

Polymères conducteurs et anticorrosion

Une application originale susceptible d'exploitation industrielle

Conducting polymers and anti-corrosion: an original approach, with potential industrial applications

Pierre-Camille Lacaze, Jean-Christophe Lacroix,
Kathleen Chane Ching et Salah Aeiayach

La lutte contre la corrosion est un problème essentiel, parmi beaucoup d'autres, pour les entreprises du secteur automobile. En effet, les pièces en acier utilisées doivent être capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique en ville ou encore le sel de déneigement sur les routes.

Pour atteindre une protection optimale, la solution généralement adoptée est de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application de couches multiples parmi lesquelles une couche dite « de conversion », obtenue par phosphatation puis rinçage chromique. Malheureusement, la forte toxicité des bains de chrome VI a conduit les industriels à chercher des procédés de substitution à ces traitements de conversion. Dans cette perspective, le procédé de dépôt d'un polymère par voie électrochimique est apparu extrêmement attrayant et peut s'insérer facilement dans une ligne de production par électrolyse de tôles électrozinguées, sans grandes modifications des lignes de fabrication.

Forts de notre expérience dans le domaine de l'électrodéposition de films organiques polymères du type oxyde de polyphénylène (PPO), les premiers travaux sur la protection des métaux contre la corrosion ont tout naturellement porté sur l'utilisation de la technique d'électropolymérisation des phénols sur des substrats tels que le fer, le cuivre ou le zinc en milieu hydro-alcoolique, acide ou basique [1]. Cependant, le caractère isolant du PPO a conduit à des films relativement poreux et peu épais (épaisseur inférieure à 1 μm), limitant de ce fait l'efficacité de la protection contre la corrosion.

Une nouvelle étape a été franchie lorsque nous avons envisagé de déposer par électropolymérisation des films de polymères conducteurs sur des métaux oxydables, en utilisant comme molécules monomères le pyrrole, le thiophène ou l'aniline. Parmi celles-ci, le pyrrole présente indéniablement de nombreux avantages pour une application industrielle : non-toxicité, potentiel d'oxydation peu élevé ($\sim 0,7$ V), électropolymérisation réalisable en milieu aqueux avec une très bonne solubilité du monomère dans l'eau ($\sim 0,8$ M) et la possibilité d'utilisation d'une large gamme de pH (entre 4 et 8).

En fait, si dans son principe l'électropolymérisation du pyrrole et l'obtention de films polymères de polypyrrole (PPy) ne présentent aucune difficulté sur des électrodes de métaux nobles comme l'or et le platine, il n'en est plus de même avec des métaux oxydables tels que le fer, le zinc, le cuivre ou l'aluminium. Ces métaux présentent en effet un potentiel d'oxydation (correspondant à la dissolution du métal) très inférieur à celui du pyrrole (déterminant pour la formation du polypyrrole). Par conséquent, il devient thermodynamiquement impossible de déposer le polymère, puisque le métal se dissout bien avant que le potentiel d'oxydation du monomère soit atteint. Aussi, pour remédier à cet empêchement, il est nécessaire d'envisager une modification préalable de la

surface métallique, qui inhibe la dissolution du métal, sans altérer la réaction d'électropolymérisation.

La première application des polymères conducteurs pour la protection des métaux oxydables a été réalisée dans le cadre d'une collaboration PSA Peugeot Citroën à la fin des années 80. Plusieurs brevets ont été déposés décrivant un procédé de déposition du polypyrrole sur le fer ou l'acier en deux étapes, impliquant un prétraitement préalable de la surface métallique, suivi du dépôt de polypyrrole par oxydation électrochimique du pyrrole. L'acier ainsi recouvert par un film de PPy, d'environ 2 μm d'épaisseur, présente des propriétés de protection très bonnes, attestées par le test du brouillard salin, pour lequel les performances du métal recouvert d'un film de polypyrrole sont comparables à celles d'une plaque d'acier phosphatée, résultat qui prouve le bien-fondé du procédé [2a].

Une collaboration nouvelle avec Sollac-Usinor nous a ensuite orientés vers l'étude de la protection du zinc, un cas pratique important, mais beaucoup plus difficile à traiter que celui de l'acier, en raison notamment de son caractère beaucoup plus électropositif, et donc encore plus facilement oxydable. Malgré un cahier des charges extrêmement contraignant, nous avons réussi à mettre au point un procédé original [2b,c], breveté par Sollac-Usinor, qui permet de déposer des films de PPy de façon très rapide et en une seule étape (2 μm en 3-4 s), compatible avec les vitesses de déroulement d'une ligne industrielle de « coil-coating ». Le milieu électrolytique à base de salicylate de sodium permet d'obtenir des films de polypyrrole très adhérents à la surface de zinc et qui, après une cuisson à 180 °C à l'air, présentent un effet barrière très important (figure 1).

Le mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole sur un métal oxydable est évidemment très différent de celui observé sur un métal noble. L'analyse détaillée des phénomènes se produisant à l'interface métal/polymère a montré que la qualité du film de polypyrrole dépendait fortement de la nature d'une couche de passivation de très faible épaisseur, fortement adhérente au métal, qui minimise l'oxydation parasite du métal sans empêcher l'oxydation du monomère ni la formation du polymère correspondant. Par un choix judicieux d'adjuvants dérivés

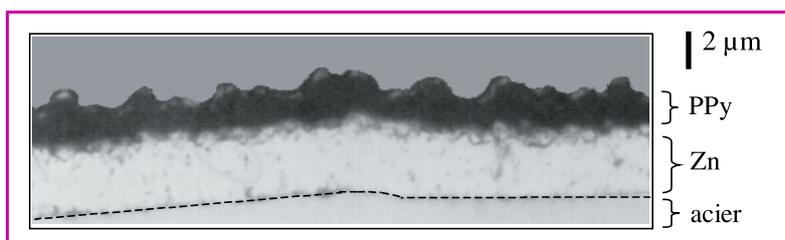


Figure 1 - Coupe micrographique d'un dépôt de PPy/Zn/acier synthétisé en mode galvanostatique à $j = 20 \text{ A/dm}^2$ en 3 s dans un bain aqueux en salicylate de sodium (2 M) et en pyrrole (0,5 M) à pH 5. Vitesse de rotation de l'électrode : 4 000 t/m.

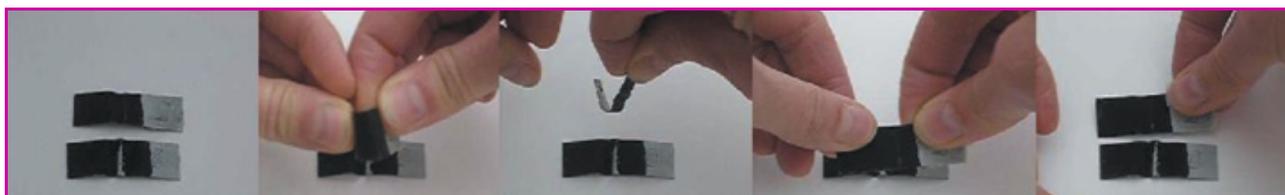


Figure 2 - Exemple de dépôt de polypyrrole parfaitement adhérent sur zinc.

L'éprouvette du bas est une plaque de zinc recouverte de polypyrrole sans traitement spécifique. Après pliage, elle présente une craquelure importante. L'éprouvette du haut est une plaque de zinc recouverte de polypyrrole déposé après un prétraitement avec un promoteur d'adhésion et en présence d'adjuvants qui augmentent la plasticité des films : le dépôt de polypyrrole reste parfaitement adhérent après pliage à 180° de l'éprouvette de zinc.

du pyrrole, ou encore par des modifications structurales de l'électrolyte support, il est possible d'améliorer considérablement la qualité des dépôts électrochimiques de polypyrrole. Ainsi, nous sommes désormais capables de déposer des revêtements de polypyrrole de 2 μm , fortement adhérents et résistant au pliage, grâce à un prétraitement de la surface de zinc par des promoteurs d'adhésion (*figure 2*). Sur le plan pratique, et grâce notamment à un post-traitement thermique, nous parvenons à obtenir avec ces polymères conducteurs une protection vis-à-vis de la corrosion qui est équivalente à celle produite par une couche de zinc sensiblement de même épaisseur.

Références

- [1] Pham M.C., Mourcel P., Lacaze P.-C., Dubois J.-E., valuation des propriétes anti-corrosives des films de poly(oxyde de phnylne) obtenus par lectropolymrisation de phnols sur acier, *Bull. Soc. Chim.*, **1985**, p. 1169.
- [2] a) Ferreira C.A., Aeiach S., Coulaud A., Lacaze P.-C., Appraisal of the polypyrrole cataphoretic paint bilayer system as a protective coating for metals, *J. of Appl. Electrochem.*, **1999**, *29*, p. 259 ; b) Petitjean J., Aeiach S., Lacroix J.-C., Lacaze P.-C., Ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on oxidizable metals in a one-step process, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *478*, p. 92 ; c) Petitjean J., Tanguy J., Lacroix J.-C., Chane-Ching K.I., Aeiach S., Delamar M., Lacaze P.-C., Interpretation of the ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on zinc in a one-step process: the specific role of the salicylate salt investigated

by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, *581*, p. 111.



P.-C. Lacaze



S. Aeiach

Pierre-Camille Lacaze est professeur émérite, **Jean-Christophe Lacroix** est professeur et **Salah Aeiach** est maître de conférences à l'ITODYS (Université Paris 7)¹. **Kathleen Chane Ching** est chargée de recherche au CNRS au Laboratoire de chimie de coordination de Toulouse².



J.-C. Lacroix



K. Chane Ching

- ¹ ITODYS, Université Paris 7, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.
Courriels : lacaze@univ-paris-diderot.fr, lacroix@univ-paris-diderot.fr, aeiach@univ-paris-diderot.fr
- ² Laboratoire de Chimie de coordination, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex.
Courriel : kathleen.chane@icc-toulouse.fr

Découvrez la nouvelle gamme de cartouches pour la flash chromatographie



Merck Chimie S.A.S.
PLS Process Separations
Laurence Cervera
201, rue Carnot
94126 Fontenay-sous-Bois Cedex
Tél : +33 1 43 94 54 48 - Fax : +33 1 43 94 54 81
laurence.cervera@merck.fr

