5 %). De plus, il est impossible de déterminer si l'EG a réagi préférentiellement sur les amines ou sur les hydroxyles restantes du N,O-Pht chitosane30.

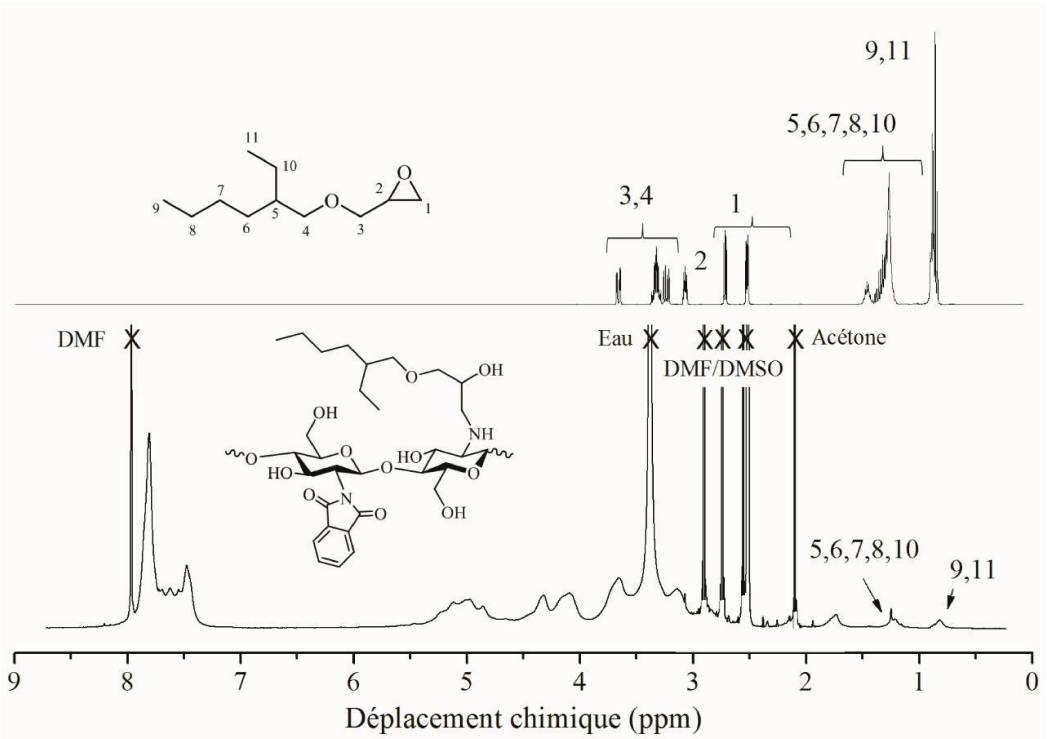


Figure V.8 : Spectres RMN ^{1}H de (a) l'ether éthylhexyl glycidique (EG) et (b) du N,O-Pht,EG chitosane30.

Afin d'augmenter le taux de greffage en chaines aliphatiques, des chlorures d'acyle aliphatiques avec différentes longueurs de chaînes ont été utilisés (Schéma V.5). La réactivité entre le chlorure d'acyle vis-à-vis des amines et/ou hydroxyles restantes du phtaloyle chitosane sera plus importante par rapport à l'époxyde.

Du N,O-Pht chitosane30 (DS = 88 % N-Pht et DS = 45 % O-Pht) est préalablement solubilisé dans du DMF. Afin de réaliser la réaction en milieu complètement anhydre, le mélange est séché à l'aide d'un tamis moléculaire. Puis 3 éq. / NH_2 et OH restantes du N,O-phtaloylé chitosane d'acyle aliphatiques sont ajoutées. L'ensemble des réactifs est soluble dans le DMF. Après 24 h de réaction à 60 °C, un solide est apparu dans le milieu. Ce composé a été récupéré puis séché. Malheureusement quelque soit le chlorure d'acyle ajouté, le composé ayant précipité n'est plus soluble dans aucun solvant organique commun. On peut supposer que l'ajout d'une trop grande quantité de chaînes grasses sur le chitosane phtaloylé engendre un chitosane insoluble.

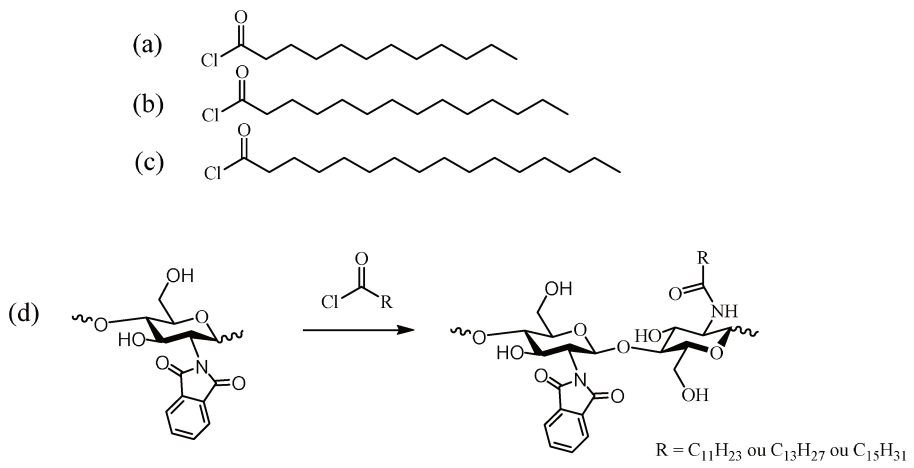


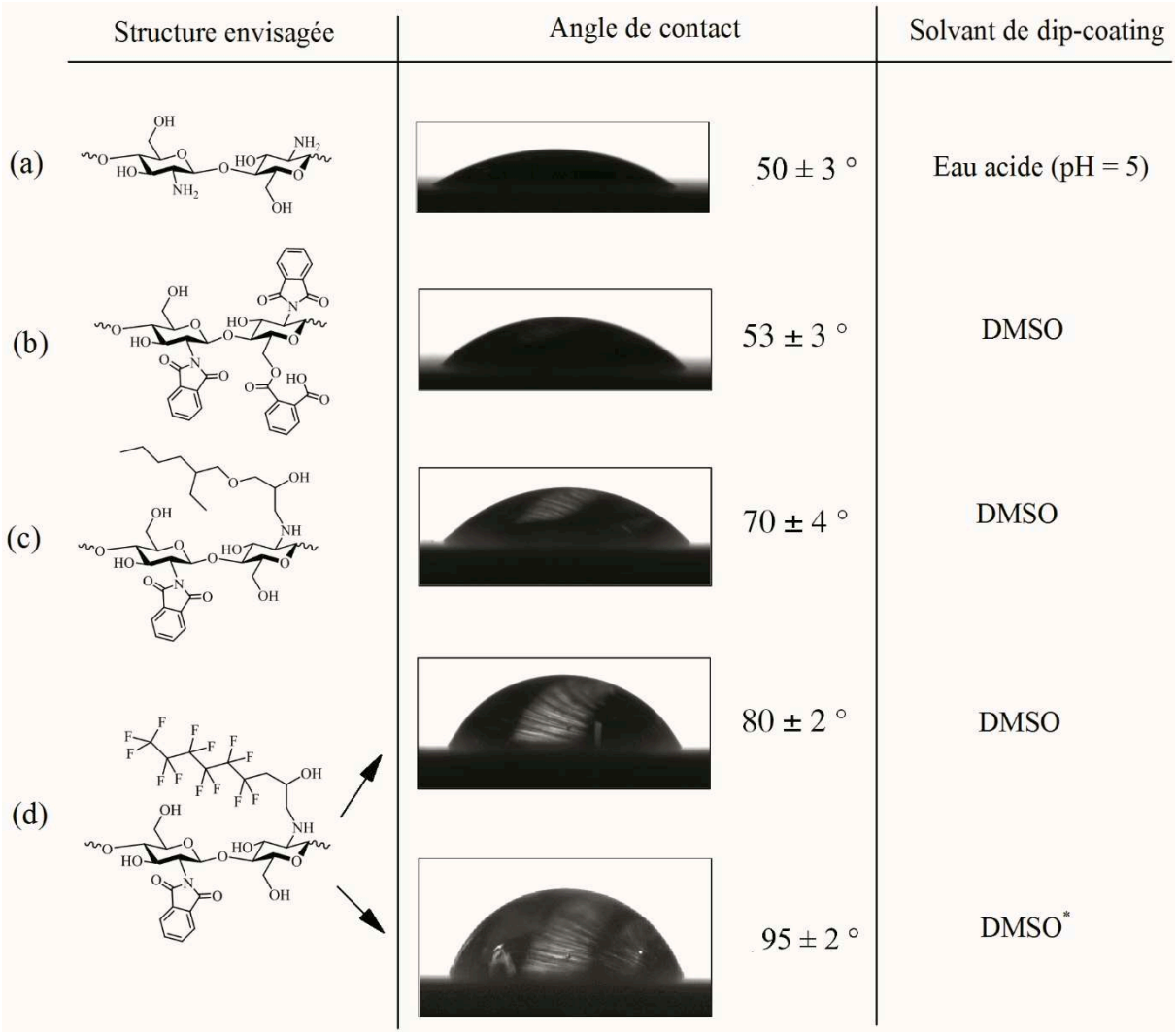
Schéma V.5 : Structures du chlorure de (a) lauroyle, (b) myristoyle, (c) palmitoyle. (d) Synthèse du N-Pht,N-alkylé chitosane à partir des réactifs a, b ou c.

Dans cette partie nous avons montré qu'à partir d'un phtaloyle chitosane, il était envisageable d'ajouter des chaines hydrophobes. Des réactions d'ajout de chaines grasses ou fluorées ont été réalisées par réaction époxy-amine ou époxy-hydroxyle. Cependant, il n'a pas encore mis en évidence la présence réelle de produits porteur de ces chaines hydrophobes. Une caractérisation plus poussée des produits devra être réalisée pour confirmer le greffage par RMN ^{1}H DOSY en température ou RMN ^{13}C dans le but d'en déterminer son taux. Ainsi, plusieurs pistes sont à envisager sur ce travail : 1) Réaliser des synthèses sur des chitosanes avec des taux de phtaloylation les plus faibles possibles permettant seulement leur solubilité en milieu organique, laissant donc un maximum d'amines libres, 2) Augmenter le taux de greffage en utilisant du chlorure d'acyle, plus réactif que les fonctions époxydes vis-à-vis des amines et des hydroxyles, 3) S'assurer du greffage réel et déterminer le nombre de groupements hydrophobes ajoutés sur le chitosane phtaloylé.

3. Hydrophobicité des films à partir de chitosanes hydrophobes

Il s'agit dans cette partie de résultats préliminaires mais suffisament prometteurs pour être exposés.

Afin de tester l'hydrophobicité des nouveaux chitosanes synthétisés, des couches de polymères ont été déposées sur des plaques en acier par dip-coating. Les chitosanes modifiés sont solubilisés à hauteur de 1 % m dans du DMSO. Les plaques sont retirées de la solution avec une vitesse de 5 mm.min^{-1} puis séchées pendant 1 h à 100 °C. Puis l'angle de contact d'une goutte d'eau est mesuré après 5 s sur des chitosanes natif, phtaloylé, avec des chaines grasses et avec des chaines fluorées (Figure V.9).



Séchage à 120 °C pendant 3 h.

Figure V.9 : Angle de contact d'une goutte d'eau après 5 s sur des plaques en acier avec une couche de (a) chitosane (b) N,O-Pht chitosane (DS = 130 %), (c) N,O-Pht EG chitosane et (d) N,O-Pht fluoro chitosane après un séchage à 100 °C pendant 1 h.

Comme le montre la Figure V.9, l'angle de contact de la goutte après 5 s est de l'ordre de 50 ° sur une plaque en acier qui est sensiblement identique pour une plaque d'alliage d'aluminium 3003 traitée avec la même solution. Le N,O-Pht chitosane possède un angle de contact aux alentours de 53 °. Lorsque ce dernier a été mis en réaction avec un époxyde porteur d' une chaine aliphatique, l'angle de contact augemente de près de 20 °. L'effet est encore plus important lorsqu'il s'agit de chaînes fluorées (80 °). La température et le temps de séchage utilisés sont insuffisants pour enlever le DMSO ($T_{eb\ DMSO}$ = 190 °C). Cependant, la procédure est exactement la même entre les trois systèmes et sont donc comparables entre eux. En augmentant la température et le temps de séchage ($T_{séchage}$ = 120 °C ; $t_{séchage}$ = 3 h),

nous avons obtenu un angle de contact de 95 ° pour une couche du produit de réaction entre N,O-Pht chitosane et un époxyde fluoré.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible de modifier chimiquement le chitosane afin de le rendre moins hydrophile afin d'augmenter les propriétés barrières d'un revêtement de chitosane. Le travail sur la phtaloylation du chitosane a permis de changer sa solubilité et notamment de le rendre insoluble dans l'eau. En fonction de la quantité initiale de réactifs de départ, il est possible de contrôler la structure finale du polymère. Avec une quantité importante de réactifs, les fonctions amine et hydroxyles réagissent avec l'anhydride phtalique. Il a été montré que l'anhydride phtalique réagit préférentiellement sur l'amine. Il est difficile de déterminer avec précision la quantité de phtalate et de phtalimide ouvert. De plus, il semblerait qu'il soit difficile d'obtenir uniquement la forme phtalimide fermée du fait de la présence d'eau de plus en plus importante dans le milieu.

De plus, un taux de conversion non total des amines et des hydroxyles permettrait d'ajouter sur les fonctions restantes des chaines hydrophobes fluorées ou aliphatiques. Les chaînes hydrophobes ont été greffées sur du phtaloyle chitosane à partir d'une réaction époxy-amine. L'utilisation de chlorure d'acyle serait une voie à envisager afin d'augmenter le nombre de chaînes greffées de part leur plus grande réactivité vis-à-vis des amines et des hydroxyles. De plus, certains chlorures d'acyle peuvent être issus d'acide gras biosourcés contrairement au fluor qui respecte moins les normes environnementales.

Les premiers tests préliminaires d'hydrophobicité montrent une augmentation intéressante de l'angle de contact sur des couches de polymère modifié déposé par dip-coating sur des plaques en acier. Des expériences et tests supplémentaires sont à réaliser afin de réaliser des films de plus grande qualité : sans trace de solvant, avec une épaisseur plus importante et ayant un taux de greffage de fonctions hydrophobes quantifiables et non négligeables.. Puis les propriétés barrière des films pourront être évaluées en spectroscopie d'impédance électrochimique.

Conclusions générales

L'objectif principal de cette thèse était d'élaborer des nouveaux revêtements biosourcés à base de chitosane pour la protection des métaux contre la corrosion.

L'état de l'art sur l'utilisation du chitosane en anticorrosion qu'il soit utilisé sous la forme d'inhibiteur en solution ou bien sous la forme de revêtement montre qu'il possède certaines propriétés d'anticorrosion dû principalement à la présence d'hétéroatomes (O et N). Cependant, ces propriétés d'anticorrosion sont insuffisantes pour protéger efficacement et durablement les métaux contre la corrosion notamment du à ses propriétés physico-chimiques. Il est nécessaire d'améliorer son adhésion, ses propriétés barrière et d'inhibition. Dans la littérature, nous avons vu que de nombreuses modifications du chitosane menées à de nouvelles espèces plus efficaces que le chitosane natif, néanmoins au niveau des propriétés d'adhésion, aucune solution directe n'a été proposée.Nous avons donc choisi de travailler dans un premier temps sur l'amélioration de l'adhésion du chitosane par le greffage direct de fonctions connues pour leur bonne adhésion. Puis dans un second temps, le greffage de fonctions hydrophobes ont été envisagé afin d'augmenter les propriétés barrière du revêtement.

Le greffage d'acides phosphoniques a pu être effectué via la réaction de Kabachnik-Fields suivi d'une étape d'hydrolyse. Le contrôle du pH, maintenu à 5, a permis d'obtenir un taux de phosphonation proche de 60 %. Ce taux semble être une limite maximun atteignable sur le chitosane au vu de sa solubilité initial en milieu légèrement acide. L'étape d'hydrolyse a permis de générer 25 % d'acides phosphoniques par rapport aux amines du chitosane. Cette étape a pu être réalisée uniquement à un pH = 1. Malheureusement, à ce pH, il est aussi possible de dégrader à la fois les liaisons N-C-P ainsi que le chitosane si la réaction est prolongée. Le greffage d'acides phosphoniques sur le chitosane malgré le taux faible de 25 % a pour effet d'augmenter grandement son hydrophilie qui se traduit positivement pour nos applications par une forte diminution de sa viscosité en solution aqueuse. De plus, à pH = 5, le chitosane phosphorylé reste un polymère cationique car le taux d'acides phosphoniques sur le chitosane est inférieur au taux d'amines libres. Dans une démarche écologique, nous avons voulu greffer des fonctions adhérentes bio-inspirées qui sont les fonctions catéchol. Dans la nature, les moules utilisent ces fonctions pour adhérer dans le milieu marin à différents subtrats. Différentes conditions de synthèse ont été expérimentées mais aucune n'a permis d'obtenir un chitosane greffé avec ce type de fonctions.

Ensuite, nous avons montré que l'ajout de 25 % d'acides phosphoniques sur le chitosane permettait de modifier son comportement vis-à-vis du métal. En effet, la corrosion d'un acier

dans une solution à pH = 5 a été réduite de 94 % lorsque le Pchitosane est utilisé contre seulement 36 % pour le chitosane natif. Les résultats SIE montrent une meilleure adsorption du polymère à la surface de l'acier lorsque celui-ci est phosphorylé. Allant dans un même sens les dépôts par dip-coating sur un alliage d'aluminium 3003 montrent également une meilleure adsorption du Pchitosane à la surface du métal limitant la dissolution de la couche d'oxyde native présente à la surface. Le chitosane natif aurait pour effet d'apporter une légère protection par une complexation des produits de corrosion générés par la dissolution de la couche d'oxyde. En revanche, les analyses de surface n'ont pas permis de mettre en évidence une couche de polymère sur les plaques après le processus de dip-coating contrairement au dépot par technique Layer by Layer. En effet, une couche à partir d'alginate et de chitosane natif ou phosphorylé, inférieur à 1 µm, a pu être mis en évidence après un processus LbL. L'utilisation de Pchitosane permet d'augmenter l'épaisseur et la densité de la couche. Ce phénomène a été expliqué par la configuration sous la forme de pelote du Pchitosane à pH = 5 par rapport au chitosane natif. En revanche, les résultats SIE ne montrent pas de différences entre les systèmes avec ou sans acide phosphonique principalement à cause du fait que le Pchitosane n'est pas directement en contact avec le substrat métallique. Cependant, chaque revêtement LbL apporte une légère protection par rapport à la plaque non revêtue limitant ainsi la dissolution de la couche d'oxyde native.

Une bonne adhésion du revêtement ne suffit généralement pas à apporter une bonne protection. Nous avons proposé plusieurs pistes afin d'améliorer les propriétés barrière d'un revêtement de chitosane. Pour cela, nous avons montré qu'il était possible de protéger les amines du chitosane par l'ajout de groupements phtalimide afin de diminuer son hydrophilie jusqu'à le rendre insoluble dans l'eau. Il est possible de contrôler le nombre de groupements phtaloylés sur le chitosane qui peuvent s'ajouter soit sur les fonctions amine soit sur les fonctions hydroxyles. Pour devenir soluble en milieu organique, il faut que les amines soient protégées à hauteur de 80 à 85 % laissant peu d'amines pour l'adhésion sur des substrats métalliques. L'ajout de chaînes hydrophobes sur les fonctions restantes est également possible et même si à ce stade le greffage chimique n'a pas été clairement montré ; l'application de ces espèces permet d'augmenter l'hydrophobie du revêtement avec un maximum obtenu avec des chaînes fluorées.

.

Perspectives

Ce projet doctoral nous a donc permis de mieux mettre en évidence quels sont les différents verrous scientifiques afin d'obtenir un revêtement protecteur de chitosane. Plusieurs pistes sont à étudier afin d'améliorer les propriétés d'adhésion, les propriétés barrière et le mode d'élaboration d'un revêtement de chitosane.

Le greffage d'acides phosphoniques via la réaction de Kabachnik-Fields montre ses limites. En effet, il est difficile d'obtenir un taux de greffage supérieur à 25 % en acides phosphoniques. La protection obtenue avec ces polymères est observable comparé au chitosane natif mais reste limitée. L'augmentation significative par le greffage de chaînes pendantes constituées d'acides phosphoniques sur le chitosane permettrait d'augmenter son adsorption sur les substrats métalliques et ainsi la protection contre la corrosion. La littérature montre qu'il est possible d'ajouter des chaines pendantes sur le chitosane via différentes techniques de polymérisation [258,259]. Il est possible synthétiser un monomère porteur d'une fonction polymérisable et d'acides phosphoniques. Le méthacrylate d'éthyl N,N-tétramethylbis(phosphonate)-bis(méthylène)amine (MAC_2NP_2) pourrait donc être polymérisé avec le chitosane en présence par exemple d'ammonium persulfate (APS). Ensuite, une hydrolyse des esters phosphoniques permettrait de générer un maximum d'acides phosphoniques (Figure 2a).

Pour aller vers un revêtement adhérent biosourcé, le greffage de fonctions caéechol sur le chitosane via un greffage direct permettrait d'obtenir au mieux un taux de greffage de 20 à 30 % d'après la littérature et ce même avec l'acide hydrocaféique, molécule plus réactive vis-à-vis de la réaction d'amidification que l'acide caféique utilisé dans ces travaux. Les propriétés d'adhésion seraient sans doute meilleures mais le taux de greffage reste limité, ce qui pourrait induire une meilleure protection mais certainement aussi limitée. Avec une stratégie de synthèse identique au chitosane porteur de chaines latérales polymères phosphonées, le greffage de chaînes pendantes porteuses de groupements cathécol sur le chitosane permettrait d'augmenter significativement son adsorption sur les substrats métalliques. Le 3-((cathécoléthyl)amino)-2-hydroxypropyl méthacrylate pourrait être obtenu par réaction entre le glycidyle méthacrylate et la dopamine puis polymérisé avec le chitosane en présence d'APS (Figure 2b). Afin d'éviter des réactions époxy-phénol, les hydroxyles du groupement cathécols pourront être protégé par la formation par exemple d'un acétonide [260]. L'utilisation d'un cathécol directement protégé comme le 3,4-diméthoxybenzylamine pourra également être envisagée.

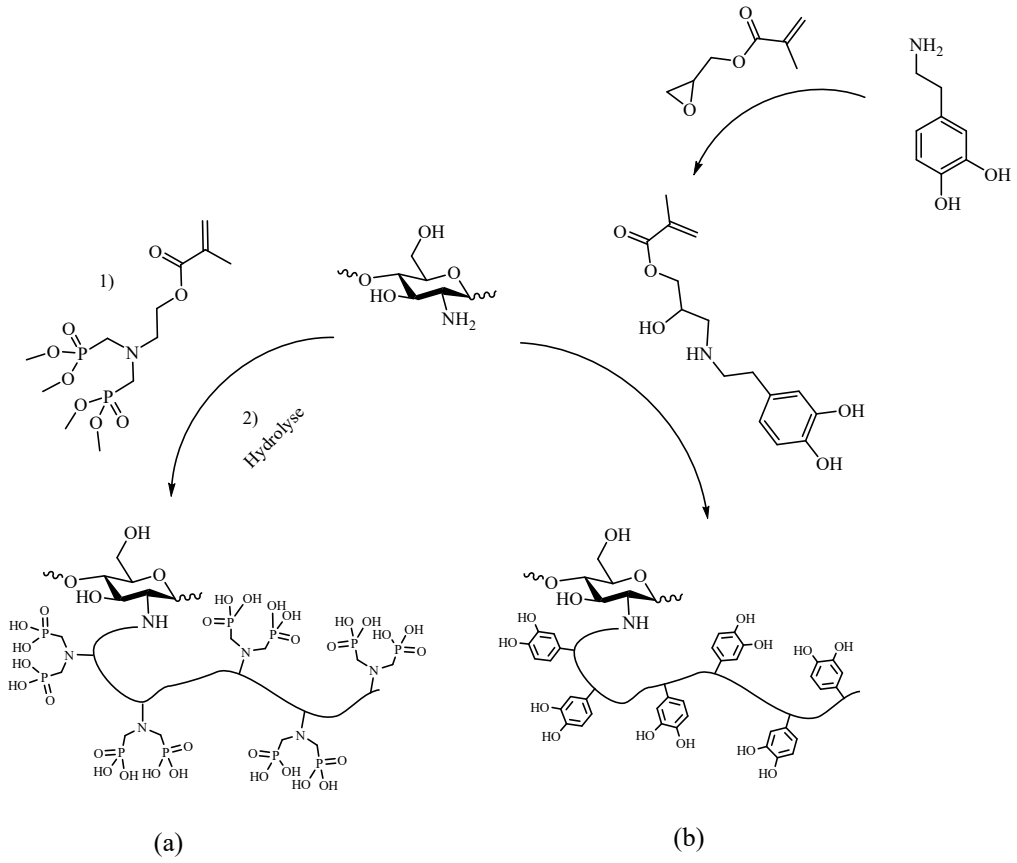


Figure 2 : Greffage de chaines pendantes par polymérisation à partir (a) du MAC_2NP_2 et (b) de la dopamine méthacrylée.

Les propriétés barrière peuvent être également augmentées. Après la phtaloylation du chitosane, peu d'amines sont encore disponibles. La réactivité sur les fonctions hydroxyles seront donc à étudier pour ajouter des fonctions hydrophobes. L'ajout de chaînes grasses à partir de chlorure d'acyle est une voie à privilégier du fait de leur potentiel biosourcé. Le taux d'addition de chaînes grasses devra en revanche être bien contrôlé afin que le chitosane reste soluble. Puis, la déprotection des amines est également envisageable pour regénérer les amines et ainsi obtenir de nouveau de l'adhésion (déprotection par hydrazine). L'ajout d'acides phosphoniques ou de fonctions cathécol peut alors être envisagé sur le chitosane pour augmenter son adhésion (Figure 3). L'obtention potentiel d'un composé amphiphile et potentiellement insoluble en fin de réaction est également à prendre en compte. En effet, le polymère aura à la fois une partie hydrophobe et une partie hydrophile pouvant empêcher sa solubilisation dans les solvants communs.

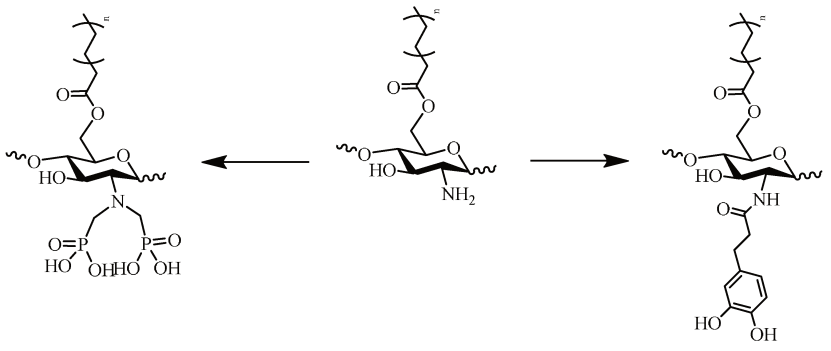


Figure 3 : Introduction de fonctions acide phosphonique et de fonctions cathécol sur un chitosane porteurs de chaines hydrophobes.

La phtaloylation du chitosane permet de changer la solubilité du chitosane, et de le rendre soluble en milieu organique, par la création d'un groupement phtaloylé lié chimiquement au chitosane. Comme il a été démontré, cette réaction nécessite une température élevée ainsi que du DMF, solvant toxique pour l'environnement et CMR. Une autre voie peut être envisagée afin de rendre soluble le chitosane en milieu organique et dans des conditions douces (T_{amb} et dans l'eau). Le dodécylsulfate de sodium (SDS) peut créer une liaison ionique avec l'amine protonée du chitosane le rendant insoluble dans l'eau mais soluble dans le DMSO (Figure 4) [261]. Après modification des hydroxyles du chitosane, il est possible de regénérer les amines par simple précipitation du polymère dans une solution de trishydroxyméthylaminométhane (Tris). Si le composé est toujours soluble, le greffage d'autres fonctions peut être envisagé sur les amines libres du chitosane.

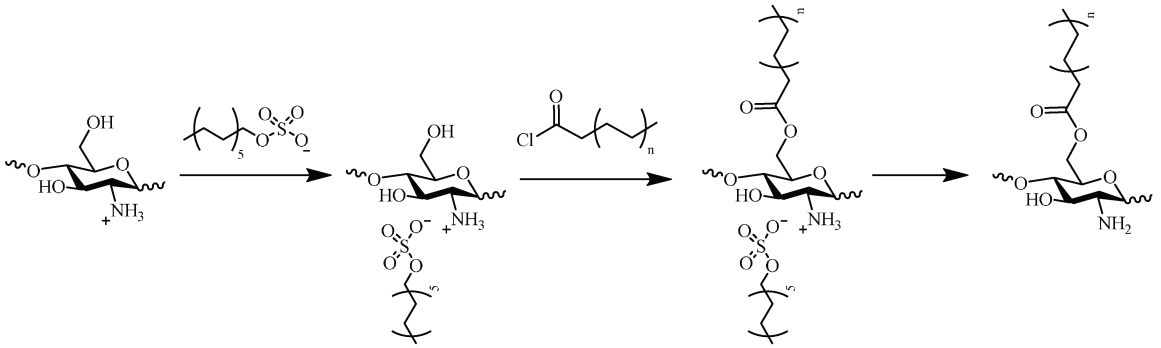


Figure 4 : Greffage de chaînes hydrophobes sur les hydroxyles du chitosane par protection/déprotection des amines par le SDS.

Dans ces travaux, il a été proposé deux méthodes de dépôts de revêtements de chitosane : par dip-coating et par LbL. Dans les deux cas, l'épaisseur du revêtement est faible (< 1 µm)

qui est principalement due à la faible concentration de chitosane dans la solution de dip-coating. L'augmentation de l'épaisseur du revêtement sera un challenge important afin d'obtenir une protection efficace et durable.

La multiplication du nombre de trempage lors du processus de dip-coating est une possibilité à envisager afin d'augmenter l'épaisseur du revêtement. Cependant, l'immersion du revêtement à nouveau dans la solution de dip-coating pourrait provoquer sa dissolution partielle. De plus, la quantité de chitosane déposée pourrait être limité à cause du manque de compatibilité entre la couche de chitosane préalablement déposée et le chitosane en solution (les deux sont chargés positivement en milieu acide). Un système multicouche entre un polymère anionique et un polymère cationique comme le LbL mais sans l'étape de rinçage pourrait être envisagé. Ainsi, l'adhésion entre les couches est assuré par les charges ioniques et sans l'étape de rinçage une quantité importante de matière sera déposée. Cependant, la structuration du revêtement en s'assurant une forte cohésion de toutes les couches sera perdue mais une épaisseur plus importante sera obtenue.

Ces revêtements, même en présentant une forte adhésion au substrat métallique, posséderont de faible propriétés barrière du fait de leur hydrophilie (alginate et chitosane). Un chitosane hydrophobe (chaînes aliphatiques ou fluorées) pourrait présenter de faibles propriétés d'adhésion par un manque d'hétéroatomes disponible pour intéragir avec la surface. Un système de bi-couche, une première couche ammenant une forte adhésion au substrat puis une deuxième couche apportant de l'hydrophobicité, pourrait être ainsi envisagé.

A plus long terme, une suspension colloidale de chitosane porteur de fonctions possédant des propriétés d'anticorrosion pourrait être envisagé ce qui permettrait d'augmenter significativement la concentration en matière sèche mais aussi de diminuer la proportion d'eau dans la solution de dip-coating limitant ainsi une éventuelle corrosion prématurée du substrat métallique.

Des techniques plus précises d'analyse de surface pourront également être effectué afin de mieux comprendre et mieux caractériser les mécanismes mis en jeu lors de l'utilisation du chitosane ou de ses dérivés. Il est difficile de caractériser avec précision tous ces mécanismes, l'utilisation de modèle de monocouches sur des échantillons de métal plat ou d'oxyde métallique pourra être effectué. Plusieurs techniques sont alors envisageables :

Les mesures de l'angle de contact avec l'eau et la microscopie à force atomique (AFM), qui sont couramment utilisées pour caractériser la qualité de la monocouche déposée, tandis que

l'AFM permet de mettre en évidence l'uniformité, la rugosité et l'épaisseur de la surcouche PA, qui devrait reproduire la topographie du substrat.

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) et la spectrométrie de masse à ionisation secondaire temps de vol (TOF-SIMS) peuvent se révéler utiles pour sonder la formation de liaisons ioniques avec le métal sur la surface.

Annexe

Caractérisation des surfaces en acier après dip-coating dans une solution de Nchitosane

Le Nchitosane30 a été choisi dans un premier temps afin d'étudier l'influence du pH de la solution. La solubilité du chitosane natif implique l'utilisation de pH légèrement acide (3 < pH < 6). La vitesse de remontée des plaques est de 10 mm.min^{-1} et le temps d'immersion est de 1 min dans la solution. Les plaques ont été ensuite séchées 2 h à 80 °C.

Pour un pH de la solution de 3 et 4, les plaques présentent une couleur jaunâtre après le processus de trempage. En revanche, un pH = 5 permet d'obtenir une couche de couleur transparente. Enfin, un trempage dans une solution d'acide acétique seul met en évidence une plaque présentant des zones de corrosion.

Des mesures en SIE ont été effectuées sur les quatre plaques. La Figure A.1 présente les diagrammes en représentation de Nyquist des plaques trempées dans une solution de Nchitosane30 à 1 % m à un pH = 3, 4 et 5, la plaque en acier sans aucun traitement et une plaque trempée dans une solution d'acide acétique à pH = 5 après 1 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M.

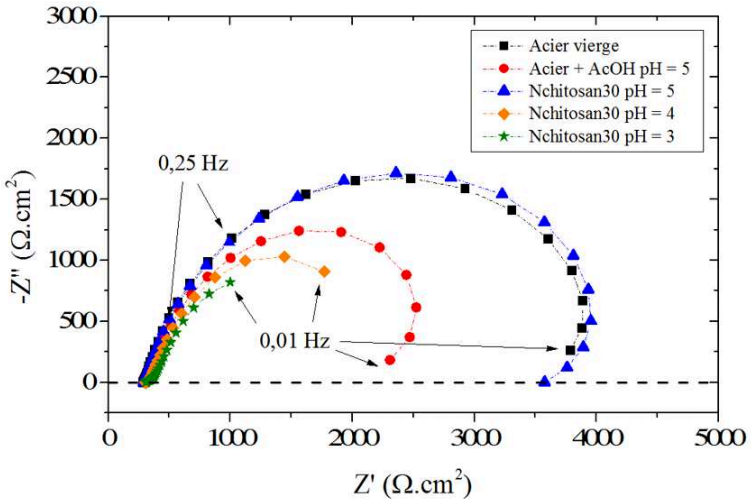


Figure A.1 : Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist obtenus pour des plaques trempées dans une solution de Nchitosane30 à 1 % m à un pH = 3, 4 et 5, une plaque en acier sans aucun traitement et une plaque trempée dans une solution d'acide acétique à pH = 5 après 1 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M.

On constate sur la Figure A.1 la diminution de la taille de la boucle d'impédance lorsque le pH de la solution diminue. Les plaques élaborées avec des solutions de chitosane à pH = 3 et 4 se caractérisent par des valeurs d'impédance faibles par rapport à la plaque vierge. Un pH trop faible (< 5) aura donc pour effet de corroder la plaque en acier dès le dépôt du chitosane. On note cependant qu'avec une solution à pH = 5 le diagramme est quasiment identique à celui de la plaque vierge mais la boucle d'impédance est supérieure à celle de la plaque trempée dans une solution d'acide acétique à pH = 5. On peut penser qu'une solution de Nchitosane30 à pH = 5 a permis d'éviter le processus de corrosion lors du trempage mais que le revêtement n'apporte pas de protection supplémentaire.

La vitesse de retrait de la plaque a également été étudié afin de vérifier son influence sur les valeurs d'impédances. Mais après plusieurs essais, il a été démontré que les résultats obtenus sont peu reproductibles et ne présentent pas de meilleurs résultats que la plaque en acier seule.

Afin de vérifier que le chitosane est bien présent sur la surface de l'acier après le procesus de dip-coating, une analyse par microscopie confoncale Raman a été effectuée sur des plaques présentant une couleur transparente et jaune. La Figure A.2 présente une analyse par microscopie confoncale Raman sur deux zones différentes : (a) zone de couleur bleue et (b) zone blanchâtre.

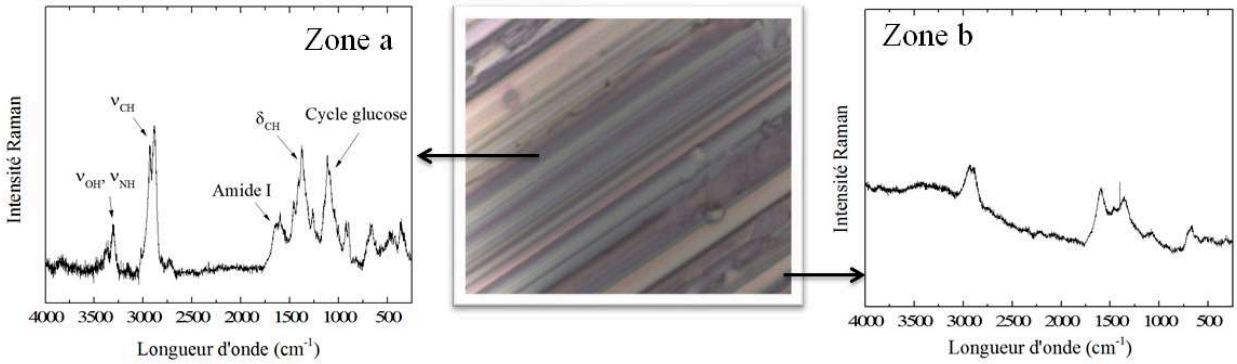


Figure A.2 : Analyses par microscopie confoncale Raman de la face dépolie d'une plaque possédant une couche transparente sur (a) une zone bleue et sur (b) une zone blanchâtre.

Sur la zone (a), le spectre Raman obtenu est celui du chitosane [262]. Sur la zone b, on obtient le spectre d'une matière organique composée essentiellement d'atomes de carbone. On ne peut donc conclure qu'il s'agit soit du chitosane qui a été détérioré sous l'effet du

rayonnement laser, soit des traces de matières organiques résiduelles sur la plaque. Cependant, l'analyse ayant été réalisée avec la même intensité pour les zones a et b, on peut conclure que le chitosane s'est déposé de façon hétérogène sur la plaque, laissant des zones non revêtues.

L'analyse d'une plaque possédant une couleur jaune par microscopie Raman révèle des résultats bien différents. La Figure A.3 présente une analyse par microscopie confoncale Raman de la face mate d'une plaque d'aspect jaune sur une zone noire (c) et sur une zone blanche (d).

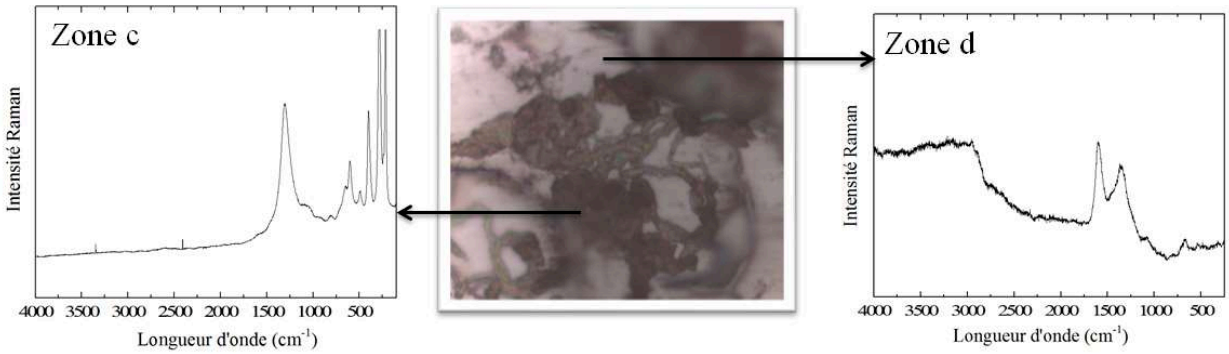


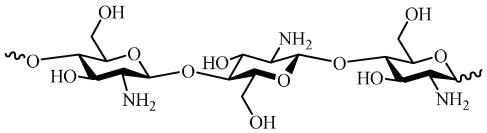
Figure A.3 : Analyses par microscopie confoncale Raman de la face mate d'une plaque possédant une couleur jaune sur (c) une zone noire et sur (d) une zone blanche.

En analysant une partie claire de la surface (zone d) on retrouve le même spectre Raman que la zone b précédente. En revanche l'analyse de la partie foncée (zone c) de la surface indique la présence de l'oxyde de fer Fe_2O_3 [263,264]. Ainsi, lors du processus d'élaboration un oxyde de fer de type Fe_2O_3 se forme sur la plaque en acier.

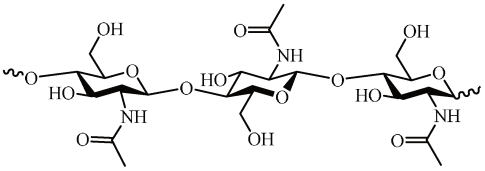
Les résultats obtenus en spectroscopie confocale Raman nous permet d'affirmer qu'une couche d'oxyde de fer peut se former lors du processus de trempage des plaques lorsque le pH de la solution est trop acide. Cependant, cette oxydation de l'acier n'est pas encore clairement expliquée.

Structures chimiques

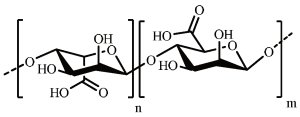
Polysaccharides



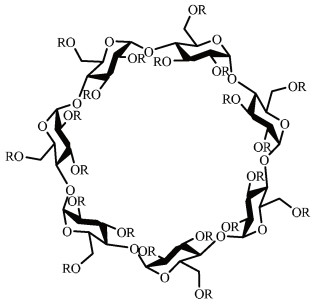
Chitosane



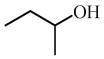
Chitine

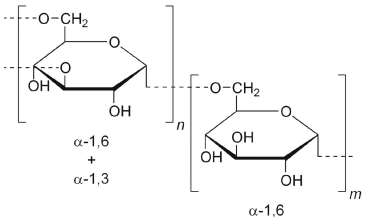


Alginate

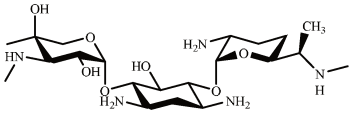


1) Cyclodextrine : R = H
2) Hydroxypropyl- β-cyclodextrine : R = H ou

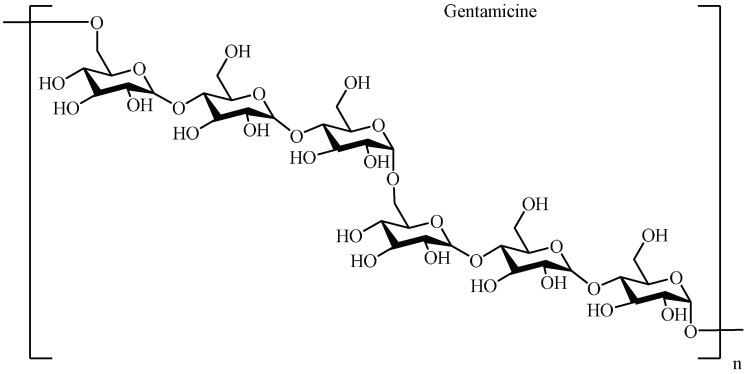




Dextrane

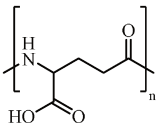


Gentamicine

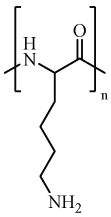


Pullulane

Polymères biosourcés

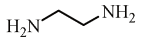


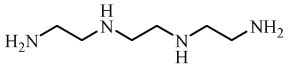
Acide polyglutamique



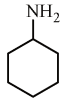
Polylysine

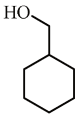
Amines

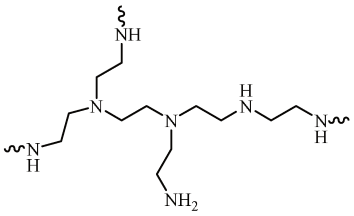

Ethylène diamine

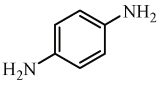

Triéthylènetétramine

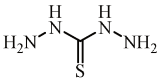
Hydrazine


Cyclohéxylamine

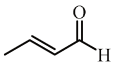

Cyclohéxylméthanol

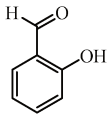

BPEI

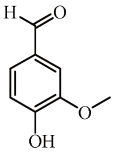

p-Phénylènediamine


Thiocarbohydrazide

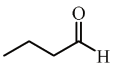
Aldéhydes

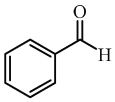

Crotonaldéhyde

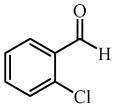

Salicylaldéhyde

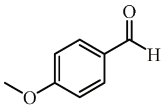

Vanilline

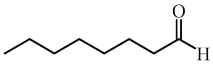
Formaldéhyde

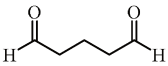

Butanal


Benzaldéhyde

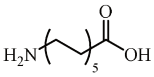

2-chlorobenzaldéhyde

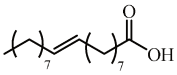

4-méthoxybenzaldéhyde

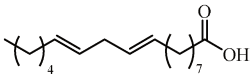

Octanal

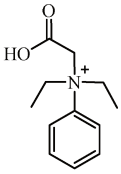

Glutaraldéhyde

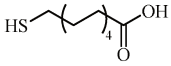
Composés carbonylés

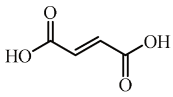

Acide 12-Aminododecanoïque

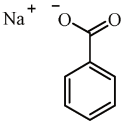

Acide oléique

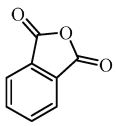

Acide linoléique


DBACS

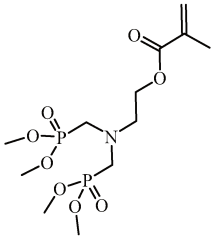

Acide 11-mercaptoundécanoïque


Acide fumarique


Benzoate de sodium


Anhydride phtalique

Composés phosphorés



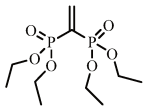
MAC_2NP_2

Phosphonate de diméthyle

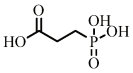
Phosphonate de méthyle

Acide phosphoreux

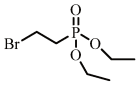
Acide phosphorique



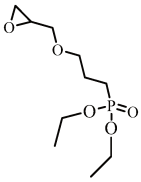
Phosphonate de tétraéthyle vinylidène



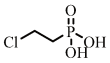
Acide 2-carboxyéthanephosphonique



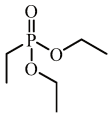
(2-bromoéthyl)phosphonate de diéthyle



[3-(2-Oxiranylméthoxy)propyl]phosphonate de diéthyle

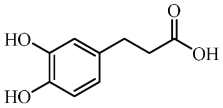


Acide (2-chloroéthyl)phosphonique

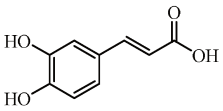


Diéthyle éthylphosphonate

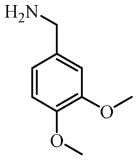
Composés catéchols



Acide hydrocaféique

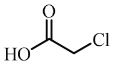


Acide caféique

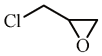


3,4-Diméthoxybenzylamine

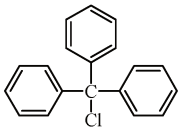
Composés halogénés



Acide chloroacétique

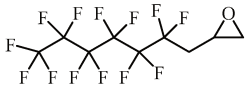


Epichlorhydrine

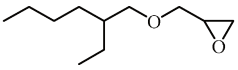


Ph_3CCl

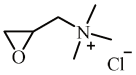
Epoxydes



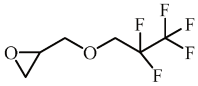
3-perfluorohéxyl-1,2-époxypropane



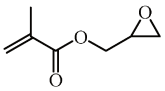
EG



CHPTA

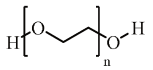


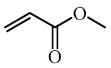
GTFE

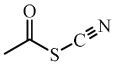


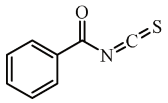
MAGLY

Autres

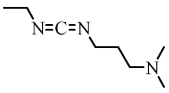

Polyéthylène glycol

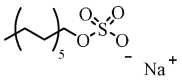

Acrylate de méthyle

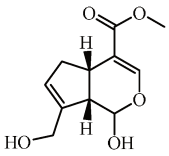

Acétyle thiocyanate

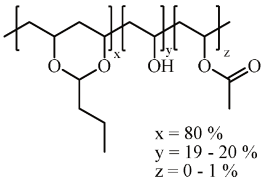

Isothiocyanate de benzoyle

DCC

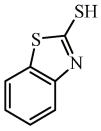

EDC

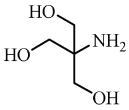

SDS


Génépine



PVB


MBT


TRIS

Bibliographie

[1] Règlement (UE) N°348/2013 de La Commission Du 17 Avril 2013. *Journal officiel de l'Union européenne*, **2013**.

[2] Knudsen, O.Ø.; Forsgren, A. *Corrosion Control Through Organic Coatings, Second Edition*; CRC Press: Boca Raton, **2017**.

[3] Umoren, S.A.; Eduok, U.M. Application of Carbohydrate Polymers as Corrosion Inhibitors for Metal Substrates in Different Media: A Review. *Carbohydrate Polymers*, **2016**, *140*, 314–341.

[4] Suginta, W.; Khunkaewla, P.; Schulte, A. Electrochemical Biosensor Applications of Polysaccharides Chitin and Chitosan. *Chemical Reviews*, **2013**, *113*, 5458–5479.

[5] Yeul, V.S.; Rayalu, S.S. Unprecedented Chitin and Chitosan: A Chemical Overview. *Journal of Polymers and the Environment*, **2013**, *21*, 606–614.

[6] Tokura, S.; Ueno, K.; Miyazaki, S.; Nishi, N. Molecular Weight Dependent Antimicrobial Activity by Chitosan. In *New Macromolecular Architecture and Functions*; Kamachi, P.M.; Nakamura, P.A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, **1996**; Vol. 21, pp. 199–207.

[7] VandeVord, P.J.; Matthew, H.W.T.; DeSilva, S.P.; Mayton, L.; Wu, B.; Wooley, P.H. Evaluation of the Biocompatibility of a Chitosan Scaffold in Mice. *Journal of Biomedical Materials Research*, **2002**, *59*, 585–590.

[8] Rinaudo, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, **2006**, *31*, 603–632.

[9] Guibal, E. Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents: A Review. *Separation and Purification Technology*, **2004**, *38*, 43–74.

[10] Fourche, G. An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part I: Fundamentals. *Polymer Engineering & Science*, **1995**, *35*, 957–967.

[11] Muzzarelli, R.A.A. *Chitin*; Elsevier: Oxford, **1977**.

[12] Kim, S.-K. *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives: Biological Activities and Applications*; 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, **2010**.

[13] Teng, W.L.; Khor, E.; Tan, T.K.; Lim, L.Y.; Tan, S.C. Concurrent Production of Chitin from Shrimp Shells and Fungi. *Carbohydrate Research*, **2001**, *332*, 305–316.

[14] No, H.K.; Meyers, S.P. Preparation and Characterization of Chitin and Chitosan—A Review. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, **1995**, *4*, 27–52.

[15] Kurita, K. Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. *Marine Biotechnology*, **2006**, *8*, 203.

[16] Crestini, C.; Kovac, B.; Giovannozzi-Sermanni, G. Production and Isolation of Chitosan by Submerged and Solid-State Fermentation from Lentinus Edodes. *Biotechnology and Bioengineering*, **1996**, *50*, 207–210.

[17] Nwe, N.; Stevens, W.F.; Tokura, S.; Tamura, H. Characterization of Chitosan and Chitosan–Glucan Complex Extracted from the Cell Wall of Fungus Gongronella Butleri USDB 0201 by Enzymatic Method. *Enzyme and Microbial Technology*, **2008**, *42*, 242–251.

[18] Di Mario, F.; Rapanà, P.; Tomati, U.; Galli, E. Chitin and Chitosan from Basidiomycetes. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2008**, *43*, 8–12.

[19] Synytsya, A.; Míčková, K.; Synytsya, A.; Jablonský, I.; Spěváček, J.; Erban, V.; Kovářiková, E.; Čopíková, J. Glucans from Fruit Bodies of Cultivated Mushrooms Pleurotus Ostreatus and Pleurotus Eryngii: Structure and Potential Prebiotic Activity. *Carbohydrate Polymers*, **2009**, *76*, 548–556.

[20] Wu, T.; Zivanovic, S.; Draughon, F.A.; Sams, C.E. Chitin and ChitosanValue-Added Products from Mushroom Waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2004**, *52*, 7905–7910.

[21] Yen, M.-T.; Mau, J.-L. Physico-Chemical Characterization of Fungal Chitosan from Shiitake Stipes. *LWT - Food Science and Technology*, **2007**, *40*, 472–479.

[22] Nemtsev, S.V.; Zueva, O.Y.; Khismatullin, M.R.; Albulov, A.I.; Varlamov, V.P. Isolation of Chitin and Chitosan from Honeybees. *Applied Biochemistry and Microbiology*, **2004**, *40*, 39–43.

[23] Paulino, A.T.; Simionato, J.I.; Garcia, J.C.; Nozaki, J. Characterization of Chitosan and Chitin Produced from Silkworm Crysalides. *Carbohydrate Polymers*, **2006**, *64*, 98–103.

[24] Zhang, M.; Haga, A.; Sekiguchi, H.; Hirano, S. Structure of Insect Chitin Isolated from Beetle Larva Cuticle and Silkworm (Bombyx Mori) Pupa Exuvia. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2000**, *27*, 99–105.

[25] Domard, A.; Domard, M. Chitosan: Structure - Properties Relationship and Biomedicl Applications. In *Polymeric Biomaterials, Revised and Expanded*; CRC Press, **2001**; Vol. 9, p. 187.

[26] Roberts, G.A.F. Structure of Chitin and Chitosan. In *Chitin Chemistry*; Palgrave, London, **1992**; pp. 1–53.

[27] Kauss, H.; Bauch, B. Chitin Deacetylase from Colletotrichum Lindemuthianum. *Methods in Enzymology*, **1988**, *161*, 518–523.

[28] Tsai, G.-J.; Su, W.-H.; Chen, H.-C.; Pan, C.-L. Antimicrobial Activity of Shrimp Chitin and Chitosan from Different Treatments and Applications of Fish Preservation. *Fisheries Science*, **2002**, *68*, 170–177.

[29] Shigemasa, Y.; Usui, H.; Morimoto, M.; Saimoto, H.; Okamoto, Y.; Minami, S.; Sashiwa, H. Chemical Modification of Chitin and Chitosan 1: Preparation of Partially Deacetylated Chitin Derivatives via a Ring-Opening Reaction with Cyclic Acid Anhydrides in Lithium Chloride/N,N-Dimethylacetamide. *Carbohydrate Polymers*, **1999**, *39*, 237–243.

[30] Kasaai, M.R. Determination of the Degree of N-Acetylation for Chitin and Chitosan by Various NMR Spectroscopy Techniques: A Review. *Carbohydrate Polymers*, **2010**, *79*, 801–810.

[31] Beil, S.; Schamberger, A.; Naumann, W.; Machill, S.; van Pée, K.-H. Determination of the Degree of N-Acetylation (DA) of Chitin and Chitosan in the Presence of Water by First Derivative ATR FTIR Spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, **2012**, *87*, 117–122.

[32] Feng, F.; Liu, Y.; Zhao, B.; Hu, K. Characterization of Half N-Acetylated Chitosan Powders and Films. *Procedia Engineering*, **2012**, *27*, 718–732.

[33] Brugnerotto, J.; Lizardi, J.; Goycoolea, F.M.; Argüelles-Monal, W.; Desbrières, J.; Rinaudo, M. An Infrared Investigation in Relation with Chitin and Chitosan Characterization. *Polymer*, **2001**, *42*, 3569–3580.

[34] Guinesi, L.S.; Cavalheiro, É.T.G. The Use of DSC Curves to Determine the Acetylation Degree of Chitin/Chitosan Samples. *Thermochimica Acta*, **2006**, *444*, 128–133.

[35] Zhang, Y.; Xue, C.; Xue, Y.; Gao, R.; Zhang, X. Determination of the Degree of Deacetylation of Chitin and Chitosan by X-Ray Powder Diffraction. *Carbohydrate Research*, **2005**, *340*, 1914–1917.

[36] Tsaih, M.L.; Chen, R.H. Effects of Ionic Strength and PH on the Diffusion Coefficients and Conformation of Chitosans Molecule in Solution. *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, *73*, 2041–2050.

[37] Sano, M.; Hosoya, O.; Taoka, S.; Seki, T.; Kawaguchi, T.; Sugibayashi, K.; Juni, K.; Morimoto, Y. Relationship between Solubility of Chitosan in Alcoholic Solution and Its Gelation. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **1999**, *47*, 1044–1046.

[38] Kubota, N.; Eguchi, Y. Facile Preparation of Water-Soluble *N*-Acetylated Chitosan and Molecular Weight Dependence of Its Water-Solubility. *Polymer Journal*, **1997**, *29*, 123–127.

[39] Synowiecki, J.; Al-Khateeb, N.A. Production, Properties, and Some New Applications of Chitin and Its Derivatives. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **2003**, *43*, 145–171.

[40] Philippova, O.E.; Volkov, E.V.; Sitnikova, N.L.; Khokhlov, A.R.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M. Two Types of Hydrophobic Aggregates in Aqueous Solutions of Chitosan and Its Hydrophobic Derivative. *Biomacromolecules*, **2001**, *2*, 483–490.

[41] Rinaudo, M.; Milas, M.; Dung, P.L. Characterization of Chitosan. Influence of Ionic Strength and Degree of Acetylation on Chain Expansion. *International Journal of Biological Macromolecules*, **1993**, *15*, 281–285.

[42] Wu, A.C.M.; Bough, W.A.; Conrad, E.C.; Alden, K.E. Determination of Molecular-Weght Distribution of Chitosan by High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1976**, *128*, 87–99.

[43] Chen, L.; Du, Y.; Tian, Z.; Sun, L. Effect of the Degree of Deacetylation and the Substitution of Carboxymethyl Chitosan on Its Aggregation Behavior. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *43*, 296–305.

[44] Chen, L.; Du, Y.; Zeng, X. Relationships between the Molecular Structure and Moisture-Absorption and Moisture-Retention Abilities of Carboxymethyl Chitosan: II. Effect of Degree of Deacetylation and Carboxymethylation. *Carbohydrate Research*, **2003**, *338*, 333–340.

[45] Knaul, J.Z.; Kasaai, M.R.; Bui, V.T.; Creber, K.A. Characterization of Deacetylated Chitosan and Chitosan Molecular Weight Review. *Canadian Journal of Chemistry*, **1998**, *76*, 1699–1706.

[46] Kato, Y.; Onishi, H.; Machida, Y. Depolymerization of N-Succinyl-Chitosan by Hydrochloric Acid. *Carbohydrate Research*, **2002**, *337*, 561–564.

[47] Beri, R.G.; Walker, J.; Reese, E.T.; Rollings, J.E. Characterization of Chitosans via Coupled Size-Exclusion Chromatography and Multiple-Angle Laser Light-Scattering Technique. *Carbohydrate Research*, **1993**, *238*, 11–26.

[48] Ottøy, M.H.; Vårum, K.M.; Christensen, B.E.; Anthonsen, M.W.; Smidsrød, O. Preparative and Analytical Size-Exclusion Chromatography of Chitosans. *Carbohydrate Polymers*, **1996**, *31*, 253–261.

[49] Brugnerotto, J.; Desbrières, J.; Roberts, G.; Rinaudo, M. Characterization of Chitosan by Steric Exclusion Chromatography. *Polymer*, **2001**, *42*, 09921–09927.

[50] Tsaih, M.L.; Chen, R.H. Molecular Weight Determination of 83% Degree of Decetylation Chitosan with Non-Gaussian and Wide Range Distribution by High-Performance Size Exclusion Chromatography and Capillary Viscometry. *Journal of Applied Polymer Science*, *71*, 1905–1913.

[51] Lavertu, M.; Méthot, S.; Tran-Khanh, N.; Buschmann, M.D. High Efficiency Gene Transfer Using Chitosan/DNA Nanoparticles with Specific Combinations of Molecular Weight and Degree of Deacetylation. *Biomaterials*, **2006**, *27*, 4815–4824.

[52] Christensen, B.E.; Myhr, M.H.; Aune, O.; Hagen, S.; Berge, A.; Ugelstad, J. Macroporous, Monodisperse Particles and Their Application in Aqueous Size Exclusion Chromatography of High Molecular Weight Polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, **1996**, *29*, 217–223.

[53] Tømmeraas, K.; Köping-Höggård, M.; Vårum, K.M.; Christensen, B.E.; Artursson, P.; Smidsrød, O. Preparation and Characterisation of Chitosans with Oligosaccharide Branches. *Carbohydrate Research*, **2002**, *337*, 2455–2462.

[54] Lamarque, G.; Cretenet, M.; Viton, C.; Domard, A. New Route of Deacetylation of Alpha- and Beta-Chitins by Means of Freeze--Pump out--Thaw Cycles. *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, 1380–1388.

[55] Nguyen, S.; Winnik, F.M.; Buschmann, M.D. Improved Reproducibility in the Determination of the Molecular Weight of Chitosan by Analytical Size Exclusion Chromatography. *Carbohydrate Polymers*, **2009**, *75*, 528–533.

[56] Chitosanlab https://chitosanlab.com/gamme-haute-qualite/.

[57] Fiaud, C. Inhibiteur de Corrosion. *Technique de l'ingénieur*. **1990**,.

[58] Revie, R.W. *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*; John Wiley & Sons, **2008**.

[59] Gerschel, A. *Liaisons intermoléculaires - Les forces en jeu dans la matière condensée*; InterEditions / CNRS Editions.; EDP Sciences: Paris, **2012**.

[60] Landolt, D. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*; PPUR presses polytechniques, **1997**.

[61] Akrout, H.; Bousselmi, L.; Triki, E.; Maximovitch, S.; Dalard, F. Adsorption Mechanism of Non-toxic Organic Inhibitors on Steel in Solutions at PH 8 Determined by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Measurements. *Materials and Corrosion*, **2005**, *56*, 185–191.

[62] Quraishi, M.A.; Jamal, D. Inhibition of Mild Steel Corrosion in the Presence of Fatty Acid Triazoles. *Journal of Applied Electrochemistry*, **2002**, *32*, 425–430.

[63] Lazarova, E.; Petkova, G.; Raicheff, R.; Neykov, G. Electrochemical Study of the Adsorption and Inhibiting Properties of Halogen Derivatives of Aniline on Iron in Sulfuric Acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, **2002**, *32*, 1355–1361.

[64] El-Haddad, M.N. Chitosan as a Green Inhibitor for Copper Corrosion in Acidic Medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2013**, *55*, 142–149.

[65] Jmiai, A.; Ibrahimi, B.E.; Tara, A.; Oukhrib, R.; Issami, S.E.; Jbara, O.; Bazzi, L.; Hilali, M. Chitosan as an Eco-Friendly Inhibitor for Copper Corrosion in Acidic Medium: Protocol and Characterization. *Cellulose*, **2017**, *24*, 3843–3867.

[66] Umoren, S.A.; Banera, M.J.; Alonso-Garcia, T.; Gervasi, C.A.; Mirífico, M.V. Inhibition of Mild Steel Corrosion in HCl Solution Using Chitosan. *Cellulose*, **2013**, *20*, 2529–2545.

[67] Moretti, G.; Guidi, F.; Grion, G. Tryptamine as a Green Iron Corrosion Inhibitor in 0.5 M Deaerated Sulphuric Acid. *Corrosion Science*, **2004**, *46*, 387–403.

[68] Donahue, F.M.; Nobe, K. Theory of Organic Corrosion Inhibitors Adsorption and Linear Free Energy Relationships. *Journal of The Electrochemical Society*, **1965**, *112*, 886–891.

[69] Khamis, E.; Bellucci, F.; Latanision, R.M.; El-Ashry, E.S.H. Acid Corrosion Inhibition of Nickel by 2-(Triphenosphoranylidene) Succinic Anhydride. *Corrosion*, **1991**, *47*, 677–686.

[70] Abdallah, M.; El-Naggar, M.M. Cu2+ Cation 3,5-Dimethyl Pyrazole Mixture as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solution. *Materials Chemistry and Physics*, **2001**, *71*, 291–298.

[71] Obot, I.B.; Obi-Egbedi, N.O. Anti-Corrosive Properties of Xanthone on Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid: Experimental and Theoretical Investigations. *Current Applied Physics*, **2011**, *11*, 382–392.

[72] Solomon, M.M.; Gerengi, H.; Kaya, T.; Kaya, E.; Umoren, S.A. Synergistic Inhibition of St37 Steel Corrosion in 15% Solution by Chitosan and Iodide Ion Additives. *Cellulose*, **2017**, *24*, 931–950.

[73] Gupta, N.K.; Joshi, P.G.; Srivastava, V.; Quraishi, M.A. Chitosan: A Macromolecule as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Sulfamic Acid Useful for Sugar Industry. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2018**, *106*, 704–711.

[74] Umoren, S.A.; Solomon, M.M. Effect of Halide Ions on the Corrosion Inhibition Efficiency of Different Organic Species – A Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, *21*, 81–100.

[75] Turgoose, S. The Corrosion of Archaeological Iron during Burial and Treatment. *Studies in Conservation*, **1985**, *30*, 13–18.

[76] Mercer, A.D. Properties of Carboxylates as Corrosion Inhibitors for Steel and Other Metals in Neutral Aqueous Solutions. *Journal of Applied Physics*, **1980**, *2*, 563–581.

[77] Cheng, S.; Chen, S.; Liu, T.; Chang, X.; Yin, Y. Carboxymenthylchitosan as an Ecofriendly Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl. *Materials Letters*, **2007**, *61*, 3276–3280.

[78] Cheng, S.; Chen, S.; Liu, T.; Chang, X.; Yin, Y. Carboxymethylchitosan + Cu2+ Mixture as an Inhibitor Used for Mild Steel in 1 M HCl. *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 5932–5938.

[79] Sangeetha, Y.; Meenakshi, S.; Sundaram, C.S. Interactions at the Mild Steel Acid Solution Interface in the Presence of O-Fumaryl-Chitosan: Electrochemical and Surface Studies. *Carbohydrate Polymers*, **2016**, *136*, 38–45.

[80] Liu, Y.; Zou, C.; Yan, X.; Xiao, R.; Wang, T.; Li, M. β-Cyclodextrin Modified Natural Chitosan as a Green Inhibitor for Carbon Steel in Acid Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2015**, *54*, 5664–5672.

[81] Santa Cruz biotechnology - Carboxymethyl chitosan https://www.scbt.com/scbt/fr/product/carboxymethyl-chitosan-83512-85-0/.

[82] Bukzem, A.L.; Signini, R.; dos Santos, D.M.; Lião, L.M.; Ascheri, D.P.R. Optimization of Carboxymethyl Chitosan Synthesis Using Response Surface Methodology and Desirability Function. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2016**, *85*, 615–624.

[83] Chen, X.-G.; Park, H.-J. Chemical Characteristics of O-Carboxymethyl Chitosans Related to the Preparation Conditions. *Carbohydrate Polymers*, **2003**, *53*, 355–359.

[84] Yang, S.; Wen, Y.; Yi, P.; Xiao, K.; Dong, C. Effects of Chitosan Inhibitor on the Electrochemical Corrosion Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel. *Int J Miner Metall Mater*, **2017**, *24*, 1260–1266.

[85] Badawy, M.E.I.; Rabea, E.I.; Rogge, T.M.; Stevens, C.V.; Steurbaut, W.; Höfte, M.; Smagghe, G. Fungicidal and Insecticidal Activity of O-Acyl Chitosan Derivatives. *Polym. Bull.*, **2005**, *54*, 279–289.

[86] Souto, R.M.; Eddib, A.; Albrimi, Y.; Douch, J. Inhibitory Action of Non Toxic Compounds on the Corrosion Behaviour of 316 Austenitic Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solution: Comparison of Chitosan and Cyclodextrin. *ResearchGate*, **2012**, *7*, 6599–6610.

[87] Tsuji, N.; Nozawa, K.; Aramaki, K. Ultrathin Protective Films Prepared by Modification of an N,N-Dimethylalkylamine Monolayer with Chlorosilanes for Preventing Corrosion of Iron. *Corrosion Science*, **2000**, *42*, 1523–1538.

[88] Penchev, A.; Simov, D.; Gadjev, N.; Balabanova, N.; Hadjieva, B.; Deligeorgiev, T. Preparation of 2-(N-Alkyl-N-Arylamino)Ethyl Trimethylammonium Salts. *Dyes and Pigments*, **1989**, *10*, 315–323.

[89] Ouchrif, A.; Zegmout, M.; Hammouti, B.; Dafali, A.; Benkaddour, M.; Ramdani, A.; Elkadiri, S. New Synthesised Diamine Derivatives as Corrosion Inhibitors of Steel in 0.5M H2SO4. *Progress in Organic Coatings*, **2005**, *53*, 292–296.

[90] Li, H.; Li, H.; Liu, Y.; Huang, X. Synthesis of Polyamine Grafted Chitosan Copolymer and Evaluation of Its Corrosion Inhibition Performance. *Journal of the Korean Chemical Society*, **2015**, *59*, 142–147.

[91] Hussein, M.H.M.; El-Hady, M.F.; Shehata, H.A.H.; Hegazy, M.A.; Hefni, H.H.H. Preparation of Some Eco-Friendly Corrosion Inhibitors Having Antibacterial Activity from Sea Food Waste. *Journal of Surfactants and Detergents*, **2013**, *16*, 233–242.

[92] Sangeetha, Y.; Meenakshi, S.; SairamSundaram, C. Corrosion Mitigation of N-(2-Hydroxy-3-Trimethyl Ammonium)Propyl Chitosan Chloride as Inhibitor on Mild Steel. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2015**, *72*, 1244–1249.

[93] Spinelli, V.A.; Laranjeira, M.C.M.; Fávere, V.T. Preparation and Characterization of Quaternary Chitosan Salt: Adsorption Equilibrium of Chromium(VI) Ion. *Reactive and Functional Polymers*, **2004**, *61*, 347–352.

[94] Wang, Q.; Zhang, J.; Shi, D.; Du, M. Synthesis, Characterization and Inhibition Performance of Vanillin-Modified Chitosan Quaternary Ammonium Salts for Q235 Steel Corrosion in HCl Solution. *Journal of Surfactants and Detergents*, **2015**, *18*, 825–835.

[95] Waanders, F.B.; Vorster, S.W.; Geldenhuys, A.J. Biopolymer Corrosion Inhibition of Mild Steel: Electrochemical/Mössbauer Results. *Hyperfine Interactions*, **2002**, *139–140*, 133–139.

[96] Schmitt, G. Application of Inhibitors for Acid Media: Report Prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors. *British Corrosion Journal*, **1984**, *19*, 165–176.

[97] Balezin, S.A.; Zak, E.G.; Glikina, F.B. Mutual Effect of Benzotriazole and Amines on Corrosion Protection of Steel and Copper. *Protection of Metals*, **1968**, *4*, 96–98.

[98] Arab, S.T.; Al-Turkustani, A.M. Corrosion Inhibition of Steel in Phosphoric Acid by Phenacyldimethyl Sulfonium Bromide and Some of Its P-Substituted Derivatives. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **2006**, *24*, 53–69.

[99] Singh, D.D.N.; Gaur, B. Improving the Inhibitive Performance of Dibenzyl Sulfoxide for Pickling of Steel in Sulfuric Acid. *Corrosion*, **1995**, *51*, 593–601.

[100] Anejjar, A.; Salghi, R.; Zarrouk, A.; Benali, O.; Zarrok, H.; Hammouti, B.; Ebenso, E.E. Inhibition of Carbon Steel Corrosion in 1M HCl Medium by Potassium Thiocyanate. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, **2014**, *15*, 21–27.

[101] Quraishi, M.A.; Sardar, R. Aromatic Triazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Environments. *Corrosion*, **2002**, *58*, 748–755.

[102] Fekry, A.M.; Mohamed, R.R. Acetyl Thiourea Chitosan as an Eco-Friendly Inhibitor for Mild Steel in Sulphuric Acid Medium. *Electrochimica Acta*, **2010**, *55*, 1933–1939.

[103] Zhong, Z.; Xing, R.; Liu, S.; Wang, L.; Cai, S.; Li, P. Synthesis of Acyl Thiourea Derivatives of Chitosan and Their Antimicrobial Activities in Vitro. *Carbohydrate Research*, **2008**, *343*, 566–570.

[104] Li, M.-L.; Li, R.-H.; Xu, J.; Han, X.; Yao, T.-Y.; Wang, J. Thiocarbohydrazide-modified Chitosan as Anticorrosion and Metal Ion Adsorbent. *Journal of Applied Polymer Science*, **2014**, *131*, 40671–40671.

[105] Fangkangwanwong, J.; Akashi, M.; Kida, T.; Chirachanchai, S. One-pot Synthesis in Aqueous System for Water-soluble Chitosan-graft-poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether. *Biopolymers*, **2006**, *82*, 580–586.

[106] Li, M.; Xu, J.; Li, R.; Wang, D.; Li, T.; Yuan, M.; Wang, J. Simple Preparation of Aminothiourea-Modified Chitosan as Corrosion Inhibitor and Heavy Metal Ion Adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, *417*, 131–136.

[107] Chauhan, D.S.; Ansari, K.R.; Sorour, A.A.; Quraishi, M.A.; Lgaz, H.; Salghi, R. Thiosemicarbazide and Thiocarbohydrazide Functionalized Chitosan as Ecofriendly Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2018**, *107*, 1747–1757.

[108] Mohamed, R.R.; Fekry, A.M. Antimicrobial and Anticorrosive Activity of Adsorbents Based on Chitosan Schiff's Base. *International Journal of Electrochemical Science*, **2011**, *6*, 2264–3056.

[109] Menaka, R.; Subhashini, S. Chitosan Schiff Base as Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium. *Polymer International*, **2016**.

[110] Atta, A.M.; El-Mahdy, G.A.; Al-Lohedan, H.A.; Ezzat, A.-R.O. Synthesis of Nonionic Amphiphilic Chitosan Nanoparticles for Active Corrosion Protection of Steel. *Journal of Molecular Liquids*, **2015**, *211*, 315–323.

[111] Calvo, P.; Remuñán-López, C.; Vila-Jato, J.L.; Alonso, M.J. Novel Hydrophilic Chitosan-polyethylene Oxide Nanoparticles as Protein Carriers. *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, *63*, 125–132.

[112] Alsabagh, A.M.; Elsabee, M.Z.; Moustafa, Y.M.; Elfky, A.; Morsi, R.E. Corrosion Inhibition Efficiency of Some Hydrophobically Modified Chitosan Surfactants in Relation to Their Surface Active Properties. *Egyptian Journal of Petroleum*, **2014**, *23*, 349–359.

[113] Wang, Y.; Dong, C.; Zhang, D.; Ren, P.; Li, L.; Li, X. Preparation and Characterization of a Chitosan-Based Low-PH-Sensitive Intelligent Corrosion Inhibitor. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **2015**, *22*, 998–1004.

[114] Brinker, C.J.; Frye, G.C.; Hurd, A.J.; Ashley, C.S. Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating. *Thin Solid Films*, **1991**, *201*, 97–108.

[115] Puetz, J.; Aegerter, M.A. Dip Coating Technique. In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*; Springer, Boston, MA, **2004**; pp. 37–48.

[116] Birnie, D.P. Spin Coating Technique. In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*; Springer, Boston, MA, **2004**; pp. 49–55.

[117] Scriven, L.E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Online Proceedings Library Archive*, **1988**, *121*.

[118] Wan, L.S.C.; Heng, P.W.S.; Chia, C.G.H. Spray Drying as a Process for Microencapsulation and the Effect of Different Coating Polymers. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, **1992**, *18*, 997–1011.

[119] Bao, Q.; Zhang, D.; Wan, Y. 2-Mercaptobenzothiazole Doped Chitosan/11-Alkanethiolate Acid Composite Coating: Dual Function for Copper Protection. *Applied Surface Science*, **2011**, *257*, 10529–10534.

[120] Carneiro, J.; Tedim, J.; Fernandes, S.C.M.; Freire, C.S.R.; Gandini, A.; Ferreira, M.G.S.; Zheludkevich, M.L. Functionalized Chitosan-Based Coatings for Active Corrosion Protection. *Surface and Coatings Technology*, **2013**, *226*, 51–59.

[121] de Y. Pozzo, L.; da Conceição, T.F.; Spinelli, A.; Scharnagl, N.; Pires, A.T.N. Chitosan Coatings Crosslinked with Genipin for Corrosion Protection of AZ31 Magnesium Alloy Sheets. *Carbohydrate Polymers*, **2018**, *181*, 71–77.

[122] Hassannejad, H.; Moghaddasi, M.; Saebnoori, E.; Baboukani, A.R. Microstructure, Deposition Mechanism and Corrosion Behavior of Nanostructured Cerium Oxide Conversion Coating Modified with Chitosan on AA2024 Aluminum Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **2017**, *725*, 968–975.

[123] Luckachan, G.E.; Mittal, V. Anti-Corrosion Behavior of Layer by Layer Coatings of Cross-Linked Chitosan and Poly(Vinyl Butyral) on Carbon Steel. *Cellulose*, **2015**, *22*, 3275–3290.

[124] Lundvall, O.; Gulppi, M.; Paez, M.A.; Gonzalez, E.; Zagal, J.H.; Pavez, J.; Thompson, G.E. Copper Modified Chitosan for Protection of AA-2024. *Surface and Coatings Technology*, **2007**, *201*, 5973–5978.

[125] Zheludkevich, M.L.; Tedim, J.; Freire, C.S.R.; Fernandes, S.C.M.; Kallip, S.; Lisenkov, A.; Gandini, A.; Ferreira, M.G.S. Self-Healing Protective Coatings with “Green”

Chitosan Based Pre-Layer Reservoir of Corrosion Inhibitor. *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, *21*, 4805–4812.

[126] Jia, Z.; Xiong, P.; Shi, Y.; Zhou, W.; Cheng, Y.; Zheng, Y.; Xi, T.; Wei, S. Inhibitor Encapsulated, Self-Healable and Cytocompatible Chitosan Multilayer Coating on Biodegradable Mg Alloy: A PH-Responsive Design. *Journal of Materials Chemistry B*, **2016**, *4*, 2498–2511.

[127] Berçot, P. Dépôts composites par électrolyse - Paramètres et applications. *Technique de l'ingénieur*, **2003**.

[128] Beck, F. Electrodeposition of Polymer Coatings. *Electrochimica Acta*, **1988**, *33*, 839–850.

[129] Krylova, I. Painting by Electrodeposition on the Eve of the 21st Century. *Progress in Organic Coatings*, **2001**, *42*, 119–131.

[130] Cheng, Y.; Luo, X.; Betz, J.; Payne, G.F.; Bentley, W.E.; Rubloff, G.W. Mechanism of Anodic Electrodeposition of Calcium Alginate. *Soft Matter*, **2011**, *7*, 5677–5684.

[131] Cheong, M.; Zhitomirsky, I. Electrodeposition of Alginic Acid and Composite Films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, *328*, 73–78.

[132] Ozawa, F.; Ino, K.; Takahashi, Y.; Shiku, H.; Matsue, T. Electrodeposition of Alginate Gels for Construction of Vascular-like Structures. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **2013**, *115*, 459–461.

[133] Ahmed, R.; Farghali, R.; Fekry, A. Study for the Stability and Corrosion Inhibition of Electrophoretic Deposited Chitosan on Mild Steel Alloy in Acidic Medium. *International Journal of Electrochemical*, **2012**, *8*, 7270–7282.

[134] Cheng, Y.; Luo, X.; Betz, J.; Buckhout-White, S.; Bekdash, O.; Payne, G.F.; Bentley, W.E.; Rubloff, G.W. In Situ Quantitative Visualization and Characterization of Chitosan Electrodeposition with Paired Sidewall Electrodes. *Soft Matter*, **2010**, *6*, 3177–3183.

[135] Fusco, S.; Chatzipirpiridis, G.; Sivaraman, K.M.; Ergeneman, O.; Nelson, B.J.; Pané, S. Chitosan Electrodeposition for Microrobotic Drug Delivery. *Advanced Healthcare Materials*, **2013**, *2*, 1037–1044.

[136] Gebhardt, F.; Seuss, S.; Turhan, M.C.; Hornberger, H.; Virtanen, S.; Boccaccini, A.R. Characterization of Electrophoretic Chitosan Coatings on Stainless Steel. *Materials Letters*, **2012**, *66*, 302–304.

[137] Liu, Y.; Zhang, B.; Gray, K.M.; Cheng, Y.; Kim, E.; Rubloff, G.W.; Bentley, W.E.; Wang, Q.; Payne, G.F. Electrodeposition of a Weak Polyelectrolyte Hydrogel: Remarkable Effects of Salt on Kinetics, Structure and Properties. *Soft Matter*, **2013**, *9*, 2703–2710.

[138] Simchi, A.; Pishbin, F.; Boccaccini, A.R. Electrophoretic Deposition of Chitosan. *Materials Letters*, **2009**, *63*, 2253–2256.

[139] Wang, Z.; Zhang, X.; Gu, J.; Yang, H.; Nie, J.; Ma, G. Electrodeposition of Alginate/Chitosan Layer-by-Layer Composite Coatings on Titanium Substrates. *Carbohydrate Polymers*, **2014**, *103*, 38–45.

[140] Wang, J.; de Boer, J.; de Groot, K. Preparation and Characterization of Electrodeposited Calcium Phosphate/Chitosan Coating on Ti6Al4V Plates. *Journal of Dental Research*, **2004**, *83*, 296–301.

[141] Pang, X.; Zhitomirsky, I. Electrodeposition of Composite Hydroxyapatite–Chitosan Films. *Materials Chemistry and Physics*, **2005**, *94*, 245–251.

[142] Pang, X.; Zhitomirsky, I. Electrophoretic Deposition of Composite Hydroxyapatite-Chitosan Coatings. *Materials Characterization*, **2007**, *58*, 339–348.

[143] Redepenning, J.; Venkataraman, G.; Chen, J.; Stafford, N. Electrochemical Preparation of Chitosan/Hydroxyapatite Composite Coatings on Titanium Substrates. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **2003**, *66A*, 411–416.

[144] Sun, T.; Zhou, D.; Mao, F.; Zhu, Y. Preparation of Low-Molecular-Weight Carboxymethyl Chitosan and Their Superoxide Anion Scavenging Activity. *European Polymer Journal*, **2007**, *43*, 652–656.

[145] Mehdipour, M.; Afshar, A. A Study of the Electrophoretic Deposition of Bioactive Glass–Chitosan Composite Coating. *Ceramics International*, **2012**, *38*, 471–476.

[146] Raddaha, N.S.; Cordero-Arias, L.; Cabanas-Polo, S.; Virtanen, S.; Roether, J.A.; Boccaccini, A.R. Electrophoretic Deposition of Chitosan/h-BN and Chitosan/h-BN/TiO2 Composite Coatings on Stainless Steel (316L) Substrates. *Materials*, **2014**, *7*, 1814–1829.

[147] Sorkhi, L.; Farrokhi-Rad, M.; Shahrabi, T. Electrophoretic Deposition of Chitosan in Different Alcohols. *Journal of Coatings Technology and Research*, **2014**, *11*, 739–746.

[148] Decher, G.; Hong, J.D.; Schmitt, J. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces. *Thin Solid Films*, **1992**, *210*, 831–835.

[149] Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*, **1997**, *277*, 1232–1237.

[150] Iler, R.K. Multilayers of Colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1966**, *21*, 569–594.

[151] Berndt, P.; Kurihara, K.; Kunitake, T. Adsorption of Poly(Styrenesulfonate) onto an Ammonium Monolayer on Mica: A Surface Forces Study. *Langmuir*, **1992**, *8*, 2486–2490.

[152] Gomes, E.C.; Oliveira, M.A.S. Corrosion Protection by Multilayer Coating Using Layer-by-Layer Technique. *Surface and Coatings Technology*, **2011**, *205*, 2857–2864.

[153] Cui, L.-Y.; Zeng, R.-C.; Zhu, X.-X.; Pang, T.-T.; Li, S.-Q.; Zhang, F. Corrosion Resistance of Biodegradable Polymeric Layer-by-Layer Coatings on Magnesium Alloy AZ31. *Frontiers of Materials Science*, **2016**, *10*, 134–146.

[154] Cui, L.-Y.; Zeng, R.-C.; Li, S.-Q.; Zhang, F.; Han, E.-H. Corrosion Resistance of Layer-by-Layer Assembled Polyvinylpyrrolidone/Polyacrylic Acid and Amorphous Silica Films on AZ31 Magnesium Alloys. *RSC Advances*, **2016**, *6*, 63107–63116.

[155] Zhao, Y.-B.; Liu, H.-P.; Li, C.-Y.; Chen, Y.; Li, S.-Q.; Zeng, R.-C.; Wang, Z.-L. Corrosion Resistance and Adhesion Strength of a Spin-Assisted Layer-by-Layer Assembled Coating on AZ31 Magnesium Alloy. *Applied Surface Science*, **2018**, *434*, 787–795.

[156] Syed, J.A.; Tang, S.; Lu, H.; Meng, X. Smart PDDA/PAA Multilayer Coatings with Enhanced Stimuli Responsive Self-Healing and Anti-Corrosion Ability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2015**, *476*, 48–56.

[157] Liu, L.; Li, P.; Zou, Y.; Luo, K.; Zhang, F.; Zeng, R.-C.; Li, S. In Vitro Corrosion and Antibacterial Performance of Polysiloxane and Poly(Acrylic Acid)/Gentamicin Sulfate Composite Coatings on AZ31 Alloy. *Surface and Coatings Technology*, **2016**, *291*, 7–14.

[158] Zeng, R.; Liu, L.; Luo, K.; Shen, L.; Zhang, F.; Li, S.; Zou, Y. In Vitro Corrosion and Antibacterial Properties of Layer-by-Layer Assembled GS/PSS Coating on AZ31 Magnesium Alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **2015**, *25*, 4028–4039.

[159] Liu, P.; Pan, X.; Yang, W.; Cai, K.; Chen, Y. Improved Anticorrosion of Magnesium Alloy via Layer-by-Layer Self-Assembly Technique Combined with Micro-Arc Oxidation. *Materials Letters*, **2012**, *75*, 118–121.

[160] Wang, B.; Zhao, L.; Zhu, W.; Fang, L.; Ren, F. Mussel-Inspired Nano-Multilayered Coating on Magnesium Alloys for Enhanced Corrosion Resistance and Antibacterial Property. *Colloids Surf B Biointerfaces*, **2017**, *157*, 432–439.

[161] Cui, L.; Xu, J.; Lu, N.; Zeng, R.; Zou, Y.; Li, S.; Zhang, F. In Vitro Corrosion Resistance and Antibacterial Properties of Layer-by-Layer Assembled Chitosan/Poly-L-Glutamic Acid Coating on AZ31 Magnesium Alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **2017**, *27*, 1081–1086.

[162] Kunjukunju, S.; Roy, A.; Ramanathan, M.; Lee, B.; Candiello, J.E.; Kumta, P.N. A Layer-by-Layer Approach to Natural Polymer-Derived Bioactive Coatings on Magnesium Alloys. *Acta Biomater*, **2013**, *9*, 8690–8703.

[163] Grasdalen, H. High-Field, 1H-NMR Spectroscopy of Alginate: Sequential Structure and Linkage Conformations. *Carbohydrate Research*, **1983**, *118*, 255–260.

[164] Caridade, S.G.; Monge, C.; Gilde, F.; Boudou, T.; Mano, J.F.; Picart, C. Free-Standing Polyelectrolyte Membranes Made of Chitosan and Alginate. *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, 1653–1660.

[165] Gao, H.; Zhang, M.; Zhao, J.; Gao, L.; Li, M. In Vitro and in Vivo Degradation and Mechanical Properties of ZEK100 Magnesium Alloy Coated with Alginate, Chitosan and Mechano-Growth Factor. *Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications*, **2016**, *63*, 450–461.

[166] George, M.; Abraham, T.E. Polyionic Hydrocolloids for the Intestinal Delivery of Protein Drugs: Alginate and Chitosan--a Review. *Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society*, **2006**, *114*, 1–14.

[167] Lawrie, G.; Keen, I.; Drew, B.; Chandler-Temple, A.; Rintoul, L.; Fredericks, P.; Grøndahl, L. Interactions between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized Using FTIR and XPS. *Biomacromolecules*, **2007**, *8*, 2533–2541.

[168] Huang, L.; Yi, J.; Gao, Q.; Wang, X.; Chen, Y.; Liu, P. Carboxymethyl Chitosan Functionalization of CPED-Treated Magnesium Alloy via Polydopamine as Intermediate Layer. *Surface and Coatings Technology*, **2014**, *258*, 664–671.

[169] Le, X.T.; Doan, N.D.; Dequivre, T.; Viel, P.; Palacin, S. Covalent Grafting of Chitosan onto Stainless Steel through Aryldiazonium Self-Adhesive Layers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2014**, *6*, 9085–9092.

[170] Hansen, D.C.; Luther, G.W.; Waite, J.H. The Adsorption of the Adhesive Protein of the Blue Mussel Mytilus Edulis L onto Type 304L Stainless Steel. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1994**, *168*, 206–216.

[171] Hansen, D.C.; Dexter, S.C.; Waite, J.H. The Inhibition of Corrosion of S30403 Stainless Steel by a Naturally Occurring Catecholic Polymer. *Corrosion Science*, **1995**, *37*, 1423–1441.

[172] Fayyad, E.M.; Sadasivuni, K.K.; Ponnamma, D.; Al-Maadeed, M.A.A. Oleic Acid-Grafted Chitosan/Graphene Oxide Composite Coating for Corrosion Protection of Carbon Steel. *Carbohydrate Polymers*, **2016**, *151*, 871–878.

[173] Kildeeva, N.R.; Perminov, P.A.; Vladimirov, L.V.; Novikov, V.V.; Mikhailov, S.N. About Mechanism of Chitosan Cross-Linking with Glutaraldehyde. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, **2009**, *35*, 360–369.

[174] Godoy-Alcántar, C.; Yatsimirsky, A.K.; Lehn, J.-M. Structure-Stability Correlations for Imine Formation in Aqueous Solution. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2005**, *18*, 979–985.

[175] Ma, L.; Li, G.; Li, L.; Liu, P. Synthesis and Characterization of Diethoxy Phosphoryl Chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2010**, *47*, 578–581.

[176] John, S.; Joseph, A.; Kuruvilla, M.; T, S. Inhibition of Mild Steel Corrosion Using Chitosan–Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Films by Sol–Gel Method: An Environmentally Friendly Approach. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, **2017**, *3*, 3.

[177] Carneiro, J.; Tedim, J.; Fernandes, S.C.M.; Freire, C.S.R.; Silvestre, A.J.D.; Gandini, A.; Ferreira, M.G.S.; Zheludkevich, M.L. Chitosan-Based Self-Healing Protective Coatings Doped with Cerium Nitrate for Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024. *Progress in Organic Coatings*, **2012**, *75*, 8–13.

[178] Song, J.; Cui, X.; Jin, G.; Cai, Z.; Liu, E.; Li, X.; Chen, Y.; Lu, B. Self-Healing Conversion Coating with Gelatin–Chitosan Microcapsules Containing Inhibitor on AZ91D Alloy. *Surface Engineering*, **2018**, *34*, 79–84.

[179] Aghzzaf, A.A.; Rhouta, B.; Steinmetz, J.; Rocca, E.; Aranda, L.; Khalil, A.; Yvon, J.; Daoudi, L. Corrosion Inhibitors Based on Chitosan-Heptanoate Modified Beidellite. *Applied Clay Science*, **2012**, *65–66*, 173–178.

[180] Moszner, N.; Zeuner, F.; Fischer, U.K.; Rheinberger, V. Monomers for Adhesive Polymers, 2. Synthesis and Radical Polymerisation of Hydrolytically Stable Acrylic Phosphonic Acids. *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 1062–1067.

[181] Salz, U.; Zimmermann, J.; Zeuner, F.; Moszner, N. Hydrolytic Stability of Self-Etching Adhesive Systems. *J Adhes Dent*, **2005**, *7*, 107–116.

[182] Schwarzenbach, G.; Ackermann, H.; Ruckstuhl, P. Komplexone XV. Neue Derivate Der Imino-Diessigsäure Und Ihre Erdalkalikomplexe. Beziehungen Zwischen Acidität Und Komplexbildung. *HCA*, **1949**, *32*, 1175–1186.

[183] Zeuner, F.; Moszner, N.; Völkel, T.; Vogel, K.; Rheinberger, V. Synthesis and Dental Aspects of Acrylic Phosphoric and Phosphonic Acids. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1999**, *144*, 133–136.

[184] Queffelec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, A.; Bujoli, B. Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters. *Chemical Reviews*, **2012**, *112*, 3777–3807.

[185] Kálmán, E.; Várhegyi, B.; Bakó, I.; Felhősi, I.; Kármán, F.H.; Shaban, A. Corrosion Inhibition by 1-Hydroxy-ethane-1,1-diphosphonic Acid An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, 3357–3360.

[186] To, X.H.; Pebere, N.; Pelaprat, N.; Boutevin, B.; Hervaud, Y. A Corrosion-Protective Film Formed on a Carbon Steel by an Organic Phosphonate. *Corrosion Science*, **1997**, *39*, 1925–1934.

[187] Balaban-Irmenin, Y.V.; Rubashov, A.M.; Fokina, N.G. The Effect of Phosphonates on the Corrosion of Carbon Steel in Heat-Supply Water. *Prot Met*, **2006**, *42*, 133–136.

[188] Demadis, K.D.; Barouda, E.; Raptis, R.G.; Zhao, H. Metal Tetraphosphonate “Wires” and Their Corrosion Inhibiting Passive Films. *Inorganic Chemistry*, **2008**, *48*, 819–821.

[189] Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Raptis, R.G.; Zhao, H. Corrugated, Sheet-Like Architectures in Layered Alkaline-Earth Metal R,S-Hydroxyphosphonoacetate Frameworks: Applications for Anticorrosion Protection of Metal Surfaces. *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 4835–4846.

[190] Paszternák, A.; Stichleutner, S.; Felhősi, I.; Keresztes, Z.; Nagy, F.; Kuzmann, E.; Vértes, A.; Homonnay, Z.; Pető, G.; Kálmán, E. Surface Modification of Passive Iron by Alkyl-Phosphonic Acid Layers. *Electrochimica Acta*, **2007**, *53*, 337–345.

[191] Pellerite, M.; Dunbar, T.D.; Boardman, L.D.; Wood, E.J. Effects of Fluorination on Self-Assembled Monolayer Formation from Alkanephosphonic Acids on Aluminum: Kinetics and Structure. *The journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 11726–11736.

[192] Guerrero, G.; Mutin, P.H.; Vioux, A. Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles. **2001**.

[193] Gawalt, E.; Bernasek, S.; Schwartz, J. Enhanced Bonding of Alkanephosphonic Acids to Oxidized Titanium Using Surface-Bound Alkoxyzirconium Complex Interfaces. *Langmuir*, **1999**, *15*, 8929–8933.

[194] Hong, H.G.; Sackett, D.; Mallouk, T. Adsorption of Well-Ordered Zirconium Phosphonate Multilayer Films on High Surface Area Silica. *Chemistry of Materials*, **1991**, *3*, 521–527.

[195] Lebouc, F.; Dez, I.; Gulea, M.; Madec, P.-J.; Jaffrès, P.-A. Synthesis of Phosphorus-Containing Chitosan Derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2009**, *184*, 872–889.

[196] Palma, G.; Casals, P.; Cardenas, G. Synthesis and Characterization of New Chitosan-O-Ethyl Phosphonate. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **2005**, *50*, 719–724.

[197] Cárdenas, G.; Cabrera, G.; Taboada, E.; Rinaudo, M. Synthesis and Characterization of Chitosan Alkyl Phosphate. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **2006**, *51*, 815–820.

[198] Jayakumar, D.R.; Reis, R.L.; Mano, J.F. Synthesis and Characterization of N-methylenephenyl Phosphonic Chitosan. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **2007**, *44*, 271–275.

[199] Illy, N.; Couture, G.; Auvergne, R.; Caillol, S.; David, G.; Boutevin, B. New Prospects for the Synthesis of N-Alkyl Phosphonate/Phosphonic Acid-Bearing Oligo-Chitosan. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 24042–24052.

[200] Chougrani, K.; Boutevin, B.; David, G.; Seabrook, S.; Loubat, C. Acrylate Based Anticorrosion Films Using Novel Bis-Phosphonic Methacrylates. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 7972–7984.

[201] Tebby, J. *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*; CRC Press: Boca Raton, **1990**.

[202] Forooshani, P.K.; Lee, B.P. Recent Approaches in Designing Bioadhesive Materials Inspired by Mussel Adhesive Protein. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2017**, *55*, 9–33.

[203] Fouda, A.S.; Mohamed, A.K. Substituted Phenols as Corrosion Inhibitors for Copper in Nitric Acid. *Materials and Corrosion*, *39*, 23–26.

[204] Talati, J.D.; Modi, R.M. Dihydroxy-Benzenes as Corrosion Inhibitors for Aluminium—Copper Alloy in Sodium Hydroxide. *British Corrosion Journal*, **1975**, *10*, 103–106.

[205] Pierpont, C.G.; Lange, C.W. The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Catechol and Semiquinone Ligands. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Wiley-Blackwell, **2007**; pp. 331–442.

[206] Taylor, S.W.; Luther, G.W.; Waite, J.H. Polarographic and Spectrophotometric Investigation of Iron(III) Complexation to 3,4-Dihydroxyphenylalanine-Containing Peptides and Proteins from Mytilus Edulis. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5819–5824.

[207] Ryu, J.H.; Hong, S.; Lee, H. Bio-Inspired Adhesive Catechol-Conjugated Chitosan for Biomedical Applications: A Mini Review. *Acta Biomaterialia*, **2015**, *27*, 101–115.

[208] Kim, K.; Hyun Ryu, J.; Yun Lee, D.; Lee, H. Bio-Inspired Catechol Conjugation Converts Water-Insoluble Chitosan into a Highly Water-Soluble, Adhesive Chitosan Derivative for Hydrogels and LbL Assembly. *Biomaterials Science*, **2013**, *1*, 783–790.

[209] Aytekin, A.O.; Morimura, S.; Kida, K. Synthesis of Chitosan–Caffeic Acid Derivatives and Evaluation of Their Antioxidant Activities. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **2011**, *111*, 212–216.

[210] Sondheimer, E. On the Distribution of Caffeic Acid and the Chlorogenic Acid Isomers in Plants. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **1958**, *74*, 131–138.

[211] Nishimura, S.; Kohgo, O.; Kurita, K.; Kuzuhara, H. Chemospecific Manipulations of a Rigid Polysaccharide: Syntheses of Novel Chitosan Derivatives with Excellent Solubility in Common Organic Solvents by Regioselective Chemical Modifications. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 4745–4748.

[212] Kurita, K.; Ikeda, H.; Shimojoh, M.; Yang, J. *N*-Phthaloylated Chitosan as an Essential Precursor for Controlled Chemical Modifications of Chitosan: Synthesis and Evaluation. *Polymer Journal*, **2007**, *39*, 945–952.

[213] Orazem, M.E.; Pébère, N.; Tribollet, B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*, 129–136.

[214] Hirai, A.; Odani, H.; Nakajima, A. Determination of Degree of Deacetylation of Chitosan by 1H NMR Spectroscopy. *Polymer Bulletin*, **1991**, *26*, 87–94.

[215] de Britto, D.; Campana-Filho, S.P. Kinetics of the Thermal Degradation of Chitosan. *Thermochimica Acta*, **2007**, *465*, 73–82.

[216] Heras, A.; Rodríguez, N.M.; Ramos, V.M.; Agulló, E. N-Methylene Phosphonic Chitosan: A Novel Soluble Derivative. *Carbohydrate Polymers*, **2001**, *44*, 1–8.

[217] Matevosyan, G.L.; Yukha, Y.S.; Zavlin, P.M. Phosphorylation of Chitosan. *Russian Journal of General Chemistry*, **2003**, *73*, 1725–1728.

[218] Ramos, V.M.; Rodríguez, N.M.; Henning, I.; Díaz, M.F.; Monachesi, M.P.; Rodríguez, M.S.; Abarrategi, A.; Correas-Magaña, V.; López-Lacomba, J.L.; Agulló, E. Poly(Ethylene Glycol)-Crosslinked N-Methylene Phosphonic Chitosan. Preparation and Characterization. *Carbohydrate Polymers*, **2006**, *64*, 328–336.

[219] Ramos, V.M.; Rodríguez, N.M.; Rodríguez, M.S.; Heras, A.; Agulló, E. Modified Chitosan Carrying Phosphonic and Alkyl Groups. *Carbohydrate Polymers*, **2003**, *51*, 425–429.

[220] Zuñiga, A.; Debbaudt, A.; Albertengo, L.; Rodríguez, M.S. Synthesis and Characterization of N-Propyl-N-Methylene Phosphonic Chitosan Derivative. *Carbohydrate Polymers*, **2010**, *79*, 475–480.

[221] Lebouc, F.; Dez, I.; Madec, P.-J. NMR Study of the Phosphonomethylation Reaction on Chitosan. *Polymer*, **2005**, *46*, 319–325.

[222] Georgiev, E.M.; Tsevi, R.; Vassileva, V.; Troev, K.; Roundhill, D.M. Studies on the Stabilities of Alkylmethylammonium Salts of Monomethyl Esters of Phosphonic Acids. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1994**, *88*, 139–145.

[223] Vassileva, V.; Georgiev, E.M.; Troev, K.; Roundhill, D.M. Dealkylation of Phosphorus-Containing Alkylammonium Salts Formed by the Interaction of Phosphonic, Methanephosphonic and Phosphoric Acid Esters with Diamines. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1994**, *92*, 101–107.

[224] Rinaudo, M.; Pavlov, G.; Desbrières, J. Influence of Acetic Acid Concentration on the Solubilization of Chitosan. *Polymer*, **1999**, *40*, 7029–7032.

[225] Jansa, P.; Baszczyňski, O.; Procházková, E.; Dračínský, M.; Janeba, Z. Microwave-Assisted Hydrolysis of Phosphonate Diesters: An Efficient Protocol for the Preparation of Phosphonic Acids. *Green Chem.*, **2012**, *14*, 2282–2288.

[226] Harger, M.J.P.; Williams, A. Reactions of N-Phenyl α-Halogenophosphonamidates with Alkoxide: Migration of the Anilino Group from Phosphorus to the α Carbon Atom. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, *0*, 1681–1686.

[227] Mark, V.; Van Wazer, J.R. Steric Effects in 31P Nuclear Magnetic Resonance. *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 1187–1189.

[228] Rueppel, M.L.; Marvel, J.T. 1H and 31P NMR Spectra of Substituted Methylphosphonic Acids with Indirect Determination of 31P Shifts. *Org. Magn. Reson.*, **1976**, *8*, 19–20.

[229] Cohen, Y.; Avram, L.; Frish, L. Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter—New Insights. *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, *44*, 520–554.

[230] Wang, Z.; Zheng, L.; Li, C.; Zhang, D.; Xiao, Y.; Guan, G.; Zhu, W. Modification of Chitosan with Monomethyl Fumaric Acid in an Ionic Liquid Solution. *Carbohydrate Polymers*, **2015**, *117*, 973–979.

[231] Hassan, H.H.; Abdelghani, E.; Amin, M.A. Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by Triazole Derivatives: Part I. Polarization and EIS Studies. *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 6359–6366.

[232] Rivas, B.L.; Pereira, E.; Gallegos, P.; Homper, D.; Geckeler, K.E. Metal Ion Binding Capability of the Water-Soluble Poly(Vinyl Phosphonic Acid) for Mono-, Di-, and Trivalent Cations. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, *92*, 2917–2922.

[233] Falireas, P.G.; Negrell, C.; David, G. Synthesis and Aqueous Solution Properties of an Amino Bisphosphonate Methacrylate Homopolymer via RAFT Polymerization. *Polymers*, **2018**, *10*, 711.

[234] Moedritzer, K.; Irani, R.R. The Direct Synthesis of α-Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid. *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*, 1603–1607.

[235] Kurzer, F.; Douraghi-Zadeh, K. Advances in the Chemistry of Carbodiimides. *Chem. Rev.*, **1967**, *67*, 107–152.

[236] Zhang, W.-X.; Hou, Z. Catalytic Addition of Alkyne C–H, Amine N–H, and Phosphine P–H Bonds to Carbodiimides: An Efficient Route to Propiolamidines, Guanidines, and Phosphaguanidines. *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, *6*, 1720–1730.

[237] DeTar, D.F.; Silverstein, R. Reactions of Carbodiimides. II. The Reactions of Dicyclohexylcarbodiimide with Carboxylic Acids in the Presence of Amines and Phenols1,2. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1020–1023.

[238] DeTar, D.F.; Silverstein, R.; Rogers, F.F. Reactions of Carbodiimides. III. The Reactions of Carbodiimides with Peptide Acids1,2. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1024–1030.

[239] Iwasawa, T.; Wash, P.; Gibson, C.; Rebek Jr., J. Reaction of an Introverted Carboxylic Acid with Carbodiimide. *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 6506–6511.

[240] DeTar, D.F.; Silverstein, R. Reactions of Carbodiimides. I. The Mechanisms of the Reactions of Acetic Acid with Dicyclohexylcarbodiimide1,2. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1013–1019.

[241] Duprat, M.; Lafont, M.-C.; Dabosi, F.; Moran, F. Study of the Corrosion and Inhibition Processes of a Carbon Steel in a Low Conductivity Medium by Electrochemical Methods. *Electrochimica Acta*, **1985**, *30*, 353–365.

[242] You, D.; Pebere, N.; Dabosi, F. An Investigation of the Corrosion of Pure Iron by Electrochemical Techniques and in Situ Observations. *Corrosion Science*, **1993**, *34*, 5–15.

[243] Orazem, M.E.; Tribollet, B. Constant-Phase Elements. In *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; Wiley-Blackwell, **2017**; pp. 395–419.

[244] Kálmán, E.; Kármán, F.H.; Telegdi, J.; Várhegyi, B.; Balla, J.; Kiss, T. Inhibition Efficiency of N-Containing Carboxylic and Carboxy-Phosphonic Acids. *Corrosion Science*, **1993**, *35*, 1477–1482.

[245] Kinlen, P.J.; Ding, Y.; Silverman, D.C. Corrosion Protection of Mild Steel Using Sulfonic and Phosphonic Acid-Doped Polyanilines. *Corrosion Science*, **2001**, *58*, 490–497.

[246] Vargel, C. *Corrosion of Aluminium*; Elsevier: Oxford, **2004**.

[247] Hirschorn, B.; Orazem, M.E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films I. Theory. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, C452–C457.

[248] Hirschorn, B.; Orazem, M.E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films II. Applications. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, C458–C463.

[249] Varma, A.J.; Deshpande, S.V.; Kennedy, J.F. Metal Complexation by Chitosan and Its Derivatives: A Review. *Carbohydrate Polymers*, **2004**, *55*, 77–93.

[250] Lobo-Recio, M.Á.; Lapolli, F.R.; Belli, T.J.; Folzke, C.T.; Tarpani, R.R.Z. Study of the Removal of Residual Aluminum through the Biopolymers Carboxymethylcellulose, Chitin, and Chitosan. *Desalination and Water Treatment*, **2013**, *51*, 1735–1743.

[251] Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A.A. Chitosan–Sodium Alginate Polyion Complexes as Fuel Cell Membranes. *European Polymer Journal*, **2005**, *41*, 1859–1866.

[252] Osman, Z.; Arof, A.K. FTIR Studies of Chitosan Acetate Based Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta*, **2003**, *48*, 993–999.

[253] Liu, L.; Li, Y.; Li, Y.; Fang, Y.-E. Rapid N-Phthaloylation of Chitosan by Microwave Irradiation. *Carbohydrate Polymers*, **2004**, *57*, 97–100.

[254] Smith, B.C. The C=O Bond, Part II: Aldehydes. *Spectroscopy*, *32*, 28–34.

[255] Krimm, S.; Bandekar, J. Vibrational Spectroscopy and Conformation of Peptides, Polypeptides, and Proteins. In *Advances in Protein Chemistry*; Anfinsen, C.B.; Edsall, J.T.; Richards, F.M., Eds.; Academic Press, **1986**; Vol. 38, pp. 181–364.

[256] Smith, B.C. The C=O Bond, Part III: Carboxylic Acids. *Spectroscopy*, **2018**, *33*, 14–20.

[257] Krishnakumar, V.; Balachandran, V.; Chithambarathanu, T. Density Functional Theory Study of the FT-IR Spectra of Phthalimide and N-Bromophthalimide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2005**, *62*, 918–925.

[258] and, D.W.J.; Hudson*, S.M. Review of Vinyl Graft Copolymerization Featuring Recent Advances toward Controlled Radical-Based Reactions and Illustrated with Chitin/Chitosan Trunk Polymers https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr000257f (accessed Aug 6, 2018).

[259] Jayakumar, R.; Prabaharan, M.; Reis, R.L.; Mano, J.F. Graft Copolymerized Chitosan—Present Status and Applications. *Carbohydrate Polymers*, **2005**, *62*, 142–158.

[260] Wuts, P. Protection for Phenols and Catechols. In *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*; Wiley-Blackwell, **2014**; pp. 472–553.

[261] Cai, G.; Jiang, H.; Tu, K.; Wang, L.; Zhu, K. A Facile Route for Regioselective Conjugation of Organo-Soluble Polymers onto Chitosan. *Macromolecular Bioscience*, **2009**, *9*, 256–261.

[262] Zając, A.; Hanuza, J.; Wandas, M.; Dymińska, L. Determination of N-Acetylation Degree in Chitosan Using Raman Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2015**, *134*, 114–120.

[263] de Faria, D.L.A.; Venâncio Silva, S.; de Oliveira, M.T. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.*, **1997**, *28*, 873–878.

[264] Thibeau, R.J.; Brown, C.W.; Heidersbach, R.H. Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron. *Applied Spectroscopy*, **1978**, *32*, 532–535.

Titre : Fonctionnalisation du chitosane : vers un nouveau revêtement biosourcé pour la protection des métaux contre la corrosion

Résumé : Le traitement de la corrosion constitue un enjeu économique, environnemental et de sécurité sanitaire. Plus largement utilisée à l'échelle industrielle, la protection par revêtements consiste à isoler le métal du milieu agressif par une couche adhérente, continue et imperméable. Ils doivent répondre à trois propriétés majeures : 1) être fortement adhérent au substrat métallique, 2) posséder de bonnes propriétés barrière pour limiter la pénétration de l'eau et des espèces agressives et 3) apporter un rôle d'inhibition de la corrosion. Cependant, la protection des surfaces métalliques par les techniques actuelles génère une pollution notable liée à l'usage de chromates. L'utilisation de polymères biosourcés et solubles en milieu aqueux serait un challenge et contribuerait à préserver l'environnement. Les polysaccharides comme le chitosane sont des macromolécules biodégradables et respectueuses de l'environnement possédant des propriétés d'anticorrosion et sont donc des alternatives envisageables. Ces travaux de thèse portent sur le développement de revêtements anticorrosion à base de chitosane. Le chitosane possède deux points faibles pour être utilisé comme revêtement contre la corrosion : 1) une adhésion insuffisante sur la surface des matériaux et 2) un caractère hydrophile. En conséquence, le chitosane a été modifié chimiquement afin d'augmenter son adhésion et ses propriétés barrières. Afin d'améliorer son adhésion sur des substrats métalliques, des groupements de type acide phosphonique ont été ajoutés via la réaction de Kabachnik-Fields sur le chitosane. L'élaboration d'un chitosane possédant des fonctions catéchol a été également discutée. Dans un premier temps, le chitosane modifié a été testé et caractérisé par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en tant qu'inhibiteur de corrosion puis des revêtements à partir de ce même chitosane ont été réalisés et leurs protections contre la corrosion ont été évaluées. Deux approches de mise en forme des revêtements ont été testées : par dip-coating et par la technique Layer-by-Layer (LbL). Différentes voies de fonctionnalisation du chitosane ont également été présenté afin d'augmenter les propriétés barrière du revêtement. La chimie de phthaloylation du chitosane a été décrite puis le greffage de chaînes hydrophobes a été étudié.

Title : Functionalization of chitosan: towards a new bio-based coating for the protection of metals against corrosion

Abstract : Corrosion treatment is an economic, environmental and health safety issue. More widely used on an industrial scale, coating protection consists in isolating the metal from the aggressive medium by an adherent, continuous and impermeable layer. They must have three major properties: 1) be strongly adherent to the metallic substrate, 2) have good barrier properties to limit the penetration of water and aggressive species and 3) provide a role in inhibiting corrosion. However, the protection of metal surfaces by current techniques generates significant pollution due to the use of chromates. The use of bio-based and soluble polymers in aqueous media would be a challenge and would contribute to preserving the environment. Polysaccharides such as chitosan are biodegradable and environmentally friendly macromolecules with anticorrosive properties and are therefore possible alternatives. These theses focus on the development of anticorrosion coatings based on chitosan. Chitosan has two weak points for use as a coating against corrosion: 1) insufficient adhesion on the surface of the materials and 2) hydrophilicity. As a result, chitosan has been chemically modified to increase its adhesion and barrier properties. In order to improve its adhesion on metal substrates, phosphonic acid groups have been added via the Kabachnik-Fields reaction on chitosan. The development of a chitosan with catechol functions was also discussed. Initially, the modified chitosan was tested and characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a corrosion inhibitor and coatings based on the same chitosan were made and their corrosion protection evaluated. Two approaches of coating elaborations were tested: dip-coating and Layer-by-Layer (LbL). Different ways of functionalizing chitosan have also been presented to increase the barrier properties of the coating. Phthaloylation chemistry of chitosan was described and hydrophobic chain grafting was studied.