



HAL
open science

Surfaces superhydrophobes et/ou superoléophobes par électrodéposition de polymères conducteurs

Thierry Darmanin

► **To cite this version:**

Thierry Darmanin. Surfaces superhydrophobes et/ou superoléophobes par électrodéposition de polymères conducteurs. Polymères. Université de Nice Sophia Antipolis, 2013. <tel-03590642>

HAL Id: tel-03590642

<https://hal.science/tel-03590642v1>

Submitted on 28 Feb 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.



HAL Authorization



HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Mention « *Chimie* »

Présentée par

Thierry Darmanin

Maître de Conférences

Surfaces superhydrophobes et/ou superoléophobes par électrodéposition de polymères conducteurs

Soutenue le 19 / 12 / 2013 devant le Jury composé de

| | | |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| H. CRAMAIL | Professeur au LCPO, Université Bordeaux 1 | Rapporteur |
| F. GUITTARD | Professeur au LPMC, Université de Nice-Sophia Antipolis | Examineur |
| P. LUTZ | Directeur de Recherche au CNRS à l'ICS, Université de Strasbourg | Rapporteur |
| P. MALFREYT | Professeur à l'ICCF, Université Blaise Pascal | Examineur |
| V. SENEZ | Directeur de Recherche au CNRS et Professeur à l'ISEN, Université Catholique de Lille | Rapporteur |

SOMMAIRE

pages

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| I – CURRICULUM VITAE | 1 |
| I-1. Etat civil – statut - coordonnées | 1 |
| I-2. Formation | 2 |
| I-3. Déroulement de carrière et mobilité géographique et thématique | 3 |
| I-4. Activités en matière d’enseignement | 5 |
| I-5. Activités en matière d’administration et autres responsabilités collectives | 7 |
| I-6. Encadrement doctoral et scientifique | 9 |
| II – BILAN SCIENTIFIQUE | 11 |
| II-1. Liste des publications | 11 |
| II-2. Liste des communications orales | 15 |
| II-3. Liste des communications par poster | 17 |
| III – TRAVAIL DE RECHERCHE REALISE | 19 |
| III-1. Rappels de précédents résultats obtenus au cours de ma thèse | 22 |
| III-2. Travaux réalisés en qualité de post-doctorant à Ispra (Italie) | 26 |
| III-2.1. Synthèse et caractérisation de nanoprismes d’argent | 27 |
| III-2.2. Elaboration de bio-capteurs dérivés de la biotine | 29 |
| III-3. Travaux réalisés en qualité de Maître de Conférences | 32 |
| III-3.1. Synthèse des monomères | 33 |
| III-3.1.1. Synthèse de dérivés du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) et analogues | 33 |
| III-3.2.2. Synthèse de dérivés du 3,4-éthylènedioxypyrrole (EDOP) et analogues | 34 |
| III-3.2. Dérivés de l’EDOT | 37 |
| III-3.2.1. Elaboration de surfaces superhydrophobes avec des dérivés hydrocarbonés | 37 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| III-3.2.2. Influence de la nature et de la longueur de la chaîne hydrophobe | 40 |
| III-3.2.3. Influence de la nature des hétéroatomes en position 3,4 | 43 |
| III-3.2.4. Influence de la nature du connecteur : élaboration de surfaces superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées | 44 |
| III-3.3. Dérivés de l'EDOP | 46 |
| III-3.3.1. Influence de la nature des hétéroatomes en position 3,4 | 46 |
| III-3.3.2. Influence de la présence de deux chaînes fluorées | 47 |
| III-3.3.3. Influence de la longueur de l'espaceur alkyl: élaboration de surfaces superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées | 49 |
| III-3.3.4. Influence de la nature du connecteur | 50 |
| IV – PROJETS DE RECHERCHE | 54 |
| IV-1. Projets à court terme (2013-2015) | 54 |
| IV-2. Projets à moyen terme (2014-2018) | 57 |
| IV-3. Projets à long terme (2015-2020) | 60 |
| Références | 63 |
| Exemplaire papier de Publications | 63 |

I – CURRICULUM VITAE

I-1. Etat civil – statut - coordonnées

Thierry DARMANIN

- Adresse : résidence le France
162 b rue de France
06000 Nice – France
- Maître de Conférences (HDR) à l'Université de Nice-Sophia Antipolis
depuis septembre 2009
- Date de naissance : 15 Mars 1981 Nationalité : française
Status : célibataire
- Coordonnées :
Université de Nice – Sophia Antipolis,
Laboratoire Physique de la Matière Condensée
Parc Valrose
06108 Nice cedex 2
☎ : 04 92 07 61 12
e-mail : darmanin@unice.fr

I-2. Formation

Médaille Jean Rist

- Depuis Sept. 2009 -**Maître de Conférences** en chimie (section 32)
Université de Nice-Sophia Antipolis, France.
Valorisation : 35 publications + 1 brevet
- 2009 -**Post-Doctorat** en chimie des matériaux
European Commission, Institute for Health and Consumer Protection, Ispra, Italie.
Valorisation : 2 publications
- 2007-2008 -**Doctorat en chimie**
Université de Nice-Sophia Antipolis, France.
Financé 3 ans par :
• une bourse du « **Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche** »
• une allocation en tant que **Moniteur** de l'enseignement supérieur (64 h équ. TD/an)
Mention **Très Honorable**
Valorisation : 7 publications
- 2006 -Master 2 Recherche, Chimie moléculaire,
Université de Nice-Sophia Antipolis, France (**2^{ème} de promo**).
- 2004 -Master 2 Professionnel, Matériaux et Milieux Marins et Extrêmes,
Université du Sud-Toulon-Var, France (**2^{ème} de promo**).
- 2003 -Master 1 de chimie, chimie organique et inorganique, polymères et matériaux composites
Université de Nice-Sophia Antipolis, France (**2^{ème} de promo**).
- 2002 -Licence de chimie : chimie générale, organique et inorganique
Université de Nice-Sophia Antipolis, France (**1^{er} de promo**)

I-3. Déroulement de carrière et mobilité géographique et thématique

- 2012 (jan.) – maintenant

Intégration au Laboratoire Physique de la Matière Condensée dans la but de se rapprocher de la physique des matériaux (étude de jets de gouttes sur surfaces superhydrophobes, étude de propriétés antigel...)



- 2009 (oct.) – 2011 (déc.), Maître de Conférences au laboratoire Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques : élaboration de surfaces superhydrophobes avec des dérivés hydrocarbonés et élaboration de surfaces superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées.



- Post-doctorat à Ispra (Italie), Joint Research Centre, European Commission, Institute for Health and Consumer Protection (IHCP), Italie. Directeur du laboratoire (Dr. François Rossi).

Development Design, synthesis and physico-chemical characterization of nanoparticles (metals, ceramics and polymers) for the study of their biotoxicity.



- 2006 (oct.) – 2008 (déc.), Thèse soutenue à Nice le **03 décembre 2008**, Laboratoire de Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques, Université de Nice-Sophia Antipolis, France : "Structuration de surface par voie électrochimique : préparation et applications" pour l'élaboration de surfaces superhydrophobes et superoléophobes par polymérisation électrochimique. **Mention très honorable.**

Directeur du groupe de recherche et Directeur de la thèse : Prof. Frédéric Guittard.



Jury de thèse :

Président du Jury :

- Professeur Serge Géribaldi : Laboratoire Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques (CMOM), Université de Nice-Sophia Antipolis (UNSA), France

Rapporteurs :

- Professeur Julian Eastoe : School of Chemistry, University of Bristol, Royaume-Uni
- Directeur de Recherche au CNRS Henri Groult : Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C), Université Paris VI. CNRS UMR 7612, France

Examineurs :

- Professeur Frédéric Guittard : Laboratoire Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques (CMOM), Université de Nice-Sophia Antipolis (UNSA), France
- Professeur Damien Grenier : ENS Cachan, Campus de Ker Lann, France
- Docteur François Rossi : Action Leader Nanobiotechnology, Institute for Health and Consumer Protection (IHCP), Ispra, Italie

- 2006 (sept.-oct.), Projet de recherche pour l'analyse de surface de matériaux biomédicaux pour Integra Neurosciences.



- 2006 (juil.-août.), Application de recherche pour l'industrie automobile pour le groupe Mécaplast.



- 2006 (juin) – 2006 (juil.), Projet de recherche pour la modification de surface de matériaux avancés pour une application aéronautique pour Thales Alenia Space.



- 2005 (oct.) – 2006 (juin), Laboratoire de Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques, Université de Nice-Sophia Antipolis, France.



"Synthèse et propriétés de surface de polymères conducteurs semifluorés" récompensé par le **prix Master 2006** remis par la SF2M sud-est.

- 2004 (sept.-déc.), Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés (CARMA), Sophia Antipolis, France. "Recherche et test de nouveaux matériaux électriquement conducteurs dans une application électronique de carte à puce sans contact".



- 2003 (sept.) – 2004 (juil.), Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés (CARMA), Sophia Antipolis, France. "Optimisation d'un procédé industriel de conduction électrique entre deux matériaux pour des produits microélectroniques".



I-4. Activités en matière d'enseignement

J'ai effectué au cours de ma carrière 9 années d'enseignement dont 3 années en tant que moniteur et 6 années en tant que Maître de Conférences. Mes enseignements sont répartis de la manière suivante :

Master 2 Professionnel

- Cours M2 Pro Matériaux Qualité Management (MQM) : 6 heures / an depuis 2011
Collage de matériaux : exemple d'adhésion dans la nature, la mouillabilité de surface, généralités sur le collage, la diversité des colles et adhésifs, les traitements de surface, propriétés des joints de colle formés.
- TD M2 Pro Matériaux Qualité Management (MQM) : 10 heures / an depuis 2011
Formulation « assemblage par collage », formulation « mousses polyuréthanes », mesure de dureté
- TP M2 Pro Matériaux Qualité Management (MQM) : 10 heures / an depuis 2006
Collage, mesure de dureté, formulation de polyuréthanes, formulation de résine époxyde, matériaux composites, formulation de gels.
- TP M2 Pro Formulation Qualité (Foqual) : 12 heures / an de 2006 à 2013
Formulation de crèmes, shampoings, gels, émulsions et microémulsions, stick lèvres, dentifrices.

Licence Professionnelle

- Cours/TD L3 Pro Bâtiment à Hautes Performances Energétiques (BHPE) : 34 heures / an depuis 2009
Transferts thermiques appliqués aux bâtiments : conduction, convection, rayonnement, transferts couplés, échangeurs thermiques.
- TD L3 Pro Bâtiment à Hautes Performances Energétiques (BHPE) : 34 heures / an depuis 2009
Concept enveloppe BHPE.

Licence

- S4 L2 SM - Matériaux (Propriétés du solide): 16 heures / an depuis 2013
- S3 L2 SM - Chimie Inorganique: 10 heures / an depuis 2015
- S1 L1 SM TD Approfondissement en chimie organique: 13 heures / an depuis 2011
- S3 L2 SM TD Chimie inorganique (cristallochimie): 20 heures / an depuis 2011
- S6 L3 C5 TP Chimie inorganique : 45,5 heures
Etude des acides oxygénés du phosphore, incorporation de borates dans les polymères polyhydroxylés, préparation et purification de CdI_2 , synthèse de l'hexakis(4-nitrophénoxy)cyclotriphosphazène, préparation de nonaméthylcyclotrilazane

- S4 L2 SM TP Chim. systé. inorganique : 26 heures

Dosage du cuivre et du zinc dans un laiton, synthèse du fluoroborate d'ammonium : test de pureté par la méthode de Kjeldahl, synthèse et pouvoir oxydant du perborate de sodium, dosage d'un mélange d'iodures et de chlorures.

- S4 L2 SM TP Chimie organique : 52 heures

La chromatographie en phase gazeuse, réduction du camphre par le borohydrure de sodium, synthèse de la dibenzalacétone, synthèse du triphénylméthanol.

- S4 L2 SV2 TP Chimie au quotidien orga : 20 heures / an de 2006 à 2011

Synthèse d'un ester odorant, synthèse de la lidocaïne, encapsulation d'un colorant.

- TP S3 L2 SM – Chimie Générale : 13,5 heures / an de 2006 à 2009 puis 37 heures / an après

Titrages, dosages, cinétique, complexation.

- TP S5 L3 C1 – Cinétique, Thermodynamique, Electrochimie : 18 heures / an de 2010 à 2012

Cinétique, volumes molaires partiels, loi d'ohm, tension de vapeur, titrages potentiométriques et ampérométriques, voltampérométrie.

I-5. Activités en matière d'administration et autres responsabilités collectives

Responsabilités administratives

- Directeur des études du Master 2 Professionnel Matériaux Management Qualité (MQM) depuis septembre 2014.
- Responsable de l'ensemble des commandes de l'Equipe de Recherche : produits chimiques, gaz, consommables
- Responsable des produits chimiques : rangement et tri des produits chimiques en réserve, création d'une liste des produits chimiques et normalisation des réserves (produits CMR, ...)
- Responsable de la gestion des déchets chimiques (chlorés, non chlorés, phases aqueuses acides, basiques, déchets solides...)
- Responsable des équipements scientifiques : goniomètre, GC, IR, imageur IR, profilomètre, tensiomètre, potentiostat et systèmes électrochimiques.
- Participation à la fête de la Science
- Participation au premier Carrefour des Métiers Post-Bac (pôle universitaire de Saint-Jean d'Angely) : tenu d'un stand pour valoriser les études universitaires auprès des lycéens et collégiens
- Membre du bureau des étudiants du département de chimie
- Participation à l'organisation du forum docteurs-entreprises Déclic 2008 dans le cadre du Projet Pluridisciplinaire : rencontre entre docteurs et entreprises afin de valoriser le statut de docteur auprès des industriels

Responsabilités scientifiques

- Organisation de conférences internationales :

Participation très active à l'organisation de la conférence internationale « Nature Inspires, Chemistry Engineers » International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, octobre 2012 à Nice: responsable de la partie financière, co-responsable de la gestion des correspondances scientifiques, co-responsable du programme scientifique.

- Coordinateur de la filière III du réseau français du fluor (GIS / CNRS): polymères et tensioactifs, physico-chimie et modélisation, traitement de surface (<http://www.reseau-fluor.fr/index.php/en/angreseau/angmembres/userslist/%20Tous%20les%20membres?limit=10&start=30>)

- Co-responsabilité de contrats de recherches publiques (ANR) :

ANR Chimie Durable - Industries - Innovation (CD2I) projet SANBACT en partenariat avec l'INRA, faculté des Sciences d'Orsay, Université du Maine, Centre de Transfert de Technologie du Mans, ISHA et Eudica: Conception of new surfaces with antibacterial properties by a multidisciplinary and a multiscale approach.

- Reviewer pour différents journaux scientifiques:

Langmuir

Applied Surface Science

Journal of Applied Polymer Science

Journal of Molecular Liquids

Journal of the Royal Society Interface

Surface and Coatings Technology

Synthetic Metals

I-6. Encadrement doctoral et scientifique

Responsable de doctorants

1) Hervé Bellanger : du 01/11/2009 au 30/10/2012

Synthesis and characterization of monomers and polymers to elaborate superoleophobic surfaces

Valorisation:

→ **6 publications acceptées** (*Langmuir, J. Mater. Chem. A, Colloids Surf., A, 3 RSC Adv.*)

→ **1 revue acceptées** (*Chem. Rev.*)

2) Mélanie Wolfs (co-directeur) : du 01/11/2010 au 30/10/2013

Elaboration et caractérisation de surfaces superhydrophobes : alternatives aux composés hautement fluorés

Valorisation:

→ **5 publications acceptées** (*Macromolecules, Soft Matter, Eur. Polym. J., RSC Adv., Surf. Coat. Technol.*)

→ **1 revue acceptée** (*Polym. Rev.*)

→ **1 chapitre de livre accepté définitivement et édité par John Wiley & Sons dans Encyclopedia of Polymer Science and Technology**

→ **1 brevet déposé**

3) Jeanne Tarrade : du 01/11/2010 au 30/10/2013

Conception de nouvelles surfaces à propriétés anti-bactériennes par une approche multidisciplinaire et multiéchelle

Valorisation:

→ **2 publications acceptées** (*RSC Adv., Appl. Surf. Sci.*)

→ **1 brevet déposé**

4) Sabri Taleb (co-directeur) : du 01/11/2012 au 30/10/2015

Surfaces superhydrophobes réversibles

Valorisation:

→ **2 publications acceptées** (*ACS Appl. Mater. Interfaces, RSC Adv.*)

5) Janwa El-Maiss : du 01/11/2012 au 30/10/2015

New low surface energy materials

Valorisation:

→ **4 publications acceptées** (*J. Colloid Interface Sci., Macromol. Mater. Eng., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., J. Mater. Sci.*)

Responsable de post-doctorant

-Elena Celia :

Valorisation:

→ **1 revue acceptée** (*J. Colloid Interface Sci.*)

→ **1 brevet déposé**

Responsable de stagiaire de M2

-Claudio Mortier : du 01/09/2013 au 30/07/2014

Elaboration de surfaces superhydrophobes par électrodéposition: Etude du ProDOT

Valorisation:

→ **5 publications acceptées** (*Adv. Mater. Interfaces, Adv. Eng. Mater., ChemPlusChem, RSC Adv., Polym. Adv. Technol.*)

-Océane Dunand : du 01/09/2012 au 30/07/2013

Dérivés du 3,4-éthylènedioxysélénophène pour l'élaboration de surfaces superhydrophobes par électrodéposition de polymères conducteurs

Valorisation:

→ **1 publication acceptée** (*ChemPhysChem*)

-Arnaud Zenerino : du 01/09/2009 au 30/07/2010

Lyophobic surfaces by electrochemical polymerization

Valorisation:

→ **1 publication acceptée** (*Langmuir*)

Responsable de stagiaire de M1

-Pierre Conte : du 01/05/2012 au 30/07/2012

Synthèse de nouveaux monomères pour l'élaboration de surfaces superhydrophobes par électrodéposition de polymères conducteurs

Valorisation:

→ **1 publication acceptée** (*React. Funct. Polym.*)

-Maia Lamy : du 01/05/2014 au 30/07/2014

Elaboration de surfaces superhydrophobes innovantes

Valorisation:

→ 1 publication soumise dans *Colloid Polym. Sci.*

-Vaninà Benedittini : du 01/02/2008 au 30/06/2008

Surfaces hydrophobes et superhydrophobes

II.1. Liste des publications à comité de lecture

42 publications dans des revues internationales avec comité de lecture dont 35 publications issues des travaux après la thèse. Les publications ACL1 à ACL7 sont la valorisation de la thèse. 1 brevet a également été déposé (Tarrade, J.; Celia, E.; Wolfs, M.; **Darmanin, T.**; Guittard, F.; Matériau superoléophobe et/ou superhydrophobe, son procédé de préparation et ses applications; brevet français déposé par la SATT – Sud Est et accepté par l'INPI le 23/05/2013). Une couverture de *J. Colloid Interface Sci.* a également été réalisée ([http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797\(13\)00428-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797(13)00428-1)) ainsi qu'une couverture dans *Macromol. Chem. Phys.* (<http://dx.doi.org/10.1002/macp.201370063>) L'article ACL7 a été souligné dans « Nature Chemistry » (DOI: 10.1038/nchem.277).

| N° | Détails de l'article | Facteur d'impact |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| ACL45 | Tarrade, J.; Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F.; Debarnot, D.; Poncin-Epaillard, F. Texturation and superhydrophobicity of polyethylene terephthalate thanks to plasma technology, <i>Appl. Surf. Sci.</i> , 2013 , DOI: . | 2.10 |
| ACL44 | Taleb, S.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Superhydrophobic conducting polymers with switchable water and oil repellency by voltage and ion exchange, <i>RSC Adv.</i> , 2013 , DOI: 10.1039/c3ra44960b. | 2.56 |
| ACL43 | Drame, A.; Taffin de Givenchy, E.; Dieng, S. Y.; Amigoni, S.; Oumar, M.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; One F-Octyl versus Two F-Butyl Chains in Surfactant Aggregation Behavior, <i>Langmuir</i> , 2013 , DOI:. | 4.19 |
| ACL42 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Wettability of conducting polymers: From superhydrophilicity to superoleophobicity, <i>Prog. Polym. Sci.</i> , 2013 , DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.10.003. | 26.38 |
| ACL41 | Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F.; Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes, <i>Adv. Mater.</i> , 2013 , 25, 1378–1394. | 13.88 |
| ACL40 | Wolfs, M.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Superhydrophobic fibrous polymers, <i>Polym. Rev.</i> , 2013 , 53, 460–505. | 6.28 |
| ACL39 | Darmanin, T. ; Tarrade, J.; Celia, E.; Belanger, H.; Guittard, F.; Superoleophobic meshes with relatively low hysteresis and sliding angles by electropolymerization: importance of the polymer growth control, <i>ChemPlusChem</i> , 2013 , acceptée. | FI en cours |
| ACL38 | Conte, P.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Spider-web-like fiber toward highly oleophobic fluorinated materials with low bioaccumulative potential, <i>React. Funct. Polym.</i> , 2014 , 74, 46–51. | 2.51 |
| ACL37 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Superoleophobic polymers with metal ion affinity toward materials with both oleophobic and hydrophilic properties, <i>J. Colloid Interface Sci.</i> , 2013 , 408, 101–106. | 3.07 |

| | | |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ACL36 | Dunand, O.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Superhydrophobic conducting polymers based on hydrocarbon poly(3,4-ethylenedioxysephenone), <i>ChemPhysChem</i> , 2013 , 14, 2947–2953. | 3.41 |
| ACL35 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; pH- and voltage-switchable superhydrophobic surfaces by electro-copolymerization of EDOT derivatives containing carboxylic acids and long alkyl chains, <i>ChemPhysChem</i> , 2013 , 14, 2529–2533. | 3.41 |

| N° | Détails de l'article | Impact factor |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| ACL34 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Highly oleophobic properties of PEDOP polymers with short perfluorobutyl chains separated by long alkyl spacers and amido connectors, <i>Macromol. Chem. Phys.</i> , 2013 , 214, 2036–2042. | 2.43 |
| ACL33 | Padoan, G.; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Behavior of wormlike micellar solutions formed without any additives from semi-fluorinated quaternary ammonium salts, <i>Soft Matter</i> , 2013 , 9, 8992–8999. | 4.39 |
| ACL32 | Wolfs, M.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Superhydrophobic surfaces from 3,4-propylenedioxythiophene (ProDOT) derivatives, <i>Eur. Polym. J.</i> , 2013 , 49, 2267–2274. | 2.74 |
| ACL31 | Wolfs, M.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; “Superhydrophobic polymers” in <i>Encyclopedia of Polymer Science and Technology</i> , 2013 , John Wiley & Sons, Inc, DOI: 10.1002/0471440264.pst594 (Book Chapter). | |
| ACL30 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Superoleophobic surfaces with short fluorinated chains?, <i>Soft Matter</i> , 2013 , 9, 5982–5990. | 4.39 |
| ACL29 | Tarrade, J.; Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F.; Super liquid-repellent properties of electrodeposited hydrocarbon and fluorocarbon copolymers, <i>RSC Adv.</i> , 2013 , 3, 10848–10853. | 2.56 |
| ACL28 | Celia, E.; Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F.; Recent advances in designing superhydrophobic surfaces, <i>J. Colloid Interface Sci.</i> , 2013 , 402, 1–18. (Feature Article). | 3.07 |
| ACL27 | Bellanger, H.; Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F.; Robustness tests on superoleophobic PEDOP films, <i>Colloids Surf., A</i> , 2013 , 433, 47–54. | 2.13 |
| ACL26 | Bellanger, H.; Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F.; Influence of long alkyl spacers in the elaboration of superoleophobic surfaces with short fluorinated chains, <i>RSC Adv.</i> , 2013 , 3, 5556–5562. | 2.56 |
| ACL25 | Bellanger, H.; Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F.; Influence of the intrinsic oleophobicity and the surface structuration on the superoleophobic properties of PEDOP films bearing two fluorinated tails, <i>J. Mater. Chem. A</i> , 2013 , 1, 2896–2903. | 5.90 |
| ACL24 | Sonnati, M. O.; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E. P.; Darmanin, T. ; Choulet, O.; Guittard, F.; Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications, <i>Green Chem.</i> , 2013 , 15, 283–306. | 6.32 |
| ACL23 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Highly hydrophobic films with various adhesion by electrodeposition of poly(3,4-bis(alkoxy)thiophene)s, <i>Soft Matter</i> , 2013 , 9, 1500–1505. | 4.39 |
| ACL22 | Wolfs, M.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Analogy of morphology in electrodeposited hydrocarbon and fluorocarbon polymers, <i>RSC Adv.</i> , 2013 , 3, 647–652. | 2.56 |

| N° | Détails de l'article | Impact factor |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| ACL21 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Influence of intrinsic hydrophobicity and surface structuration, <i>Surf. Innovations</i> , 2013 , 1, 98–104. | FI en cours |
| ACL20 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Tunable surface nanoporosity by electropolymerization of N-alkyl-3,4-ethylenedioxyppyroles with different alkyl chain lengths, <i>Macromol. Chem. Phys.</i> , 2012 , 213, 2492–2497. | 2.43 |
| ACL19 | Bellanger, H.; Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F.; Superhydrophobic hollow spheres by electrodeposition of fluorinated poly(3,4-ethylenedithiopyrrole), <i>RSC Adv.</i> , 2012 , 2, 10899–10906. | 2.56 |
| ACL18 | Wolfs, M.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Superhydrophobic nanofibers arrays and flower-like structures of electrodeposited conducting polymers, <i>Soft Matter</i> , 2012 , 8, 9110–9114. | 4.39 |
| ACL17 | Bellanger, H.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Surface structuration (micro –and/or nano) governed by the fluorinated tail lengths towards superoleophobic surfaces, <i>Langmuir</i> , 2012 , 28, 186–192. | 4.19 |
| ACL16 | Darmanin, T. ; Nativo, P.; Gilliland, D.; Ceccone, G.; Pascual, C.; De Berardis, B.; Guittard, F.; Rossi, F., Microwave-assisted synthesis of silver nanoprisms/nanoplates using a “modified polyol process”, <i>Colloids Surf., A</i> , 2012 , 395, 145–151. | 2.13 |
| ACL15 | Darmanin, T. ; Bellanger, H.; Guittard, F.; Lisboa, P.; Zurn, M.; Colpo, P.; Gilliland, D.; Rossi, F.; Structured biotinylated poly(3,4-ethylenedioxyppyrole) electrodes for biochemical applications, <i>RSC Adv.</i> , 2012 , 2, 1033–1039. | 2.56 |
| ACL14 | Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, Amigoni, S. Guittard, F.; Synthesis, characterization and surface wettability of polythiophene derivatives containing semi-fluorinated liquid-crystalline segment, <i>J. Fluorine Chem.</i> , 2012 , 134, 85–89. | 2.03 |
| ACL13 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Superhydrophobic fiber mats by electrodeposition of fluorinated poly(3,4-ethyleneoxythiathiophene), <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2011 , 133, 15627–15634. | 9.91 |
| ACL12 | Wolfs, M.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Versatile superhydrophobic surfaces from a bioinspired approach, <i>Macromolecules</i> , 2011 , 44, 9286–9294. | 5.17 |
| ACL11 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E.; Noblin, X.; Kofman, R.; Celestini, F.; Superoleophobic behavior of fluorinated conductive polymer films combining electropolymerization and lithography, <i>Soft Matter</i> , 2011 , 7, 1053–1057. | 4.39 |
| ACL10 | Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F.; Superhydrophobic surfaces of electrodeposited polypyrroles bearing fluorinated liquid crystalline segments, <i>Macromolecules</i> , 2010 , 43, 9365–9370. | 5.17 |
| ACL9 | Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S., Guittard, F.; Hydrocarbon versus fluorocarbon in the electrodeposition of superhydrophobic polymer films, <i>Langmuir</i> , 2010 , 26, 17596–17602. | 4.19 |

| N° | Détails de l'article | Impact factor |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| ACL8 | Zenerino, A.; Darmanin, T. ; Guittard, F.; Connector ability to design superhydrophobic and oleophobic surfaces from conductive polymers, <i>Langmuir</i> , 2010 , 26, 13545–13549. | 4.19 |
| ACL7 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Molecular design of conductive polymers to modulate superoleophobic properties, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2009 , 131, 7928–7933. | 9.91 |
| ACL6 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; One methylene unit to control super oil-repellency properties of conducting polymers, <i>Chem. Commun.</i> , 2009 , 16, 2210–2211. | 6.17 |
| ACL5 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Super oil-repellent surfaces from conductive polymers, <i>J. Mater. Chem.</i> , 2009 , 19, 7130–7136. | 5.90 |
| ACL4 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Fluorophobic effect for building up the surface morphology of electrodeposited substituted conductive polymers, <i>Langmuir</i> , 2009 , 25, 5463–5466. | 4.19 |
| ACL3 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; One-pot method for build-up nanoporous super oil-repellent films, <i>J. Colloid Interface Sci.</i> , 2009 , 335, 146–149. | 3.07 |
| ACL2 | Darmanin, T. ; Nicolas, M.; Guittard, F.; Synthesis and properties of perfluorinated conjugated polymers based on polyethylenedioxythiophene, polypyrrole, and polyfluorene. Toward surfaces with special wettabilities, <i>Langmuir</i> , 2008 , 24, 9739–9746. | 4.19 |
| ACL1 | Darmanin, T. ; Nicolas, M.; Guittard, F.; Electrodeposited polymer films with both superhydrophobicity and superoleophilicity, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 2008 , 10, 4322–4326. | 3.57 |

II.2. Liste des communications orales

Je ne présente ici que la liste des communications orales que j'ai présenté personnellement soit 12.

| N° | Détails de la communication orale | Pays |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| CO12 | Darmanin, T. ; Guittard, F. « Key elements in the elaboration of superoleophobic conducting polymers using short fluorinated chains (C ₄ F ₉) » – <i>12th Polymers for Advanced Technologies conference 2013 – Oct. 2013, Berlin.</i> | Allemagne |
| CO11 | Darmanin, T. ; Guittard, F. « Elaboration of superoleophobic micro/nanostructured conducting polymers with short fluorinated chains (C ₄ F ₉) » – <i>International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials – Aug. 2013, Quebec city.</i> | Canada |
| CO10 (INV) | Darmanin, T. ; Guittard, F. « Préparation de surfaces superhydrophobes » – <i>Biofouling & Antifouling; 7^{ème} Journées Scientifiques, la Recherche à l'Université – Avr. 2013, Toulon.</i> (Sur Invitation). | France |
| CO9 | Darmanin, T. ; Guittard, F. « Recent advances in the elaboration of superhydrophobic/superoleophobic surfaces by electrodeposition of fluorinated conductive polymers » – <i>21st Winter Fluorine Conference (a division of the ACS) – Jan. 2013, Tampa.</i> | USA |
| CO8 | Darmanin, T. ; « Superhydrophobic/superoleophobic surfaces based on conducting polymers » – <i>Nature Inspires Chemistry Engineers: International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials – Oct. 2012, Nice.</i> | France |
| CO7 | Darmanin, T. ; Guittard, F. « Superhydrophobic/superoleophobic surfaces by electrodeposition of fluorinated conductive polymers: an overview of recent advances » – <i>20th International Symposium on Fluorine Chemistry – Jui. 2012, Kyoto.</i> | Japon |
| CO6 | Darmanin, T. ; « Synthesis and characterization of silver nanoparticles » – <i>Institut for Health and Consumer Protection – Fev. 2010, Ispra.</i> | Italie |
| CO5 | Darmanin, T. ; « Surfaces superhydrophobes et superoléophobes » – <i>Journée Jeunes Chercheurs Azuréens en Sciences des Matériaux – Nov. 2009, Sophia Antipolis.</i> | France |
| CO4 | Darmanin, T. ; « Surfaces superhydrophobes pour la construction de matériaux avancés » – <i>Institut de Chimie de Nice, Nov. 2008, Nice.</i> | France |
| CO3 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Géribaldi, S. « Surfaces superhydrophobes : préparations et applications » – <i>Rencontres Matériaux Innovations et Eco-Conception (MIEC) – Oct. 2008, La Seyne-sur-mer, France.</i> | France |
| CO2 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Taffin de Givenchy, E.; Géribaldi, S. « Superamphiphobic films of perfluoralkylated poly(3,4-ethylenedioxy pyrrole) » – <i>Journée de l'Ecole doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées – Mai 2008, Nice.</i> | France |
| CO1 | Darmanin, T. ; Guittard, F.; Taffin de Givenchy, E.; Géribaldi, S. « Synthesis and surface properties of fluorinated conductive polymers for super hydrophobic coatings », – <i>ITFPC 2007 –</i> | France |

| | | |
|--|--------------------------------------------------------------------------------------|--|
| | <i>Innovations on Thin Films Processing and Characterisation – Nov. 2007, Nancy.</i> | |
|--|--------------------------------------------------------------------------------------|--|

II.3. Liste des communications par poster

Je ne présente ici les posters dans les conférences où j'étais présent soit 16 communications au total.

| N° | Détails de la communication orale | Pays |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| CP16 | Wolfs, M.; Dunand, O.; Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F. « Superhydrophobic conducting polymers from a bioinspired approach » – <i>12th Polymers for Advanced Technologies conference 2013 – Oct. 2013, Berlin.</i> | Allemagne |
| CP15 | Tarrade, J.; Celia, E.; Taleb, S.; Darmanin, T. ; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F. « New anti-bioadhesive surfaces » – <i>12th Polymers for Advanced Technologies conference 2013 – Oct. 2013, Berlin.</i> | Allemagne |
| CP14 | Wolfs, M.; Dunand, O.; Darmanin, T. ; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F. « Superhydrophobic hydrocarbon conducting polymeric surfaces as an alternative to fluorine » – <i>International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials – Aug. 2013, Quebec city.</i> | Canada |
| CP13 | Tarrade, J.; Celia, E.; Taleb, S.; Darmanin, T. ; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F. « New anti-bioadhesive surfaces with nano-roughness » – <i>International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials – Aug. 2013, Quebec city.</i> | Canada |
| CP12 | Bellanger, H.; Darmanin, T. ; Guittard, F. « Monomer design and electrodeposition methods for superoleophobic conducting polymer coatings » – <i>20th International Symposium on Fluorine Chemistry – Jui. 2012, Kyoto.</i> | Japon |
| CP11 | Wolfs, M.; Darmanin, T. ; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F. « Hydrocarbon superhydrophobic surfaces: an alternative to fluorine ? » – <i>20th International Symposium on Fluorine Chemistry – Jui. 2012, Kyoto.</i> | Japon |
| CP10 | Wolfs, M.; Darmanin, T. ; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E.; Guittard, F. « Surfaces superhydrophobes par structuration de surface à une échelle micro et nanométrique: utilisation d'une approche bioinspirée » – <i>C'Nano-PACA – Mai 2012, Porquerolles.</i> | France |
| CP9 | Zenerino, A.; Darmanin, T. ; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E.; Josse, D.; Guittard, F. « New hybrid organic/inorganic pH responsive polymeric network for skin protection » – <i>IISFC, Indian International Symposium on Fluorine Chemistry – Fev. 2012, New Delhi.</i> | Inde |
| CP8 | Padoan, G.; Darmanin, T. ; Zaggia, A.; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Conte, L.; Guittard, F. « SARs of partially fluorinated quaternary ammonium salts » – <i>IISFC, Indian International Symposium on Fluorine Chemistry – Fev. 2012, New Delhi.</i> | Inde |
| CP7 | Zenerino, A.; Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F. « Morphologies de surfaces de polymères électrodéposés » – <i>SFC PACA – Avr. 2009, Marseille.</i> | France |
| CP6 | Darmanin, T. ; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F. « Nanoporous functionalized superamphiphobic surfaces from | France |

| | | |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| | electrochemical polymerization » – <i>Hybrid Materials – Mars 2009, Tours.</i> | |
| CP5 | <u>Darmanin, T.</u> ; Guittard, F. « Superhydrophobic surfaces and superoleophobic surfaces by electrochemical polymerization » – <i>Zing conferences : polymer chemistry – Fev. 2009, Cancun.</i> | Mexique |
| CP4 | <u>Darmanin, T.</u> ; Guittard, F. « Superhydrophobic polymer films from liquid-crystalline monomers » – <i>Zing conferences : polymer chemistry – Fev. 2009, Cancun.</i> | Mexique |
| CP3 | <u>Darmanin, T.</u> ; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F. « Electropolymerisation of cationic surfactants for active or bioactive surfaces » – <i>Zing conferences : polymer chemistry – Fev. 2009, Cancun.</i> | Mexique |
| CP2 | <u>Darmanin, T.</u> ; Guittard, F.; Géribaldi, S. « Surfaces superhydrophobes » – <i>Rencontres Matériaux Innovations et Eco-Conception (MIEC) – Oct. 2008, La Seyne-sur-mer.</i> | France |
| CP1 | <u>Darmanin, T.</u> ; Guittard, F.; Géribaldi, S. « Fonctionnalisation des surfaces et application en anti-bioadhésion » – <i>Matériaux 2006 (2 me conférence interdisciplinaire sur les matériaux) – Nov. 2006, Dijon.</i> | France |

III – TRAVAIL DE RECHERCHE REALISE

(Remarque : les références notées « ACL » sont issues de la liste des publications du bilan scientifique)

Le but principal de mes travaux de recherche concerne l'élaboration de surfaces superoléophobes et/ou superhydrophobes en utilisant une technique particulière qui est l'électrodéposition de polymères conducteurs. La superhydrophobie est caractérisée par la non adhésion de l'eau sur une surface, mesurée par un angle de contact à l'eau supérieur à 150° .¹⁻⁵ De telles propriétés peuvent être obtenues en combinant une structuration de surface (micro-et/ou nano, par exemple) et la présence en extrême surface de matériaux intrinsèquement hydrophobes, tel que des matériaux fluorés, hydrocarbonés ou siliconés. Les propriétés superhydrophobes peuvent être prédites par les équations de Wenzel et Cassie-Baxter.⁶⁻⁷

L'obtention de surfaces superoléophobes est plus complexe à cause de la faible tension de surfaces des huiles (< 35 mN/m) qui induit un fort pouvoir mouillant. Il a été démontré qu'une telle propriété pouvait être obtenue en combinant des structures de surface de type « ré-entrantes », telles que des structures en forme de T ou de champignon, avec des matériaux fluorés.⁸⁻¹³ En effet, il a été démontré que l'air piégé sous des structures ré-entrantes peut induire une différence de pression de Laplace négative et changer l'interface liquide-gaz (par exemple de concave à convexe), ce qui est un paramètre clé d'un état de Cassie-Baxter stable.

Ainsi, la mouillabilité de surface est gouvernée par trois principaux paramètres: l'hydrophobie ou l'oléophobie intrinsèque du matériau, la rugosité de surface et la morphologie de surface. Le but de mes travaux de recherche est principalement axé sur l'élaboration de surfaces superhydrophobes et superoléophobes. Afin d'élaborer de telles surfaces, de nombreux procédés ont été utilisés dans la littérature. Toute sorte de matériaux (métaux, céramiques, verres, polymères, bois...) peuvent être rendus superhydrophobes/superoléophobes mais les polymères conducteurs possèdent des propriétés uniques les différenciant de tous les autres matériaux ce qui permet un contrôle relativement aisé de l'hydrophobicité, de la morphologie et la rugosité (Fig. 1). Grâce à leurs différents états dopés, les polymères conducteurs peuvent incorporer dans leur structure des agents dopants permettant de pouvoir « switcher » la mouillabilité par dopage et dédopage. De plus, de nombreux substituants peuvent être introduits dans la structure du monomère ou polymère afin de modifier

l'hydrophobie/oléophobie de surface ou pour d'autres fonctionnalités. Les polymères peuvent également être déposés sur substrats conducteurs par électrodéposition. Cette méthode permet un contrôle aisé de la morphologie de surface, de la rugosité et donc de la mouillabilité de surface. Par exemple, la morphologie de surface peut être fortement modifiée par de nombreux paramètres électrochimiques (solvant, électrolyte, substrat, méthode de dépôt...) et par la structure chimique de monomère. C'est ce dernier paramètre qui sera le plus étudié lors de mes travaux de recherches. La rugosité de surface, peut quant à elle, être contrôlée par la charge de dépôt. Ainsi l'électrodéposition de polymères conducteurs est une méthode « one-pot » d'élaboration de surfaces superhydrophobes ou superoléophobes.

Après une présentation des résultats obtenus pendant ma thèse, mes travaux de recherches axés sur l'électrodéposition de films de polymères conducteurs superoléophobes et/ou superhydrophobes ou en jouant sur des paramètres chimiques et électrochimiques seront présentés.

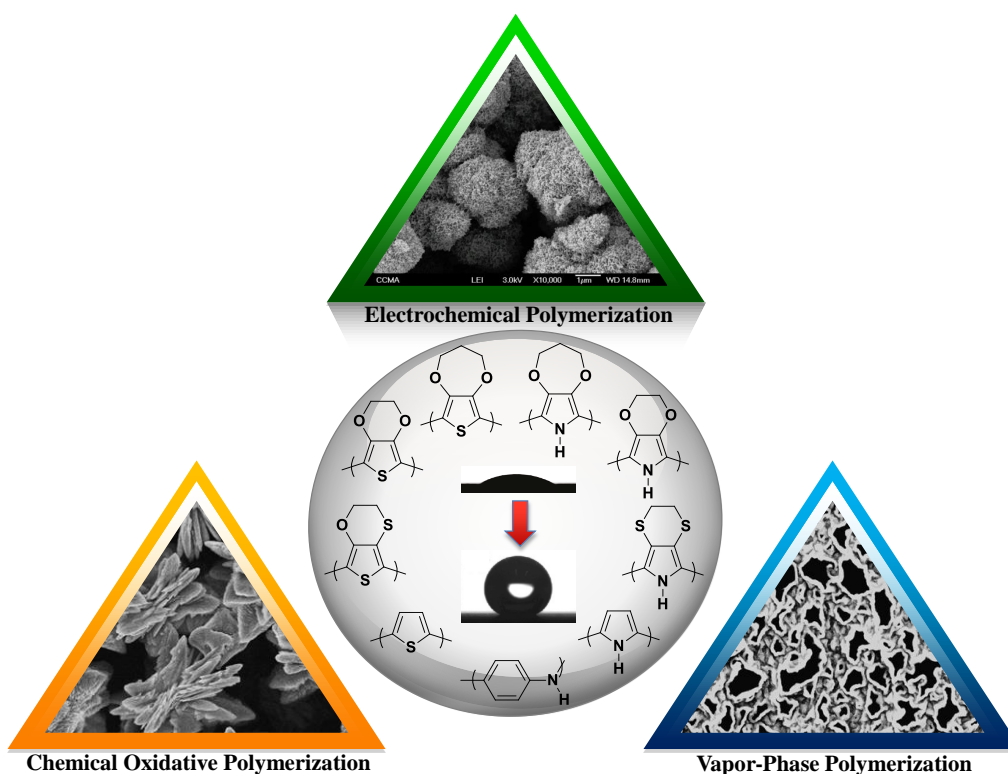
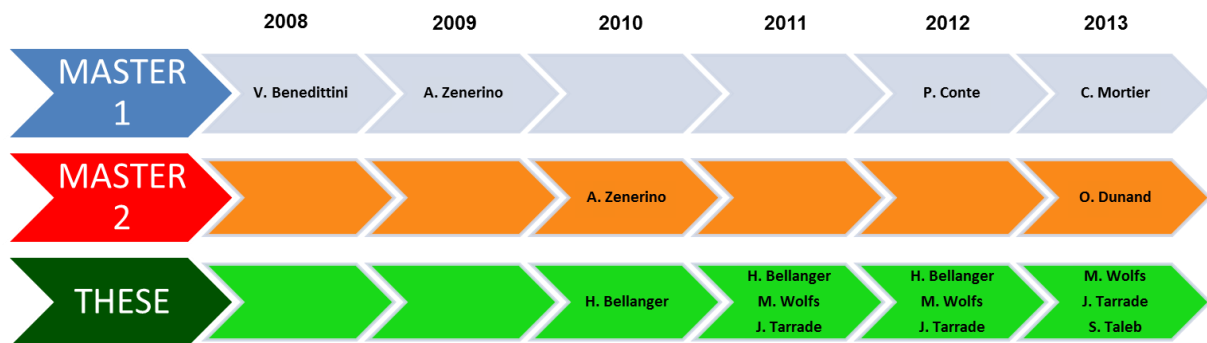


Fig. 1. Représentation schématique de l'intérêt des polymères conducteurs dans le domaine des propriétés de mouillabilité de surface.

Dans la figure suivante est représenté le nom des étudiants que j'ai encadrés en fonction de leur niveau d'étude et du temps. Ces étudiants ont participé ou ont contribué aux travaux présentés par la suite.



III.1. Rappels des résultats obtenus au cours de ma thèse

Le but principal de ma thèse a été d'étudier l'influence du cœur polymérisable (pyrrole, thiophène, fluorène, furane...) sur les propriétés de surface des polymères conducteurs obtenus par électrodéposition [ACL1-ACL7]. Quelques exemples de monomères synthétisés sont rassemblés dans la Fig. 2. Les polymères ont été déposés à potentiel constant et en gardant des paramètres électrochimiques constants ;

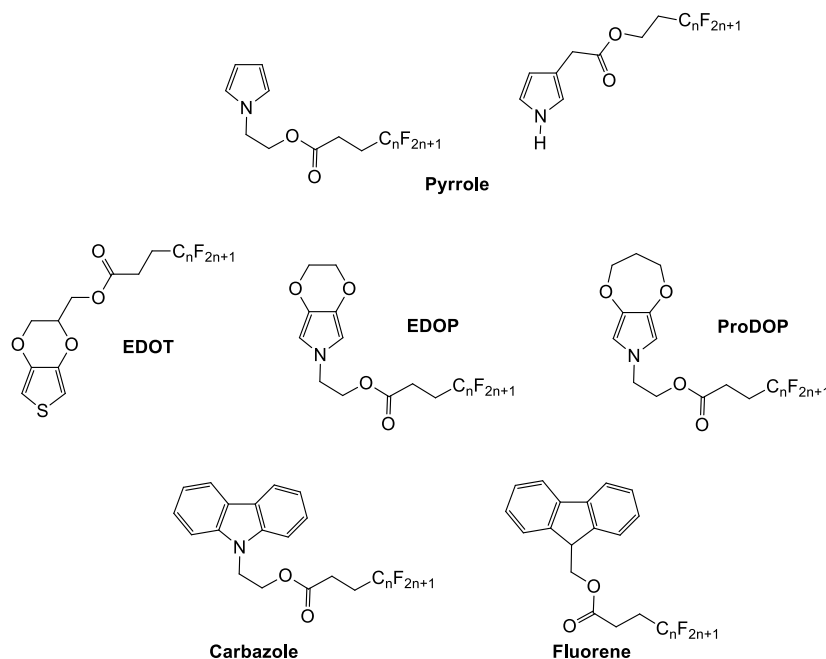


Fig. 2. Exemples de molécules étudiés durant ma thèse.

L'ensemble du travail a permis de mettre en évidence les conclusions suivantes :

- la nature du monomère et plus particulièrement du cycle polymérisable, a une forte influence à la fois sur la morphologie, la rugosité et la mouillabilité des films (Fig. 3). Les structures qui donnent à la fois les meilleurs angles statiques et dynamiques avec l'eau sont les dérivés du 3,4-éthylènedioxythiophène (**EDOT**) et les dérivés du 3,4-éthylènedioxypyrrole (**EDOP**). Seuls les dérivés EDOP ont donné à la fois des films **superhydrophobes** et **superoléophobes** ;

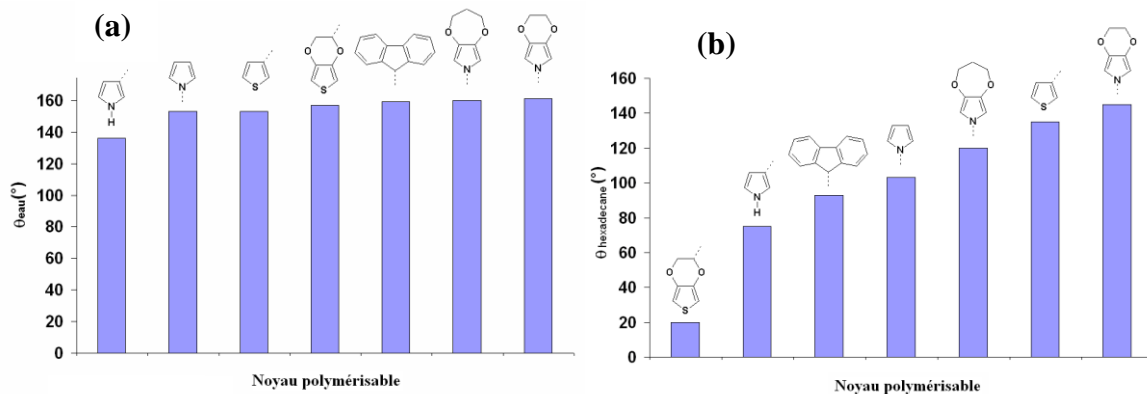


Fig. 3. Influence du cœur polymérisable sur (a) l'hydrophobie et (b) oléophobie de surface (chaîne en C₈F₁₇).

- La **chaîne fluorée** semble avoir un **double effet** : non seulement elle augmente l'hydrophobie mais **participe également à la structuration de surface** (deux conditions nécessaires à l'obtention de surfaces superhydrophobes).
- Ce travail a pu mettre en évidence un hétérocycle, l'**EDOP**, qui a donné des propriétés exceptionnelles : **superhydrophobie** et **superoléophobie** mais également avec **hystérèse** et un **angle de glisse extrêmement faibles**. Toutes ces propriétés de surfaces sont la conséquence d'une morphologie de surface contenant de la **nanoporosité** (Fig. 4). Ainsi la nanoporosité peut être un facteur clé pour l'élaboration de surfaces superoléophobes favorisant un état de Cassie-Baxter. Cependant, la présence d'un seul groupement méthylène supplémentaire sur le pont alkylènedioxy (cas du **ProDOP**) conduit à des films **sans nanoporosité**. Cette différence de morphologie de surface semble être due processus de dopage différent avec formation de **bipolarons** observés par voltamétrie cyclique **que dans le cas des PEDOP** (Fig. 5,6). Cette formation de bipolarons induit une circulation supplémentaire de dopants pour neutraliser le polymère conduisant à la formation de la nanoporosité. Quoi qu'il en soit la formation de la nanoporosité semble être très sensible à la planéité du polymère.

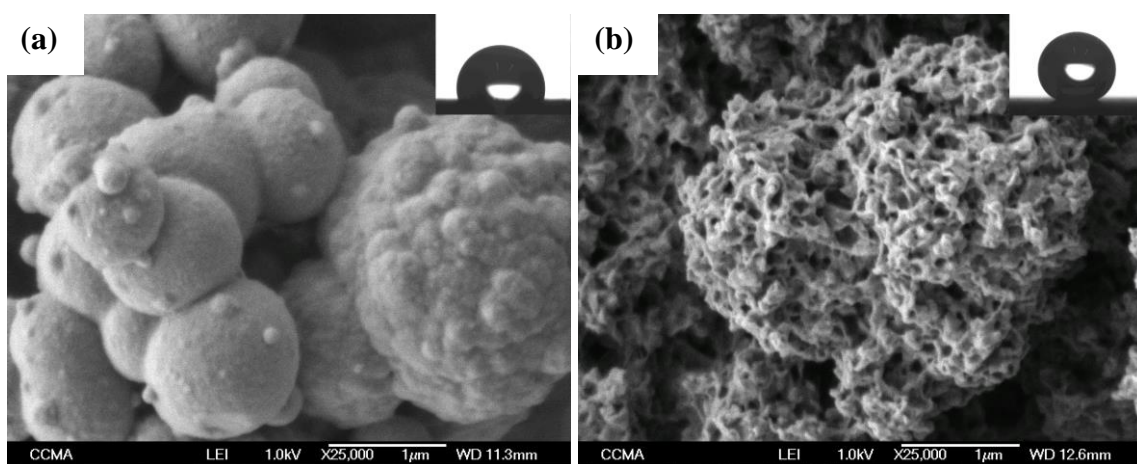


Fig. 4. Images MEB de surfaces de polyProDOP-F₆ et polyEDOP-F₆ (gouttes d'huile = hexadécane).

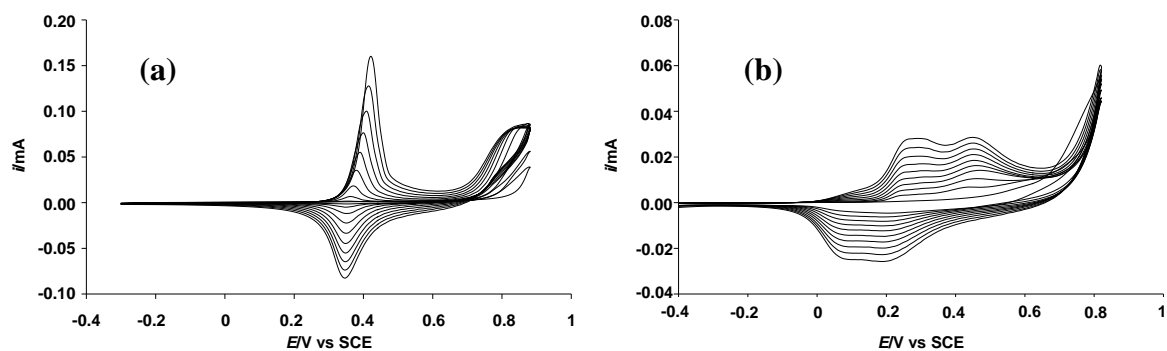


Fig. 5. Voltamogrammes cycliques de (a) ProDOP-F₆ et (b) EDOP-F₆ (0.01 M) enregistrés sur électrode de platine et avec comme électrolyte 0.1 M Bu₄NPF₆/CH₃CN.

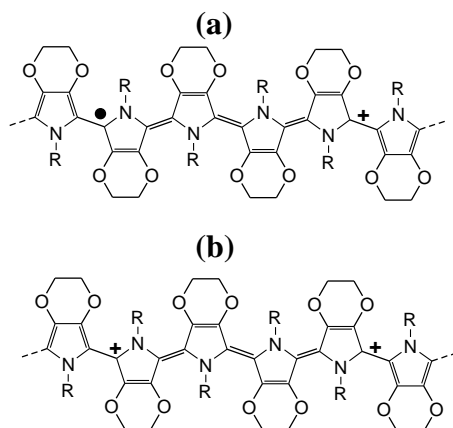


Fig. 6. Exemples de formes (a) polaroniques et (b) bipolaroniques.

- L'hétérocycle EDOT a présenté les meilleures capacités de polymérisation avec la possibilité d'obtenir des films superhydrophobes en quelques secondes. De plus, des structures fibreuses ont été obtenues notamment avec de courtes chaînes fluorées. Ce type de morphologie de surface est très intéressant pour l'obtention de propriétés superhydrophobes.

Ce travail de thèse a permis de déterminer les cœurs polymérisables qui présentent le plus d'intérêts dans ce domaine. Il s'agit des dérivés de l'EDOT et de l'EDOP que nous avons développé au cours de mon travail post-doctoral. Par ailleurs, cette thèse a été valorisée par 7 publications [ACL1-ACL7] internationales à comité de lecture (2 *Langmuir*, *Chem. Commun.*, *J. Mater. Chem.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *J. Colloid Interface Sci.*) dont une publication dans le *JACS*. Cette dernière publication [ACL7] a été soulignée dans la revue **Nature Chemistry** (Pichon, A.; Antiwetting materials: repelling oil, *Nat. Chem.*, doi:10.1038/nchem.277).

Cette qualification de la superhydrophobie et la découverte de la superoléophobie m'ont conduit à envisager mes travaux post-doctoraux selon les axes suivants :

- la fabrication d'objets nanométriques en solution (post-doc Ispra)
- la préparation de synthons clés dérivés de l'EDOT et de l'EDOP
- l'étude de la variation de segments moléculaires sur la morphologie et donc la mouillabilité des surfaces.

Dans ce dernier point nous distinguerons 4 efforts scientifiques spécifiques :

- élaboration de surface superhydrophobes à partir de dérivés hydrocarbonés et de surfaces superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées (C₄F₉)
- étude de l'influence de la nature des chaînes hydrophobes (fluorées *versus* hydrocarbonées)
- étude de l'influence des hétéroatomes sur le pont alkylènedioxy
- étude de l'influence des connecteurs et espaceurs entre le cœur polymérisable et les chaînes hydrophobes

III.2. Travaux réalisés en qualité de post-doctorant à Ispra (Italie)

Development Design, synthesis and physico-chemical characterization of nanoparticles (metals, ceramics and polymers)

Joint Research Centre, European commission, Institute for Health and Consumer Protection, Ispra, Italy.

Les nanoparticules, définies comme ayant une taille inférieure à 100 nm, sont utilisées dans une large gamme d'applications en science, technologie et médecine. Leur très large surface spécifique leur confère une très grande réactivité avec leur environnement. L'exposition humaine à ces nanomatériaux est inévitable et leur pénétration peut se faire de diverses manières. Ainsi, leur toxicité peut dépendre de leur taille, concentration, solubilité, leurs propriétés chimiques et biologiques ou encore leur stabilité.

Ce travail post-doctoral s'inscrit dans un projet de recherche européen nommé NanoRetox : risques et toxicité des nanoparticules : effets sur l'environnement et la santé humaine.

Cinq partenaires sont impliqués dans la synthèse et la caractérisation :

- Joint Research Centre (JRC) ;
- Natural History Museum (NHM) ;
- Imperial College London (ICL) ;
- Dead Sea Laboratories (DSL) ;
- Intrinsic Materials.

Le but est de:

- synthétiser des nanoparticules de taille contrôlable d'or, d'argent, de silice ainsi que des systèmes core-shell ;
- fonctionnaliser les nanoparticules par diverses méthodes : utilisation de thiols, silanes, revêtement de polymères amphiphiles, méthode ATRP ;
- améliorer la pureté chimique et diminuer la polydispersité ;

Les méthodes de caractérisation sont les suivantes :

- Dynamic light scattering ;
- Spectroscopie UV/FT-IR ;
- XPS et ToF-SIMS ;

-MEB et TEM ;

-Spectrométrie de fluorescence ;

III.2.1. Synthèse et caractérisation de nanoprisms d'argent

Dans ce projet, mon travail a été de synthétiser en particulier des nanoparticules d'argent de différentes tailles ainsi que de différentes formes. Ce travail a permis, entre autres, de mettre au point un nouveau procédé permettant de synthétiser des nanoprisms d'argent (encore appelés nanotriangles d'argent) dont leur dimension est facilement contrôlable. Ce travail est résumé page suivante. Il a été récemment publié dans le journal *Colloids Surf., A* sous le titre « Microwave-Assisted Synthesis of Silver Nanoprisms/Nanoplates using a "Modified Polyol Process" » [ACL16].

Due à leurs propriétés optiques exceptionnelles, la synthèse de nanoparticules métalliques telles que d'or, d'argent, de platine ou de cuivre est un domaine de recherche très actif. Beaucoup de ces propriétés optiques dérivent de la capacité de telles particules à former des interactions cohérentes de type plasmon de surface entre les électrons de conduction de ces particules et les ondes électromagnétiques incidentes. Une caractéristique particulière de ces oscillations est d'augmenter le champ électrique à l'interface, ce qui peut conduire à de nombreux phénomènes optiques. Ces modes d'oscillation cohérentes sont concentrées le long de l'interface entre la particule métallique et le champ électrique environnant avec des maxima ayant lieu pour certaines bandes de fréquences connues en tant que Résonance des Plasmons de Surface (SPR). La longueur d'onde des maxima sont très dépendants non seulement de type de métal mais aussi de sa taille, sa forme ou son environnement.

Ces phénomènes ont été largement étudiées en utilisant des particules sphériques qui, bien que relativement faciles à synthétiser, ont des bandes de résonances fixées à l'intérieur de gammes de longueur d'onde très étroites. Pour dépasser ces limites, il a été nécessaire de produire des particules non sphériques telles des cubes, des fibres, des disques ou des prismes.

Ainsi, dans le cas de l'argent, il est connu qu'une solution contenant des particules sphériques d'argent est jaune ou légèrement orangée selon le diamètre des particules alors qu'une solution contenant des prismes d'argent peut être rouge, rose/violet ou encore bleue selon la hauteur des prismes.

Ici, une nouvelle méthode de synthèse de nanoprisms d'argent a été mise au point en utilisant le processus polyol mais en remplaçant l'éthylène glycol (solvant et agent réducteur) par un

dérivé contenant une seule fonction hydroxyle tel des éthers monoalkylés de l'éthylène glycol. Il a été possible de contrôler les hauteurs des prismes en jouant sur la longueur de la chaîne alkyl du dérivé du glycol, comme montré en Fig. 7. La hauteur des prismes est aussi dépendante du temps de synthèse (Fig. 8), de la concentration des composés, de la puissance de chauffage (ici synthèse par micro-onde) ainsi que la température.

L'élaboration de surfaces superhydrophobes par déposition de ce type de nanoparticules à géométrie et dimension variable sera étudiée dans un futur proche.

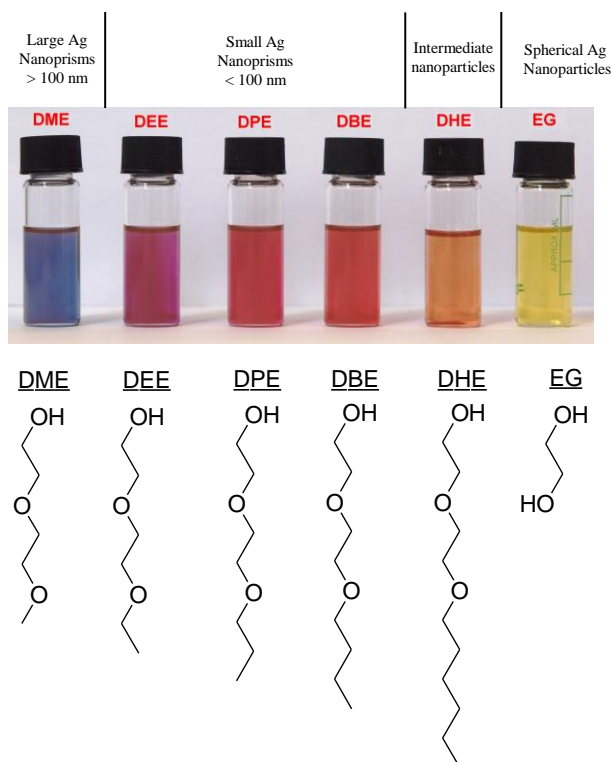


Fig. 7. Solutions obtenues en utilisant comme solvant et agent réducteur le monométhyl éther de diéthylène glycol (DME), monoéthyl éther de diéthylène glycol (DEE), monopropyl éther de diéthylène glycol (DPE), monobutyl éther de diéthylène glycol (DBE), monohexyl éther de diéthylène glycol (DHE) et l'éthylène glycol (EG).

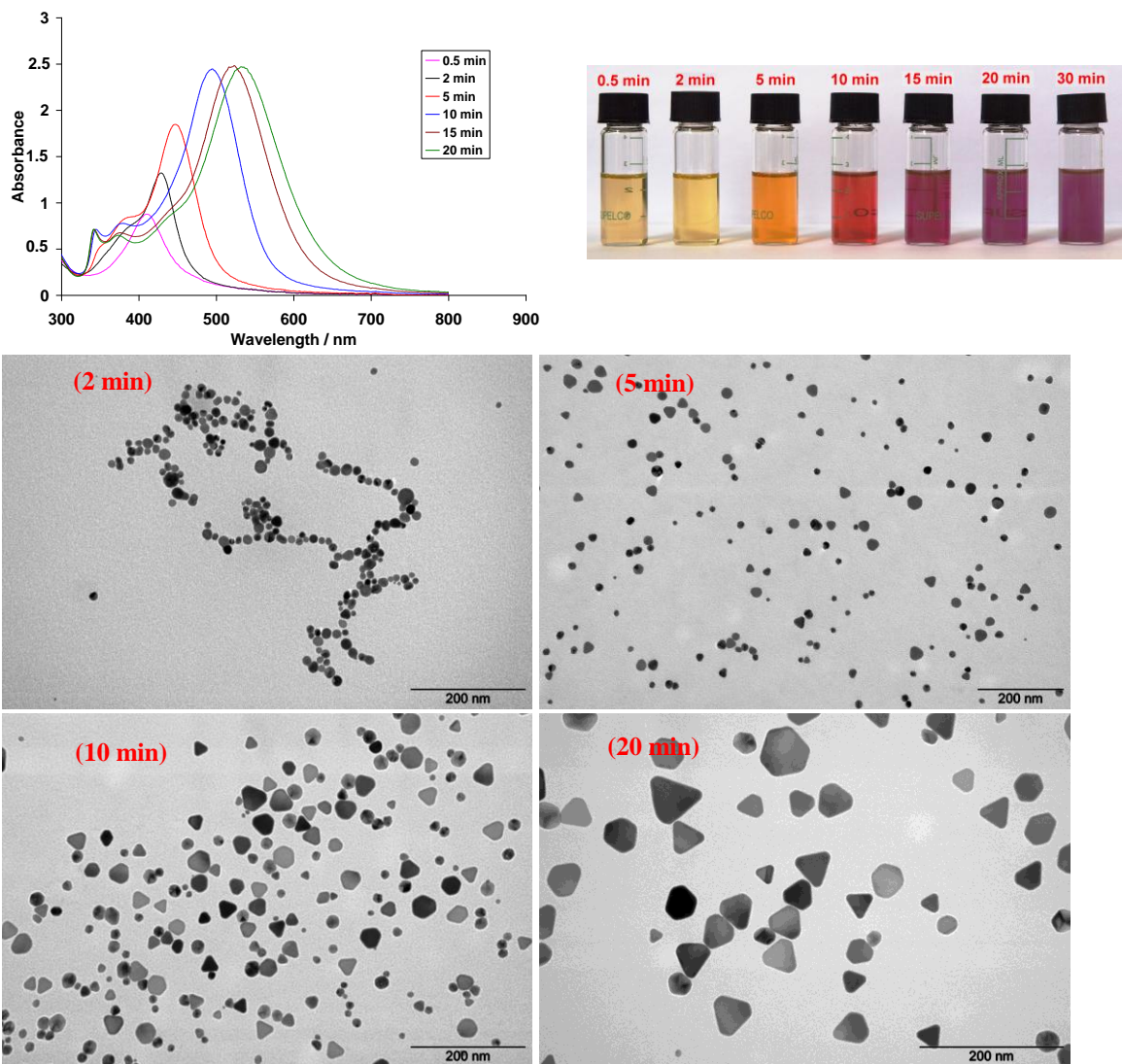


Fig. 8. Spectres UV-vis, couleur des solutions et images TEM en fonction du temps de synthèse.

III.3.2. Elaboration de bio-capteurs dérivés de la biotine

Ce projet a été élaboré en collaboration avec l'Université de Nice-Sophia Antipolis. Il a été récemment publié dans le journal *RSC Adv.* sous le titre «Structured biotinylated poly(3,4-ethylenedioxy pyrrole) electrodes for biochemical applications» [ACL14].

Les très fortes interactions non-covalentes entre la biotine et des glycoprotéines telles que l'avidine ou la streptavidine font de la biotine un excellent candidat pour de nombreuses applications telles que la détection de maladies, l'imagerie ciblée ou la délivrance de médicaments. Pour toutes ces applications, l'avidine doit être immobilisée sur un support, ce qui peut être réalisé, par exemple, par greffage ou dépôt de polymère. Ainsi, l'électrodéposition de polymères conducteurs peut être une méthode de choix car la biotine nécessite des conditions de dépôts relativement douces. Parmi les polymères utilisés dans la

littérature, le polypyrrole reste celui le plus employé de part notamment à sa biocompatibilité, condition nécessaire pour ce type d'applications. En utilisant l'électrodéposition, la biotine peut être incorporée de différentes manières : en tant que dopant, par un post-traitement ou par son greffage au monomère avant polymérisation. En utilisant cette dernière méthode, la taille du substituant (biotine + espaceur + connecteur) a une très forte influence sur la capacité de polymérisation du monomère et par conséquent sur la longueur des chaînes de polymères formées, sa dispersion en taille ainsi que sa solubilité. Dans les publications rapportées dans la littérature utilisant le polypyrrole, la biotine est toujours greffée sur la position de l'azote du pyrrole. Cependant, il est maintenant connu que cette substitution induit de très fortes gênes stériques pouvant très fortement diminuer ou empêcher la polymérisation. Ainsi, pour réduire ces gênes stériques, le monomère contenant la biotine est très souvent utilisé avec un autre monomère dans un processus de copolymérisation.

Dans notre travail, au lieu de faire de la copolymérisation, nous avons voulu remplacer le pyrrole par le 3,4-éthylènedioxypyrrole car la présence du pont éthylènedioxy enrichit très fortement en électrons le cycle pyrrole ce qui réduit très fortement son potentiel d'oxydation et augmente très fortement la longueur des chaînes polymériques. Ici, nous avons étudié les deux monomères représentés en Fig. 9, qui diffèrent par la longueur de l'espaceur (éthyl ou dodécyl). En effet, il est connu qu'en général un long espaceur alkyle est nécessaire pour la reconnaissance entre la biotine et la streptavidine ou l'avidine. Ces monomères sont les seuls dérivés de l'EDOP contenant des unités biotines rapportés dans la littérature.

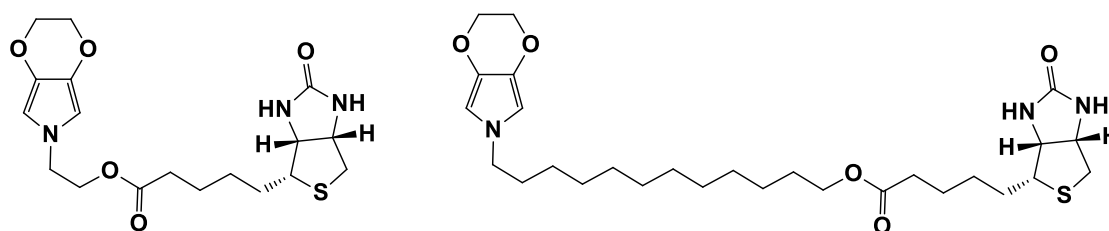


Fig. 9. Dérivés de l'EDOP contenant des fonctions biotines synthétisés pour cette étude.

Ces composés ont pu être électrodéposés très facilement et en particulier le composé avec l'espaceur dodécyl pour lequel aucune gêne stérique n'a été observée par voltamétrie cyclique. La morphologie de surfaces de ces polymères consistait en des choux-fleurs (Fig. 10). La bioaffinité de ces polymères devra être étudiée dans un projet à court terme avec un ou des partenaires nécessaires pour cette partie.

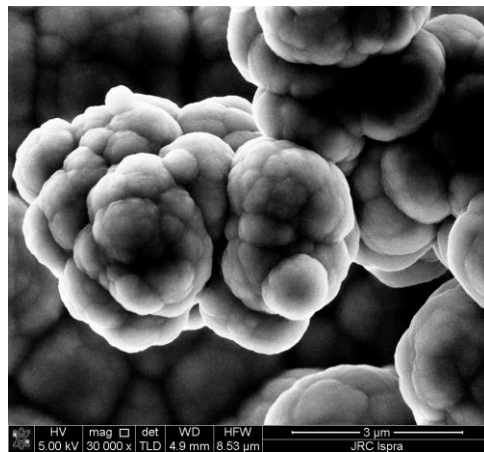
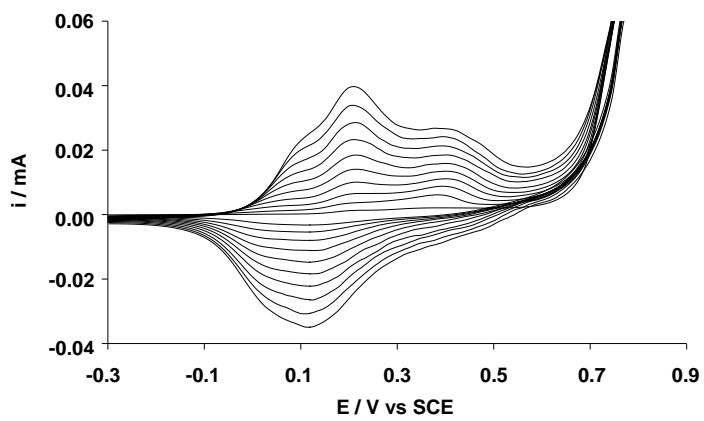


Fig. 10. Voltamétrie cyclique du dérivé de l'EDOP avec un espaceur dodécyl et image MEB du polymère correspondant.

III.3. Travaux réalisés en qualité de Maître de Conférences

Le but principal de mes sujets de recherche est le contrôle des propriétés de mouillabilité de surfaces obtenues par électrodéposition, par conception moléculaire du monomère utilisé. Etant donné que les propriétés les plus remarquables ont été obtenues à partir des dérivés de l'EDOT et de l'EDOP, nous nous sommes basés sur ces résultats pour entreprendre différentes recherches.

L'étude de différents éléments clés comme représentés Fig. 11 a été entreprise. Différents objectifs ont ainsi été fixés :

- Elaborer des surfaces superhydrophobes sans fluor (avec des dérivés hydrocarbonés) dans une approche bioinspirée ;
- Déterminer l'influence de la longueur de la chaîne fluorée et hydrocarbonée sur la morphologie de surface ;
- Déterminer les paramètres clés de la superoléophobie à partir de dérivés de l'EDOP.
- Elaborer des surfaces superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées (C₄F₉) afin de réduire voire supprimer le potentiel de bioaccumulation des matériaux élaborés.

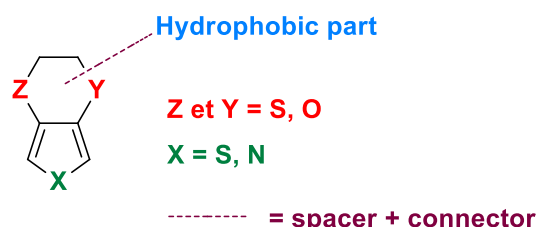


Fig. 11. Représentation schématique des monomères ciblés

Pour atteindre ces objectifs, il était nécessaire de relever plusieurs challenges scientifiques que nous allons présenter ci-après :

- La synthèse de monomères (§ III.3.1) dérivés d'EDOT et d'EDOP;
- L'impact du cœur EDOT (§ III.3.2) notamment en faisant varier:
 - la longueur de la chaîne hydrocarbonée ou fluorée avec des chaînes hydrocarbonées (§ III.3.2.1 et III.3.2.2) ;
 - la nature des hétéroatomes en position 3,4 (§III.3.2.3) ;
 - la nature du connecteur (§III.3.2.4) ;
- L'impact du cœur EDOP (§ III.3.3) notamment en faisant varier:
 - la nature des hétéroatomes en position 3,4 (§III.3.3.1) ;
 - la nature de chaînes hydrophobes (§III.3.3.2) ;
 - la longueur de l'espaceur alkyle (§III.3.3.3) ;
 - la nature du connecteur (§III.3.3.4) ;

III.3.1. Synthèse des monomères

III.3.1.1. Synthèse de dérivés du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) et analogues

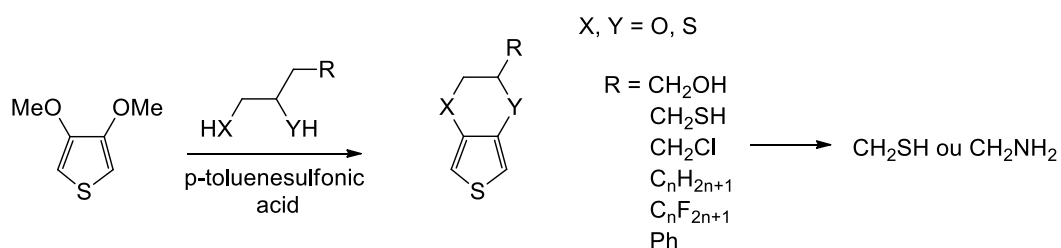
La synthèse des dérivés du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) a été réalisée à partir de deux produits, maintenant commercialement disponible : l'EDOT-méthanol et le 3,4-diméthoxythiophène.

Par réaction du 3,4-diméthoxythiophène et de diols en présence d'acide paratoluènesulfonique dans le toluène, de très nombreux dérivés ont pu être synthétisés (Fig. 12). Par exemple, des dérivés contenant des chaînes hydrocarbonées de longueur variées directement greffées sur l'EDOT ont pu être obtenus en présence du 1,2-alcanediol.

L'EDOT-chlorométhane a également pu être synthétisé en présence de 3-chloro-1,2-propanediol. A partir de ce dérivé, l'atome de chlore a pu être substitué par un groupement NH_2 ou SH .

Afin de synthétiser des dérivés du 3,4-éthylèneoxythiathiophène, un procédé original a été mis au point au laboratoire en présence de 2,3-dimercapto-1-propanol ou de 3-mercaptopropanediol.

Tous les dérivés contenant des fonctions hydroxyles, amines ou thiol ont pu être utilisés pour introduire des chaînes fluorées ou hydrocarbonées; un des intérêts étant de déterminer l'influence du connecteur (ester, amide, thioester) sur la morphologie et la mouillabilité de surface.



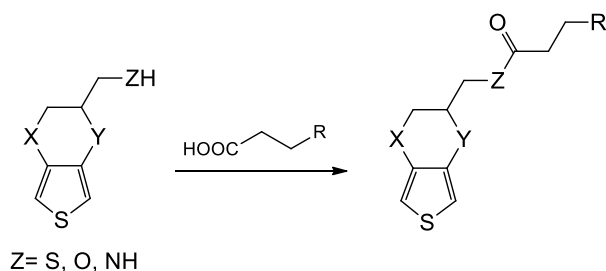


Fig. 12. Schéma de synthèse des monomères dérivés de l'EDOT et analogues

III.3.1.2. Synthèse de dérivés du 3,4-éthylènedioxy pyrrole (EDOP) et analogues

La synthèse des dérivés du 3,4-éthylènedioxy pyrrole (EDOP) et du 3,4-propylènedioxy pyrrole (ProDOP) passe par l'obtention de l'EDOP et du ProDOP en 8 étapes à partir de l'acide aminodiacétique suivant la méthode rapportée par le groupe de Merz (Fig. 13):¹⁴

- diestérification en présence d'éthanol et de trifluorure de bore comme activateur;
- protection de l'amine par le bromure de benzyle;
- formation du cycle pyrrole par attaque des protons acides en α de l'azote par l'éthanoate de sodium puis cyclisation en présence d'oxalate de diéthyle (double aldolisation-crotonisation);
- acidification des fonctions O^-
- formation du pont en présence de 1,2-dibromoéthyle pour l'EDOP et 1,3-dibromopropyle pour le ProDOP;
- élimination du groupement protecteur benzyle en présence d'anisole et d'acide trifluoroacétique;
- saponification des deux fonctions esters;
- décarboxylation des deux fonctions acides.

Ensuite des dérivés hydroxylés ou hydrocarbonés ont été obtenus soit en trois étapes en présence de NaH et d'un diol préalablement substitué avec à groupement protecteur et un groupement partant, soit en une étape en présence de KOH.

A partir des dérivés hydroxylés, des chaînes fluorées ou hydrocarbonées ont pu être introduites.

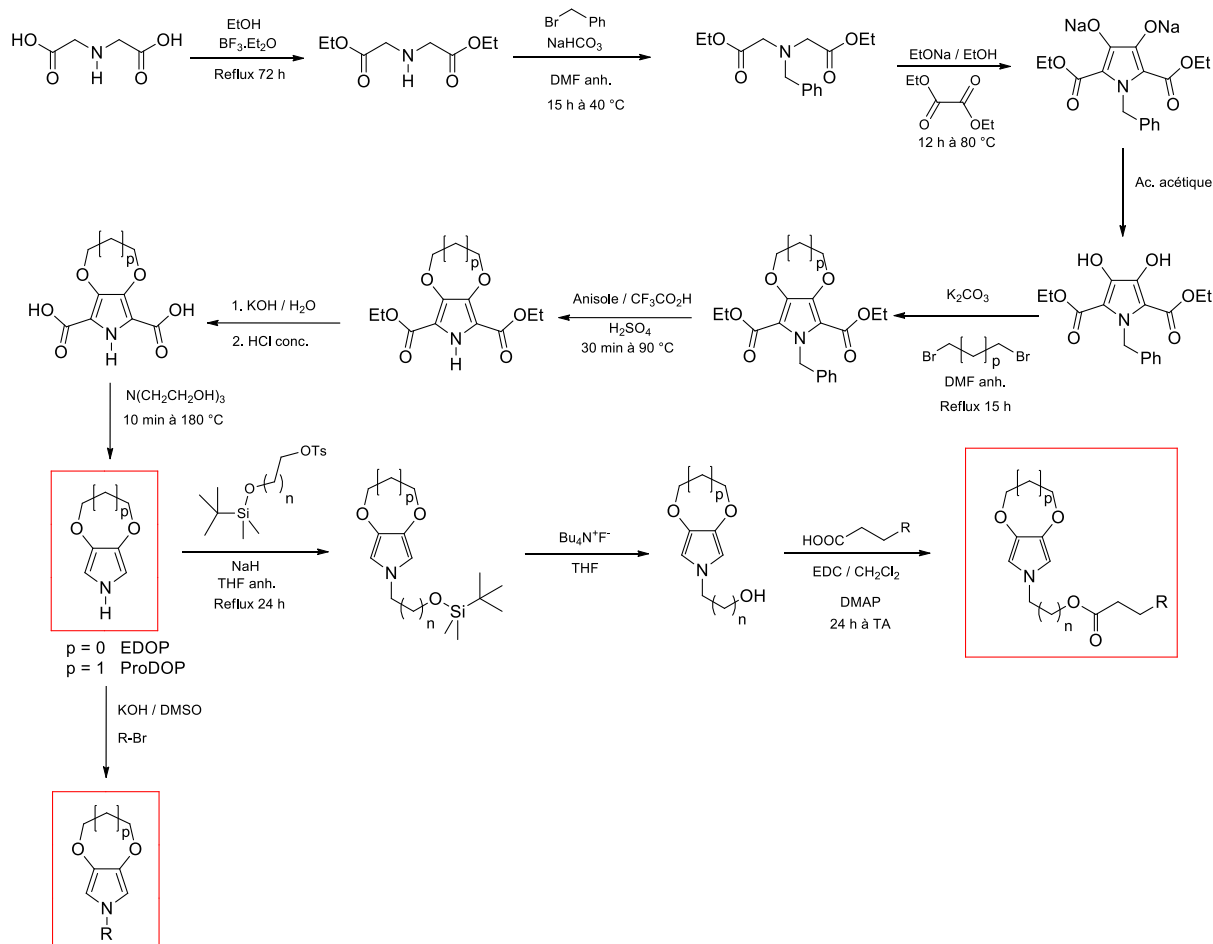


Fig. 13. Schéma de synthèse des monomères dérivés de l'EDOP et analogues

Le schéma de synthèse des dérivés du 3,4-éthylènedithiopyrrole est schématisé dans la Fig. 14. Cette méthode de synthèse multi-étapes à partir du 1,3-dithiolane-2-thione, suivant le procédé rapporté par le groupe de Jeppesen, permet une flexibilité de synthèse et d'introduction de groupements fonctionnels.¹⁵ Cette synthèse inclut :

- la réaction de Diels-Alder en présence de 1,3-dithiolane-2-thione et d'acétylènedicarboxylate de diméthyle;
- la réduction des deux fonctions esters en alcool en présence de NaBH_4 et LiBr ;
- la substitution des deux fonctions alcool en brome en présence de PBr_3 ;
- la formation du cycle pyrrole en trois étapes par réaction en présence d'un sel de tosylamide, puis transchalcogénéation du dithiolthione en dithiolone et déshydrogénation avec le dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone;
- la déprotection de l'azote et formation du pont 3,4-éthylènedithio en présence de méthanoate de sodium et 1,2-dibromoéthane.

Ensuite une fonction hydroxyle a été introduite par réaction en présence de KOH dans le DMSO puis la fonction hydroxyle a été utilisée pour introduire des chaînes fluorées.

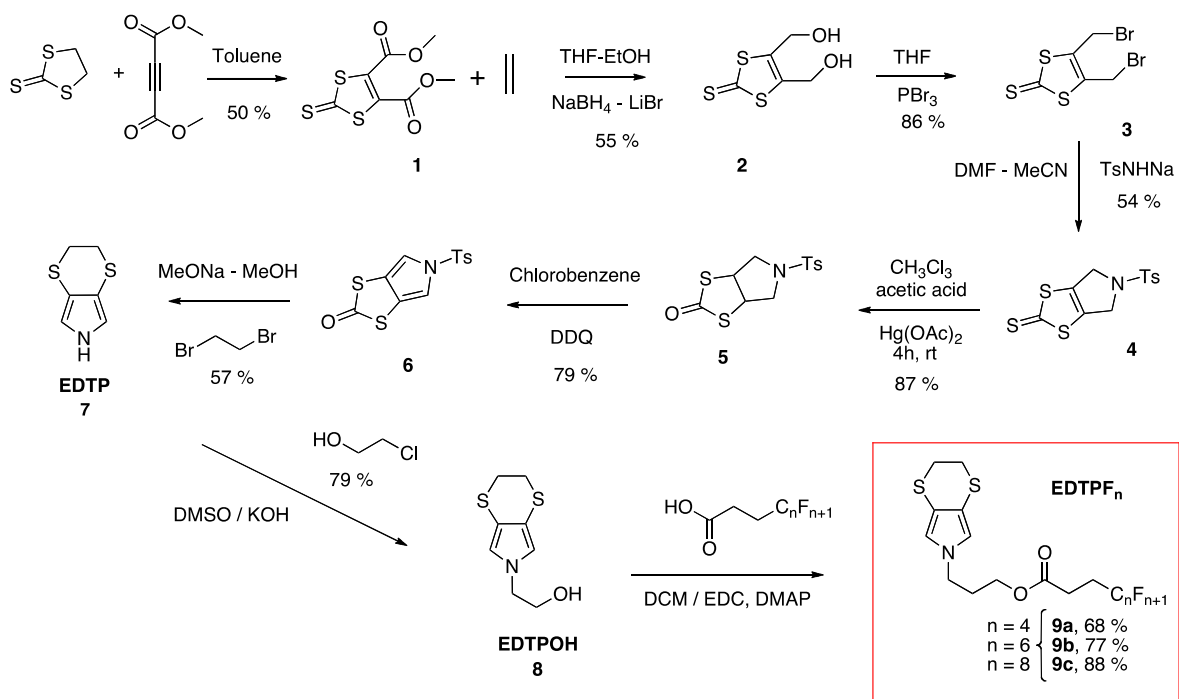


Fig. 14. Schéma de synthèse des monomères dérivés de l'EDTP.

III.3.2. Les dérivés de l'EDOT

III.3.2.1. Elaboration de surfaces superhydrophobes avec des dérivés hydrocarbonés

Afin d'étudier l'effet de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur les propriétés de superhydrophobie de surface, les dérivés représentés en Fig. 15a ont été électrodéposés selon un procédé classique [ACL12]. L'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur les propriétés hydrophobie de surface est représentée en Fig. 15b. Cette figure montre que l'hydrophobie de surface augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée jusqu'à atteindre un plateau à partir d'une chaîne en $C_{10}H_{21}$. Les propriétés de superhydrophobie des composés en $C_{10}H_{21}$ et $C_{12}H_{25}$ étaient identiques aux analogues fluorés, ce qui montre que les chaînes fluorées ne sont pas indispensables pour atteindre la superhydrophobie. Les analyses par MEB révéla non seulement une influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur la morphologie de surface mais surtout que les surfaces des films obtenus avec les courtes chaînes hydrocarbonées (C_4H_9 , C_6H_{13}) étaient lisses ce qui montre l'importance de l'hydrophobie du polymère sur la morphologie de surface (Fig. 16). De plus, il a été possible d'obtenir des films parfaitement lisses avec tous les dérivés en changeant le solvant d'électropolymérisation: d'acétonitrile au dichlorométhane ou chloroforme. Ici, le changement d'un solvant polaire à un solvant apolaire augmenta la solubilité des oligomères formés dans les premiers instants et ainsi changea la morphologie de surface de structurée à lisse. Cette découverte est en accord avec des données tirées de la littérature sur l'électrodéposition de l'EDOT (non substitué) dans différents solvants. La possibilité de produire des films lisses a permis de pouvoir séparer l'influence de l'hydrophobie intrinsèque du polymère (partie chimique: angles de Young) de celle de la structuration de surfaces (morphologie + rugosité) dans les angles de contact.

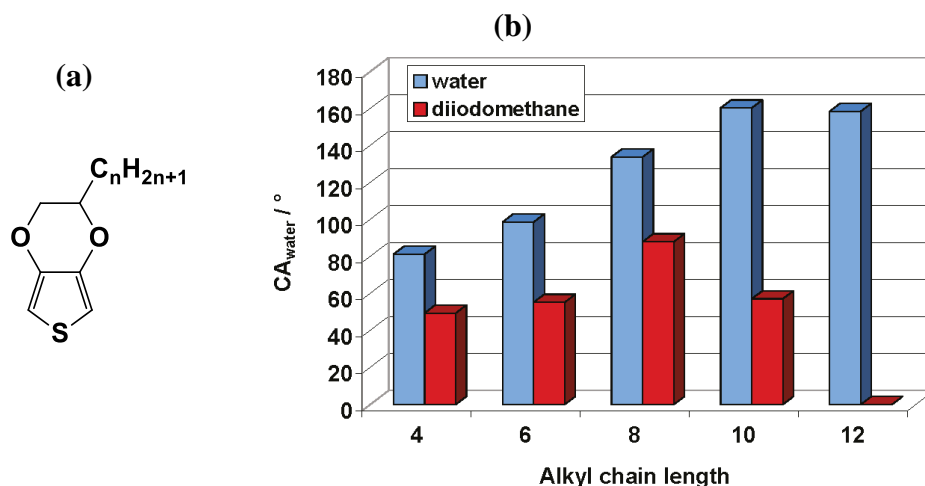


Fig. 15. (a) Dérivés hydrocarbonés de l'EDOT étudiés et (b) influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur les angles de contact statiques à l'eau et au diiodométhane.

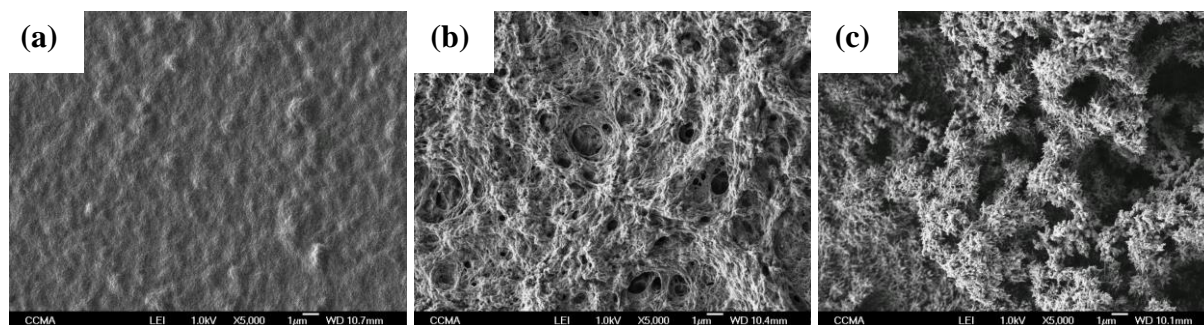


Fig. 16. Images MEB des films obtenus avec les dérivés hydrocarbonés de l'EDOT en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée : (a) $n = 4$, (b) $n = 8$ et (c) $n = 10$.

Un des intérêts les plus importants de l'utilisation de dérivés de l'EDOT et analogues est la possibilité d'obtenir des structures nanofibreuses. En effet l'obtention de morphologie contenant des nanofibres est très intéressante car il est attendu que les propriétés de mouillabilité sont très dépendantes de l'orientation des fibres (horizontal ou vertical, par exemple), ainsi que de la densité de fibres ou espacement entre les fibres, la hauteur et le diamètre des fibres. Nous avons pu montrer que l'électrodéposition de polymères de type poly(3,4-propylènedioxythiophène) (ProDOT) contenant deux chaînes alkyles de longueur variée (n) en position 3 (Fig. 17) permet d'obtenir des structures nanofibreuses d'orientation, espacement, hauteur et diamètre contrôlable avec l'allongement de la chaîne alkyle (ici les polymères ont été déposés par voltamétrie cyclique) [pub soumise dans *Adv. Mater.*]. Un des intérêts d'utiliser des dérivés du ProDOT avec deux chaînes en position 3 réside dans le fait que les configurations possibles du polymère lors de la polymérisation (tête-à-tête, tête-à-queue et queue-à-queue) conduisent au même polymère car le monomère est symétrique. Les images MEB pour un ensemble de polymères sont données en Fig. 17.

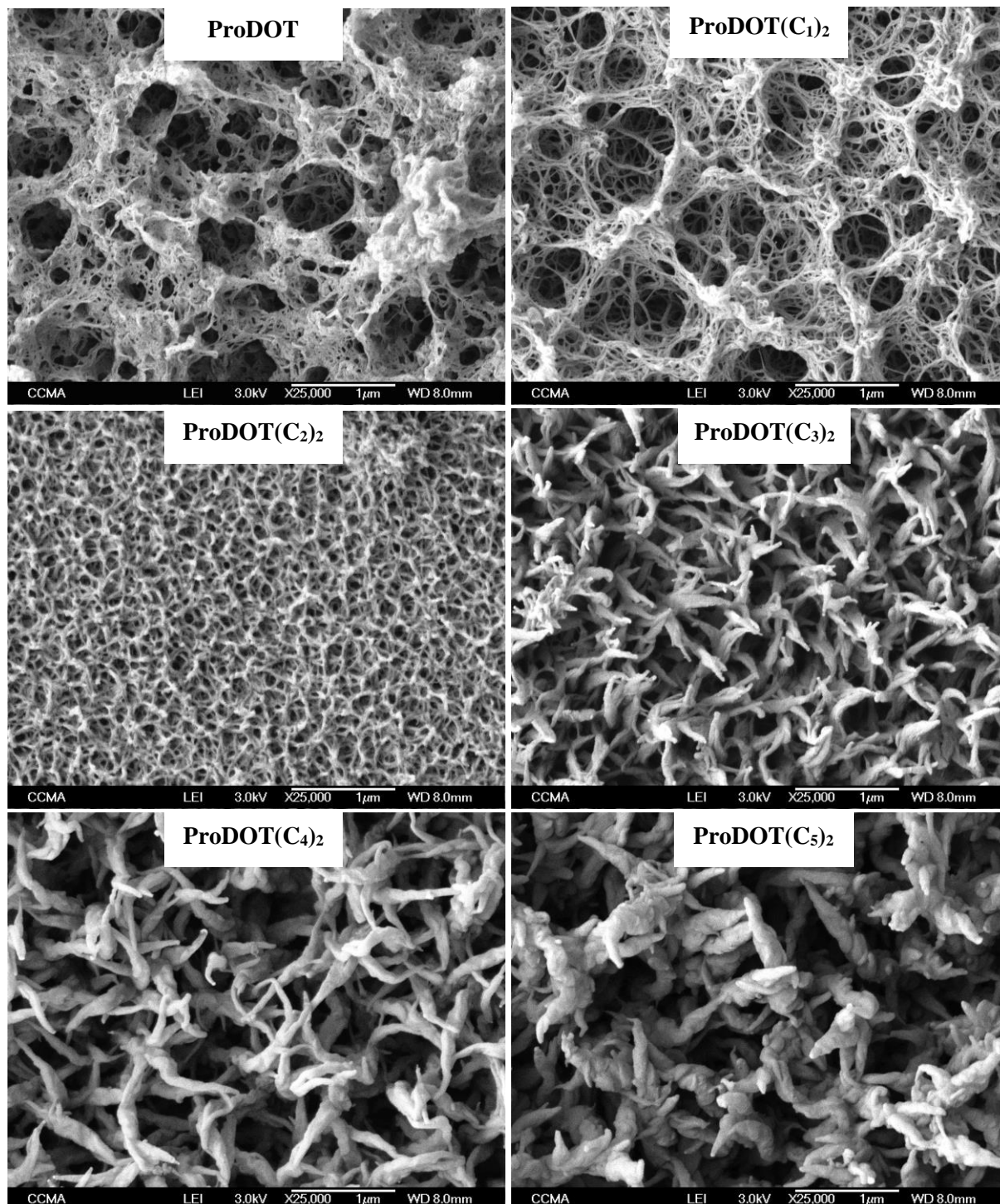
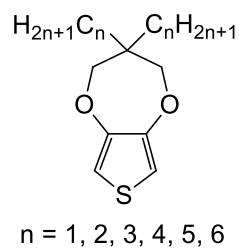


Fig. 17. Images MEB de films obtenus à partir de dérivés du ProDOT contenant deux chaînes hydrocarbonées en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Ici, la croissance du polymère sur le substrat est contrôlée en jouant surtout sur le caractère hydrophile/hydrophobe du polymère. Quand le polymère est hydrophile ($n = 0$ et 1), la polymérisation a conduit à l'élaboration de fibres longues principalement orientées horizontalement. Ensuite, l'augmentation de la chaîne alkyle a induit un changement de l'orientation d'horizontale à verticale ($n = 2$) puis à un allongement des fibres, de leur diamètre ainsi que de l'espace entre fibres ($n = 3$ à 6). De plus, il a été possible de contrôler la hauteur des fibres, de leur diamètre ainsi que de l'espace inter-fibres.

De plus, des films lisses ont été produits pour chaque polymère cette-fois ci à potentiel constant et en utilisant une charge de dépôt très faible (1 mC.cm^{-2}), ceci afin de déterminer l'hydrophobie intrinsèque de chaque polymère (angles de Young). Fig. 18 rassemble les angles de contact apparents en fonction de la longueur des chaînes hydrocarbonées pour les films structurés et lisses. Ici la présence de fibres a permis l'obtention de surfaces superhydrophobes avec une adhésion (ou hystérèse) variée, ainsi que l'obtention de surfaces hydrophobes à partir de polymères hydrophiles. Cette possibilité peut être expliquée avec l'équation de Cassie-Baxter si la présence des fibres induit une forte déformation de la ligne de contact interfaciale.

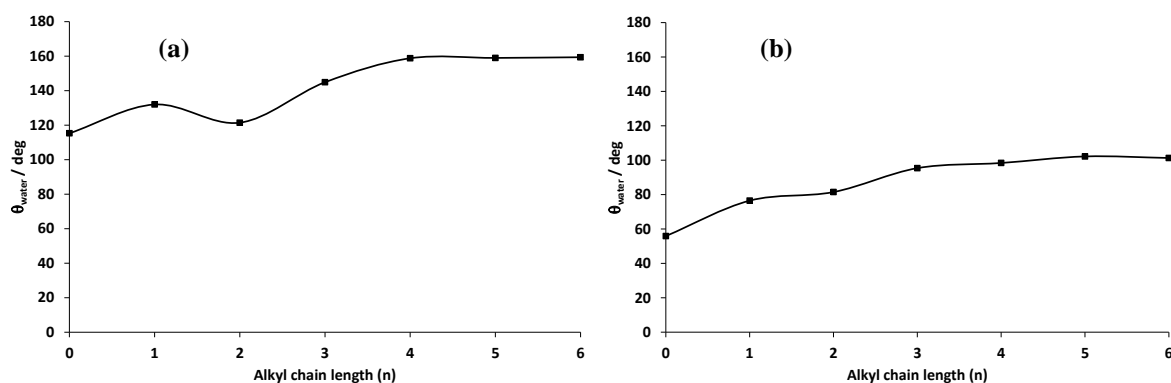


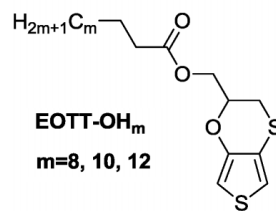
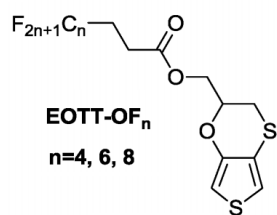
Fig. 18. Angles de contact apparents en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée pour (a) les films structurés et (b) les films lisses.

III.3.2.2. Influence de la nature et de la longueur de la chaîne hydrophobe

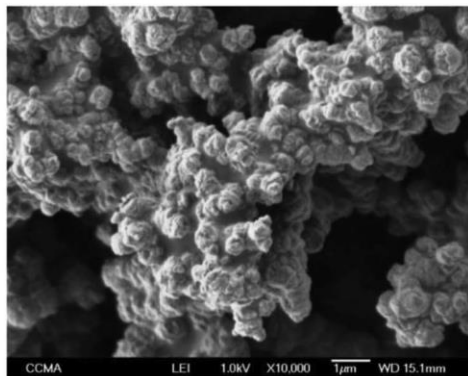
L'intérêt d'utiliser des chaînes hautement fluorées réside dans le fait de pouvoir atteindre des surfaces non seulement superhydrophobes mais aussi superoléophobes, comme récemment démontré [ACL7]. Ainsi, l'utilisation de composés fluorés n'est pas nécessaire pour atteindre la superhydrophobie [ACL9]. En effet, toutes les surfaces superhydrophobes que l'on trouve

dans la nature sont obtenues sans fluor et plus précisément avec des composés hydrocarbonés (généralement des cires). De plus, il a été démontré que l'utilisation de composés hautement fluorés, tels que des carbonates et sulphonates perfluorés, a des conséquences environnementales indéniables.¹⁶⁻¹⁷ Des études récentes ont démontré leur pouvoir de persistance et de bioaccumulation dans une large variété d'espèces animales, incluant les ours polaires même si ils sont très éloignés de la population, ainsi que chez l'Homme. Ainsi, un des challenges clés est le remplacement, si possible, de ces substances et dans notre cas pour l'élaboration de surfaces superhydrophobes que l'on peut qualifier par une **approche bioinspirée**.

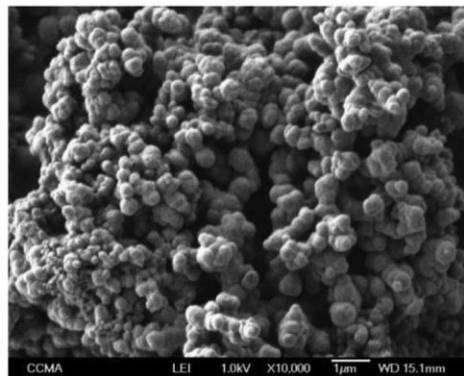
De précédents travaux ont montré des résultats intéressants mais d'autres études ont été nécessaires afin de bien appréhender ce phénomène. Les dérivés de l'EDOT et de leurs analogues étant très sensibles à l'effet de la longueur de la chaîne hydrophobe, ces dérivés ont été choisis pour étudier cet effet [ACL9]. Des chaînes fluorées et hydrocarbonées de longueur variée ont été introduites dans la structure du monomère et électrodéposés selon des procédés similaires. Fig. 19 montre cet effet utilisant des dérivés du 3,4-éthylèneoxythiathiophène (EOTT). Cette figure montre un changement de structures fibreuses à des assemblages de nanoparticules quasi-sphériques lors de l'allongement de la chaîne fluorée ou hydrocarbonée [ACL22]. Dans le cas des dérivés hydrocarbonés, un allongement de la chaîne de quatre unités méthyléniques est nécessaire pour visualiser cet effet. Ainsi, la nature de la chaîne hydrophobe (fluorée ou hydrocarbonée) n'a pas d'influence sur la morphologie de surface et seule l'hydrophobie de la chaîne semble être significativement importante. En effet, de précédents travaux sur l'électrodéposition de l'EDOT (non substitué) dans différents solvants ont montré que le paramètre qui influence le plus la morphologie de surface semble être la solubilité des oligomères formés dans les premiers instants de l'électrodéposition.¹⁸ Ainsi, l'allongement de la chaîne hydrophobe (fluorée ou hydrocarbonée) augmente l'insolubilité des oligomères formés lors des premiers instants ce qui change drastiquement la morphologie de surface.



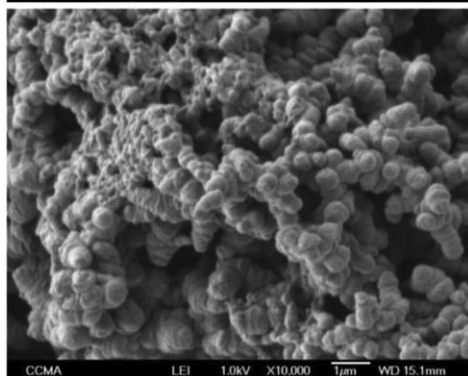
C₈F₁₇



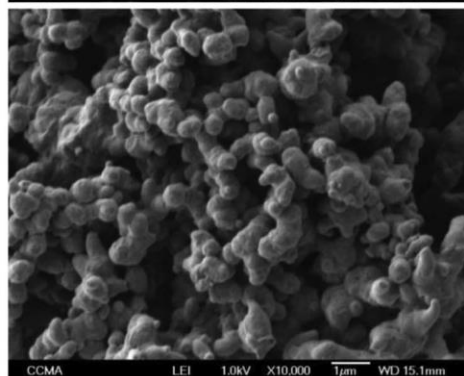
C₁₂H₂₅



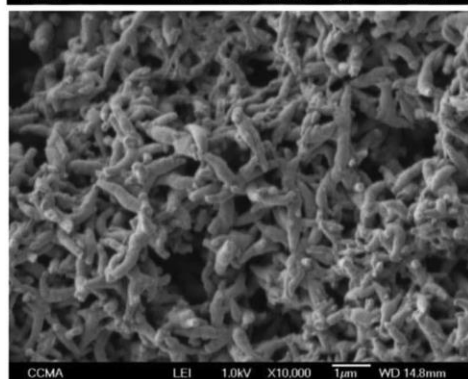
C₆F₁₃



C₁₀H₂₁



C₄F₉



C₈H₁₇

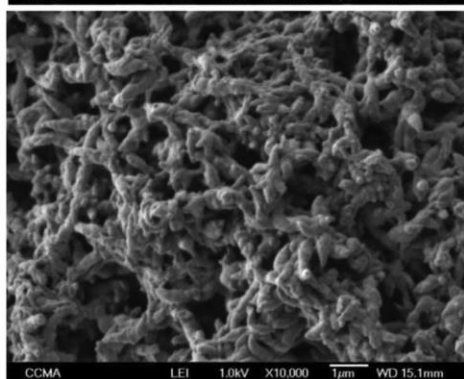


Fig. 19. Images MEB des films obtenus à partir de dérivés fluorés et hydrocarbonés de l'EOTT en fonction de la longueur du groupement hydrophobe.

III.3.2.3. Influence de la nature des hétéroatomes en position 3,4

Il a été précédemment montré dans la littérature, que la nature des hétéroatomes en position 3,4 (c.f. Fig. 20) pouvait fortement influencer la planéité des chaînes polymériques due à la présence d'interactions entre hétéroatomes voisins,¹⁹ comme représenté en Fig. 20, et par conséquent leurs structures tridimensionnelles et la longueur des chaînes polymériques. En effet, alors que ces interactions sont fortement présents avec deux atomes d'oxygènes, celles-ci ne sont plus ou quasiment plus présentes avec deux atomes de soufre. Si un seul atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre, le polymère est beaucoup plus proche du dérivé avec les deux oxygènes.

Ainsi, la modification de ces interactions peut influencer la morphologie des polymères électrodéposés. C'est ce point-là que l'on a cherché à étudier en synthétisant d'autres dérivés de l'EOTT contenant des chaînes fluorés en C₈F₁₇, C₆F₁₃ et C₄F₉. Les films obtenus ont été comparés aux dérivés de l'EDOT.

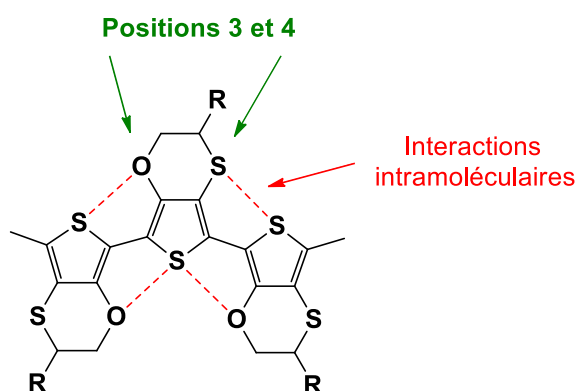


Fig. 20. Représentation schématique d'interactions S-O et S-S intramoléculaires dans le squelette polymérique.

En utilisant de courtes chaînes fluorées en C₄F₉, leur étude a montré la possibilité d'obtenir, pour la première fois, de très longues fibres de polymères par électropolymérisation, comme représenté en Fig. 21. Ce résultat est très important car il est très difficile d'obtenir ce type de fibres par électrodéposition surtout sans la possibilité de former de liaisons hydrogène. Fig. 22 montre la comparaison de la morphologie de surfaces entre ces dérivés et des dérivés de l'EDOT. Ce travail a été valorisé par une publication dans JACS en 2011 [ACL13].

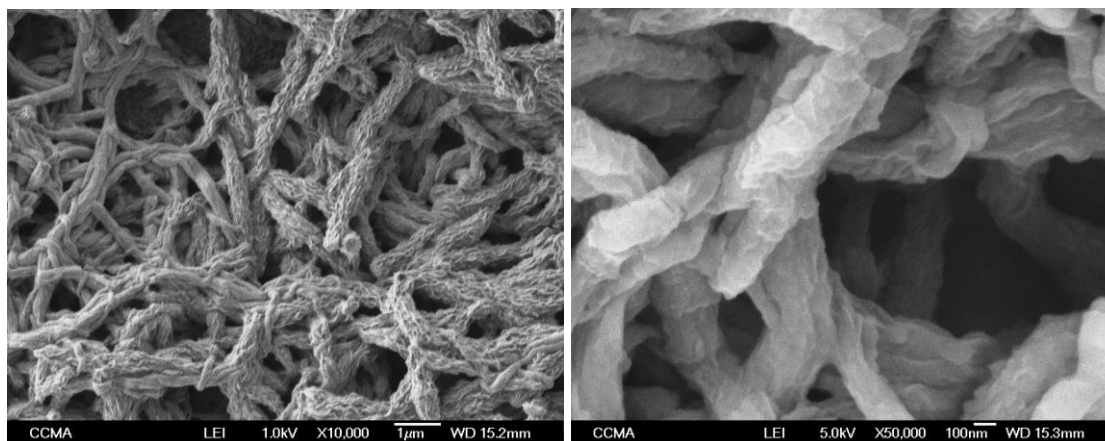


Fig. 21. Images MEB de PEOTT-F₄; zoom x 10000 et x 50000

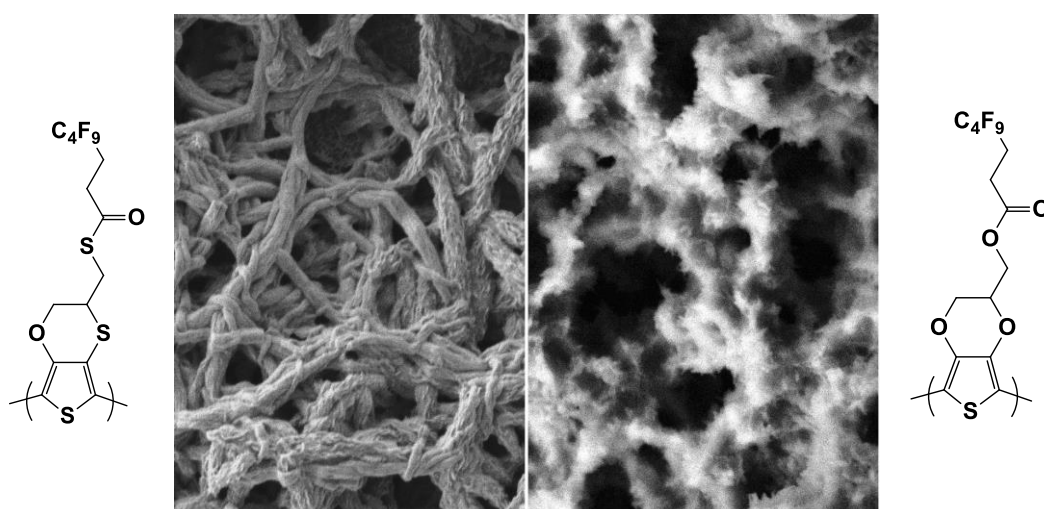


Fig. 22. Comparaison de la morphologie de surface entre PEOTT-F₄ et PEDOT-F₄ électrodéposés dans les mêmes conditions.

III.3.2.4. Influence de la nature du connecteur : élaboration de surfaces superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées

Tous les films obtenus à partir de dérivés fluorés de l'EDOT sont oléophiles ou superoléophiles quelle que soit la longueur de la chaîne fluorée, la rugosité ou la morphologie. Les films de polymères contenant des chaînes fluorées courtes (en particulier C₄F₉) sont soumis à des réarrangements de surface quand celles-ci sont en contact prolongé avec de l'eau ou un autre liquide. Contrairement aux longues chaînes fluorées, ces réarrangements sont dus à l'absence de cristallisation des courtes chaînes fluorées ce qui induit une forte mobilité de ces chaînes.²⁰ Pour réduire cette mobilité et provoquer leur cristallisation, il a été montré sur des films de polymère lisses que la présence, entre le polymère et la chaîne fluorée, d'un connecteur de type amide ou urée peut induire l'auto-assemblage de chaînes fluorées dû à la

présence de liaisons hydrogènes entre ces connecteurs.²¹ Ici, nous avons étudié les dérivés contenant un connecteur amide, représentés en Fig. 23.

Tout d'abord, des propriétés exceptionnelles de superhydrophobie ont été obtenues, grâce à ce type de connecteurs, quelle que soit la longueur de la chaîne fluorée [ACL30]. De façon très surprenante, une très forte diminution de l'oléophobie a été observée avec l'augmentation de la chaîne fluorée. De plus, des propriétés superoléophobes ont été obtenues mais qu'avec des chaînes en C₄F₉ ($\theta_{\text{huile de tournesol}} = 150.0^\circ$ et $\theta_{\text{hexadécane}} \approx 132.1^\circ$) alors que les dérivés en C₆F₁₃ et C₈F₁₇ sont oléophiles.

L'analyse par images MEB a montré un changement de la morphologie de surface d'assemblage de fibrilles en des structures plus sphériques. Ainsi, les propriétés de superoléophobie sont en grande partie dues à la formation de petites fibrilles, lesquelles induisent un nombre très important de structures ré-entrantées contrairement aux structures sphériques. Cependant, un tel changement de la morphologie de surface a déjà été observé en fonction de la chaîne fluorée en utilisant des connecteurs de type esters alors que ceux-ci sont oléophiles ou superoléophiles quelle que soit la longueur de la chaîne fluorée. Ainsi, le changement du connecteur d'ester à amide n'a pas eu un effet significatif sur la morphologie de surface. L'étude de la rugosité de surface, pouvant être facilement contrôlée avec la charge de dépôt, n'a pas permis d'expliquer un tel effet. Afin, d'étudier l'effet de la chimie de surface et donc de la structuration de surface (morphologie + rugosité), des films lisses ont été produits en réduisant la charge de dépôt à 0.5 mC.cm⁻². Tout d'abord, les films étaient très oléophiles avec une augmentation de l'oléophobie en fonction de la chaîne fluorée (angles de Young $\theta_{\text{hexadécane}}^Y = 43,4^\circ, 49,1^\circ$ et $54,0^\circ$ avec des chaînes en C₄F₉, C₆F₁₃ et C₈F₁₇, respectivement). Ces études ont montré que, pour les films en C₄F₉, la structuration de surface représente 42% dans les angles de contact à l'eau alors qu'elle représente 67% dans les angles de contact à l'hexadécane. Ici, nous avons montré que la présence de fonctions amides, augmente l'organisation des chaînes fluorées en extrême surface et dans le cas des surfaces ré-entrantées, leur présence peut induire un effet synergique sur l'oléophobie de surface. Ainsi, la présence de connecteurs amides peut induire également la présence d'une barrière d'énergie (cette-fois chimique) supplémentaire entre l'état de Wenzel et de Cassie-Baxter pouvant stabiliser ce dernier état. Cependant, les angles de contact à l'hexadécane ne sont ici pas très stables et ces angles n'ont été obtenus que pour une charge de dépôt d'environ 100 mC.cm⁻².

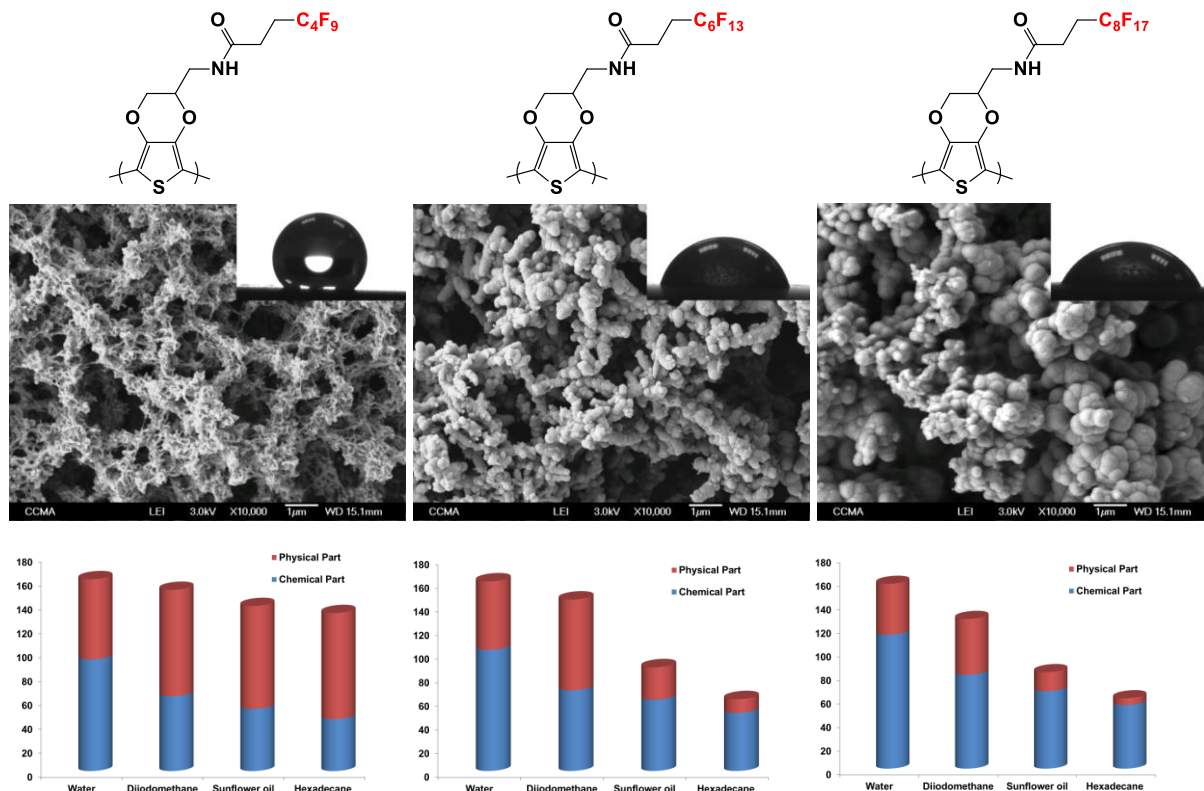


Fig. 23. Images MEB avec insertion de la forme d'une goutte d'hexadécane et influence de la structuration de surface (partie physique) et de l'hydrophobie ou oléophobie intrinsèque de polymère en fonction de la longueur de la chaîne fluorée.

III.3.3. Les dérivés de l'EDOP

De précédents travaux sur des dérivés fluorés de l'EDOP (Fig. 24a) et du ProDOP (Fig. 24b) ont montré que la diminution du pont alkylènedioxy d'une unité méthylénique pouvait faire augmenter l'oléophobie de surface d'environ 50° [ACL7]. Il a été démontré que les propriétés de surface exceptionnelles de dérivés hautement fluorés de l'EDOP sont dues à la présence de nanoporosité de surface. La formation de la nanoporosité de surface semble être due à un procédé de dopage complexe, possible uniquement si le polymère est relativement plan. L'allongement du pont d'une unité méthylène avait fortement réduit la planéité du polymère.

III.3.3.1. Influence de la nature des hétéroatomes en position 3,4

Etant donné qu'il a été démontré que le remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufres pouvait induire une suppression d'interactions intramoléculaire ainsi qu'une très forte réduction de la planéité du polymère,¹⁹ les films de polymères de dérivés du 3,4-éthylènedithiopyrrole ont été synthétisés (Fig. 24c). L'analyse de ces films a montré que ces surfaces étaient microstructurées mais ces structures étaient parfaitement lisses à une

échelle nanométrique [ACL19]. De plus, l'oléophobie de ces surfaces était encore plus faible que celles des dérivés du ProDOP. Cette étude confirme l'importance de la présence des atomes d'oxygène en position 3 et 4 dans la formation de la nanoporosité de surface et par conséquent des propriétés superoléophobes. Cette étude a également permis de montrer la possibilité d'obtenir par électrodéposition des sphères creuses notamment avec de courtes chaînes fluorées. En effet, ici la présence des atomes de soufres et la présence des chaînes fluorées courtes a induit la formation d'un polymère constitué de chaînes courtes, relativement solubles et peu compact, permettant aux gaz et certains liquides de pouvoir pénétrer à l'intérieur. Par conséquent, du liquide ou du gaz peut pénétrer à l'intérieur des structures et agir comme des « templates » pour l'élaboration de sphères creuses.

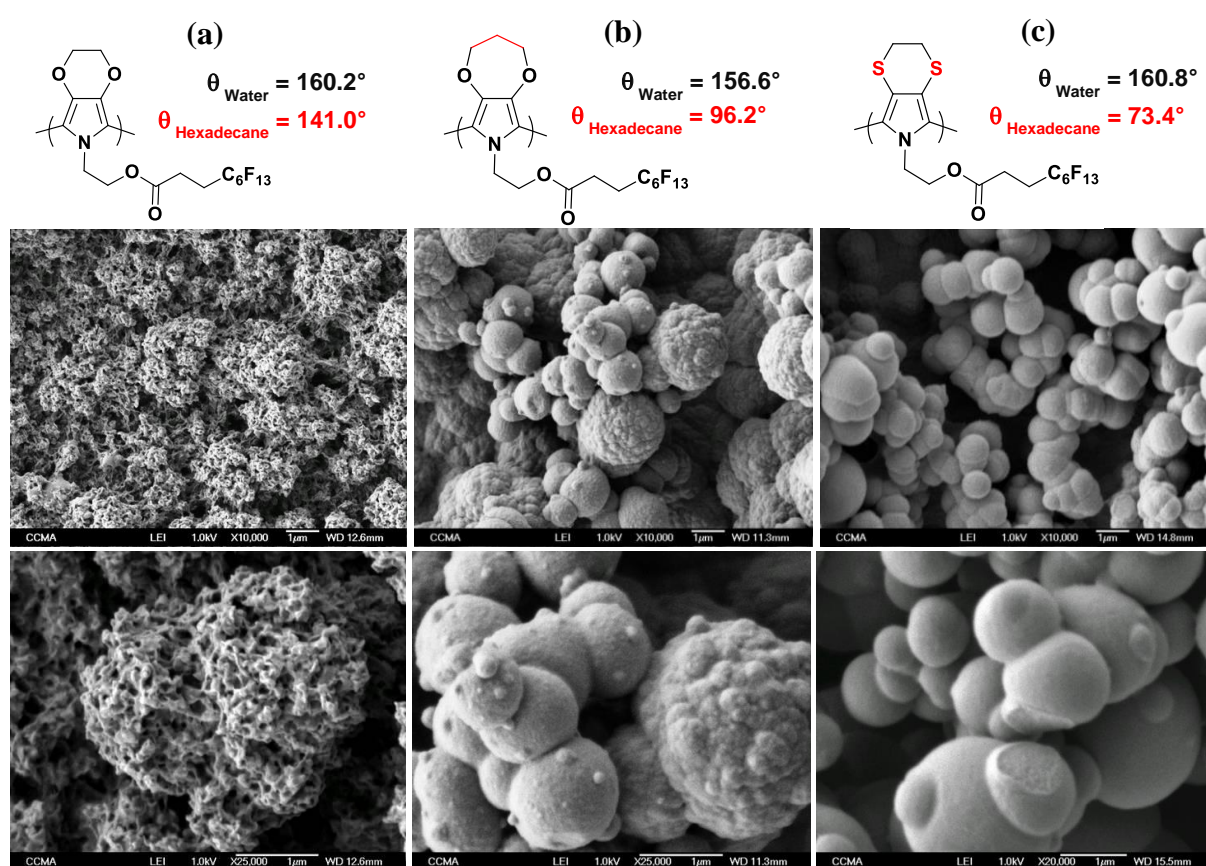


Fig. 24. Angles de contact à l'eau et l'hexadécane en fonction de la nature de monomère : (a) EDOP, (b) ProDOP et (c) EDTP.

III.3.3.2. Influence de la présence de deux chaînes fluorées

Des dérivés de l'EDOP contenant deux chaînes fluorées (2 chaînes en C_6F_{13} et C_4F_9) ont également été synthétisés et étudiés (Fig. 25). Les films obtenus par une méthode classique (potentiel imposé) n'ont pas donné de résultats satisfaisants ($\theta_{\text{hexadécane}} = 89,3^\circ$ pour le dérivé

en C_4F_9 et $110,1^\circ$ pour le dérivé en C_6F_{13}) en terme d'oléophobie [ACL25]. Ces propriétés de surface inférieures aux dérivés contenant une seule chaîne fluorée sont en partie dues aux gênes stériques occasionnées par la présence des deux chaînes fluorées lors de l'électrodéposition. En effet, l'analyse par image MEB a montré la présence de microstructures mais l'absence de nanoporosité de surface. Ces dérivés étaient donc « idéaux » pour faire une analyse de l'influence de la méthode de déposition sur les propriétés de surfaces. Des films ont ainsi été produits par dépôt galvanostatique et dépôt potentiostatique pulsé. Des films superoléophobes ont été obtenus avec le dérivé en C_6F_{13} par dépôt galvanostatique ($\theta_{\text{hexadécane}} = 140,7^\circ$ pour $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$) et dépôt potentiostatique pulsé ($\theta_{\text{hexadécane}} = 135,2^\circ$ pour tp/tr: 9s/5s). L'analyse de ces surfaces par MEB a montré cette-fois la présence de nanoporosité de surface. Afin de déterminer l'influence de l'oléophobie intrinsèque du polymère et de la structuration de surface sur les angles de contact, des films lisses ont été produits en réduisant la charge de dépôt à 1 mC.cm^{-2} . L'angle de contact à l'hexadécane pour la surface lisse du dérivé en C_6F_{13} était de $74,8^\circ$. L'influence de ces deux paramètres sur les angles de contact obtenus avec divers liquides est représentée en Fig. 25. De façon surprenante, une très forte augmentation de l'oléophobie de surface a été observée pour tous les liquides sondes testés même quand l'angle de contact de la surface lisse est bien inférieur à 90° (par exemple : pour l'octane une augmentation de $57,4^\circ$ à $107,0^\circ$ a été observée). Ceci peut être expliqué par la théorie de Cassie-Baxter par la présence de nanoporosités de surfaces lesquelles pouvant être assimilées à des structures ré-entrantes.

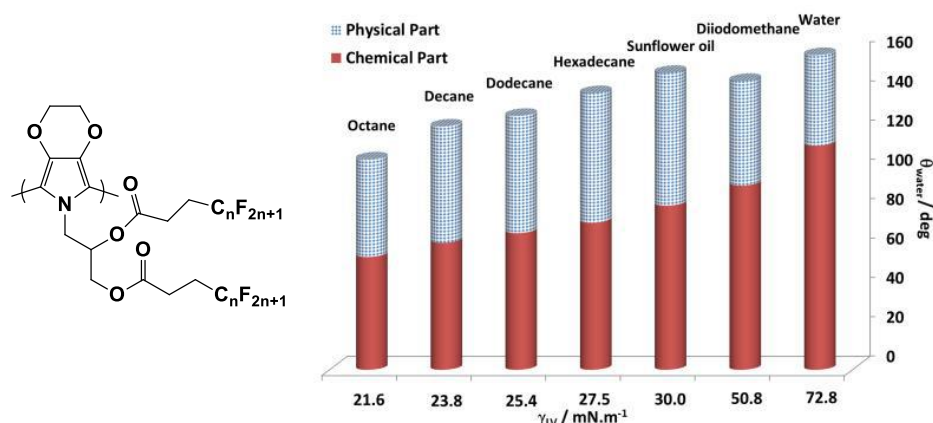


Fig. 25. Influence de la structuration de surface (partie physique) et de l'hydrophobie ou oléophobie intrinsèque de polymère sur les angles de contact statiques en fonction de la tension de surface du liquide sonde (polymère contenant 2 chaînes en C_6F_{13}).

III.3.3.3. Influence de la longueur de l'espaceur alkyle : élaboration de surfaces superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées

Avant d'étudier l'effet de l'espaceur alkyle, il a été très important d'étudier l'influence de la longueur d'une chaîne alkyle sans présence de chaînes fluorées. Ainsi, les polymères contenant des chaînes alkyles variées (de $n = 2$ à $n = 14$) représentés en Fig. 26, ont été étudiés [ACL20]. Cette étude a montré une influence très importante de la longueur de la chaîne alkyle sur la morphologie de surface et plus précisément sur la présence de nanoporosité de surface. Plus précisément, de la nanoporosité de surface a été observée pour une chaîne très courte en C_2H_5 et des chaînes très longues supérieures à $C_{10}H_{21}$. De plus, par voltamétrie cyclique, une relation a été trouvée entre la longueur de la chaîne alkyle, les gênes stériques induites par elles lors de l'électrodéposition et la présence de nanoporosité (comme observée avec l'allongement du pont alkylendioxy). Plus précisément, avec une en C_2H_5 les gênes stériques sont relativement faibles car le substituent est petit. Ensuite, les gênes stériques augmentent fortement avec la longueur de la chaîne alkyle ce qui est dû à leur forte mobilité. Pour une chaîne supérieure à $C_{10}H_{21}$, la mobilité des chaînes alkyles est fortement réduite par les interactions de van der Waals entre ces chaînes qui commencent à être très significatives. Ainsi, la présence de nanoporosité de surface peut être contrôlée par la longueur de la chaîne alkyle et de longues chaînes (supérieure à $C_{10}H_{21}$) sont à utiliser pour réduire la mobilité de certains groupements (chaînes courtes en C_4F_9 , par exemple).

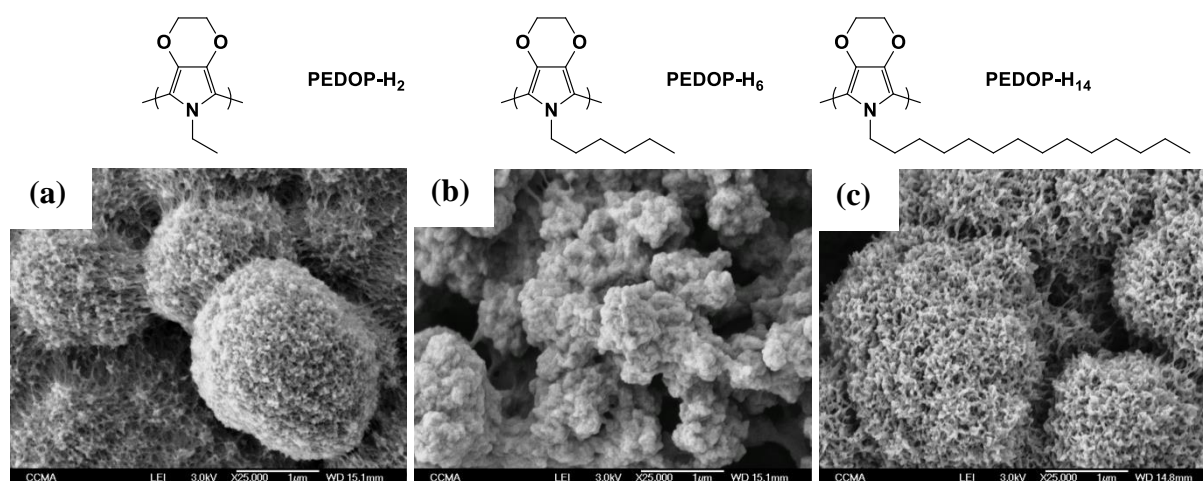


Fig. 26. Image MEB de surfaces obtenues à partir de dérivés hydrocarbonés de l'EDOP contenant des longueurs de chaînes variées : (a) éthyle, (b) hexyle et (c) tétradécyle.

Après cette étude fondamentale, l'étude de l'espaceur alkyle, entre la chaîne fluorée et l'hétérocycle, a pu être réalisée. Pour ce faire, des dérivés contenant des espaceur en C_2H_4 , C_3H_6 , C_6H_{12} et $C_{12}H_{24}$ ont été synthétisés selon la même méthode et les propriétés de surfaces

ont été étudiées (Fig. 27) [ACL17, ACL26, ACL27]. Tous ces dérivés ont permis d'atteindre des propriétés exceptionnelles de superhydrophobie mais le plus intéressant est l'étude de l'oléophobie de surface des dérivés en C_4F_9 , étant donné la difficulté pour atteindre la superoléophobie avec ces courtes chaînes. L'influence de la longueur de l'espaceur alkyle sur l'oléophobie de surface des dérivés en C_4F_9 est représentée en Fig. 27. De façon surprenante, la superoléophobie ($\theta_{\text{hexadécane}} \approx 138.5^\circ$) a été atteinte avec l'espaceur le plus long ($C_{12}H_{24}$) alors que l'oléophilie devrait augmenter avec la chaîne alkyle [ACL26]. En comparaison avec la littérature, ces propriétés de superoléophobie sont les meilleures pour des dérivés en C_4F_9 . Ici, nous avons montré que de longs espaceurs alkyles sont nécessaires pour réduire la mobilité des chaînes en C_4F_9 et par conséquent former des structures de surface avec une double échelle micro et nano, nécessaire à l'obtention de propriétés de superoléophobie avec ces courtes chaînes fluorées. De plus, comme dans le cas des dérivés de l'EDOT avec des connecteurs amides, il semblerait que les longs espaceurs alkyle peuvent induire également la présence d'une barrière d'énergie chimique supplémentaire (les forces de van der Waals entre elles) entre l'état de Wenzel et de Cassie-Baxter pouvant stabiliser ce dernier état. Ici, les angles de contact à l'hexadécane sont stables mais la stabilité peut être améliorée.

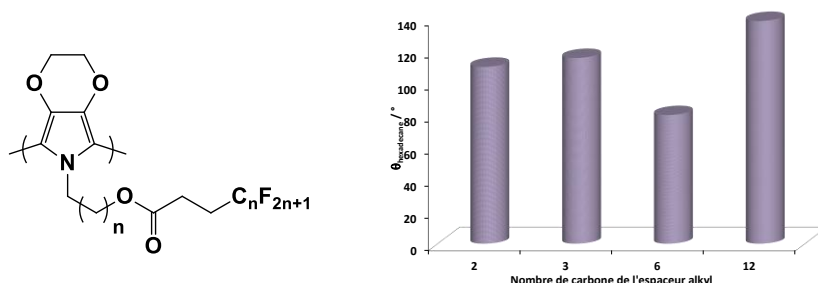


Fig. 27. Influence de la longueur de l'espaceur alkyle sur les propriétés d'oléophobie de polymères contenant des chaînes courtes en C_4F_9 .

III.3.3.4. Influence de la nature du connecteur

Précédemment, nous avons montré la possibilité d'obtenir des propriétés superoléophobes avec des chaînes en C_4F_9 soit en introduisant des connecteurs amides soit en utilisant un long espaceur alkyl. Dans le but d'améliorer encore les propriétés de surface et notamment la stabilité de dérivés contenant des chaînes en C_4F_9 , nous avons combiné à la fois la présence de connecteurs amides et long espaceur alkyle. Le monomère représenté en Fig. 28a et contenant à la fois une longue chaîne alkyle et un connecteur amide a été synthétisé et étudié [ACL34]. Si les angles de contact statiques étaient légèrement inférieurs ($\theta_{\text{hexadécane}} \approx 129.1^\circ$), cette fois

la stabilité des angles est très importante et des angles de contact à l'hexadécane supérieurs à 129° ont été obtenus pour toute charge de dépôt supérieur à 225 mC.cm^{-2} . Afin d'améliorer les propriétés d'oléophobie de surface, ce polymère a été déposé sur des grilles en acier inoxydable [pub soumise dans *J. Colloid Interface Sci.*]. En effet, la texturation de ces grilles associée à la micro et nanostructuration de ces polymères peut induire un effet synergique. Des grilles avec différentes ouvertures (de $25 \mu\text{m}$ à $800 \mu\text{m}$) ont été testées ainsi que des charges de dépôt allant de 1 à 225 mC.cm^{-2} . Cette étude a montré que les meilleures performances ($\theta_{\text{huile de tournesol}} = 150.0^\circ$ et $\theta_{\text{hexadécane}} \approx 136.0^\circ$) sont obtenues quand l'ouverture des grilles est de $100 \mu\text{m}$ et une charge de dépôt de 225 mC.cm^{-2} , comme montré en Fig. 28g. En effet, l'obtention de grilles superoléophobes peuvent être comprises en utilisant les équations de Wenzel et Cassie-Baxter (Fig. 28b). Dans l'état de Wenzel, la goutte d'huile pénètre à travers la grille car l'angle de Young du polymère lisse est inférieur à 90° pour les huiles. Seule l'équation de Cassie-Baxter peut conduire à l'obtention de grilles superoléophobes. Dans cette équation la fraction d'air présente sous la goutte est très importante pour atteindre les angles les plus élevées. Quand une goutte d'huile est déposée sur une grille superoléophobe, celle-ci est dans un état métastable de Cassie-Baxter et le dépôt de cette goutte induit une pression qui est très dépendante de sa tension de surface. La grille peut de son côté résister à une pression de pénétration qui elle est très dépendante des caractéristiques de la grille (ouverture et diamètre des fils, par exemple) et de la présence de micro- et/ou nanostructures autour des fils. Ainsi, l'huile ne peut pas pénétrer si la pression induite par la goutte est inférieure à la pression que peut supporter la grille. Dans notre cas, les propriétés sont optimales pour une ouverture de $100 \mu\text{m}$. Il faut également contrôler la polymérisation pour qu'elle n'est lieu uniquement autour des fils et que les trous ne soient pas recouverts [ACL39].

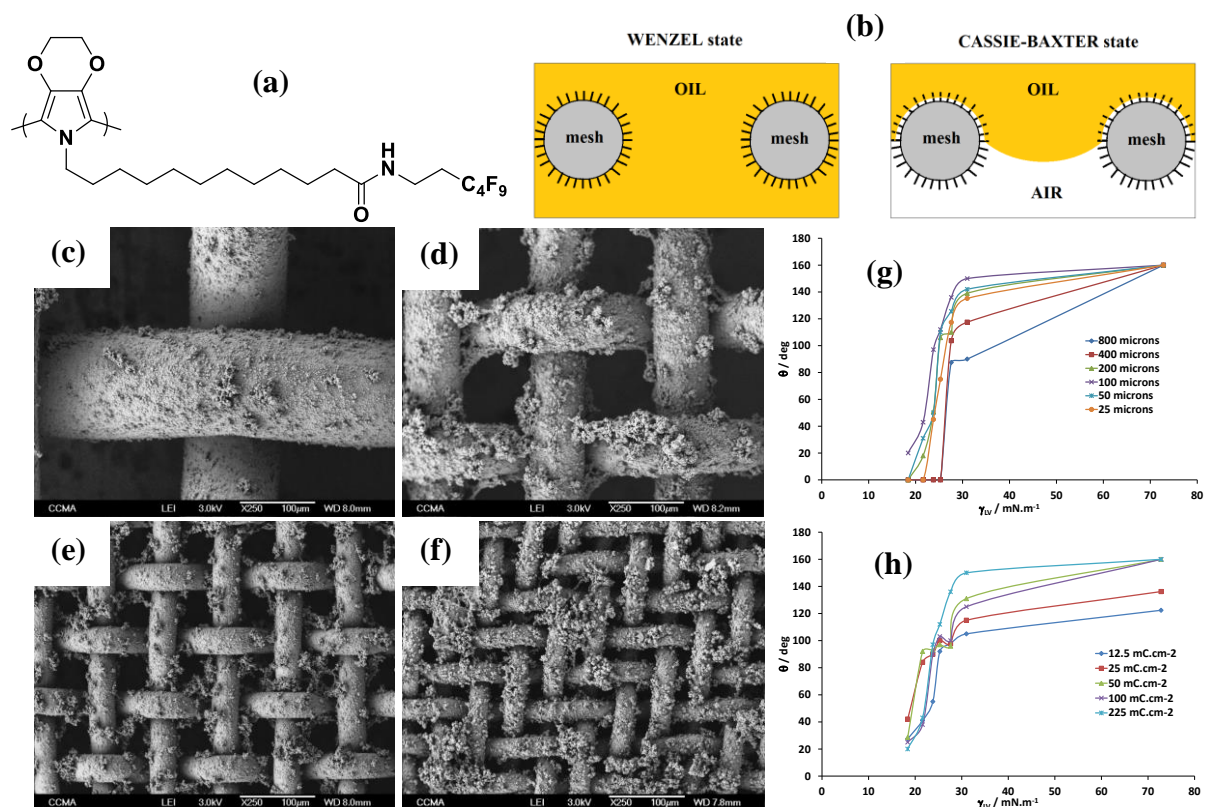


Fig. 28. (a) Monomère utilisé pour le dépôt sur grilles d'acier inoxydable. (b) Représentation schématique du modèle utilisé pour comprendre la possibilité d'obtenir des grilles superoleophobes. Images MEB en fonction de l'ouverture : (c) 200 μm , (d) 100 μm , (e) 50 μm et (f) 25 μm . Influence de l'ouverture de la grille (g) et de la charge de dépôts (h) sur les angles contact de liquides sondes de tension de surface variée.

Pour finir, nous avons également montré que, grâce aux connecteurs amides, des ions métalliques (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ou Ba^{2+}) peuvent être incluses dans le polymère (Fig. 29) conduisant à des matériaux à la fois oléophobes et hydrophiles, ce qui est extrêmement rare dans la littérature [ACL37].^{22,23} En effet, quand une goutte de liquide polaire (l'eau par exemple) est déposée, les ions migrent à l'extrême surface changeant le matériau d'hydrophobe à hydrophile. Ce type de matériau sera un des axes de recherche de ces prochaines années.

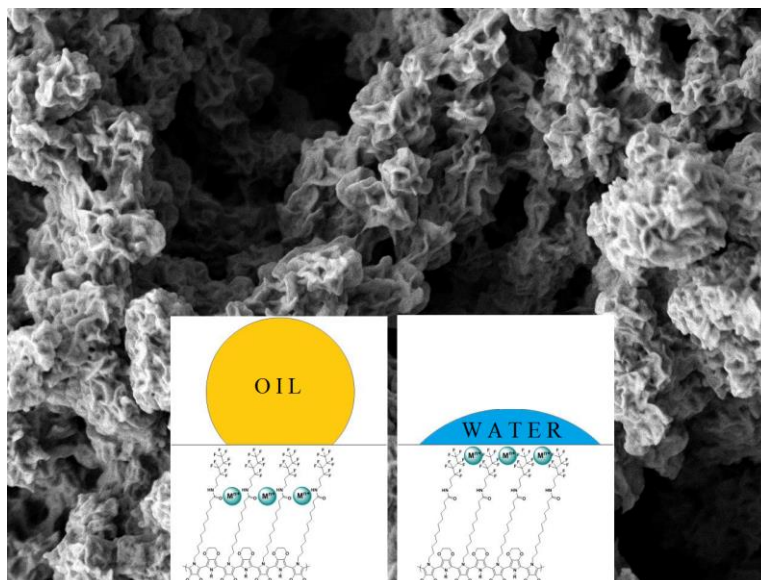


Fig. 29. Représentation schématique de l'obtention de surfaces à la fois oléophobes et hydrophiles par insertion de cations métalliques.

En conclusion, ces projets de recherche ont montré :

- la possibilité d'élaborer des surfaces superhydrophobes sans fluor en utilisant des chaînes hydrocarbonées. Les dérivés de l'EDOT sont parfait pour atteindre ces propriétés car la morphologie de surface est très sensible à la longueur de la chaîne hydrophobe ;
- que la nature de la chaîne hydrophobe (fluorée ou hydrocarbonée) n'a pas d'influence significatif sur la morphologie de surface contrairement à l'hydrophobie intrinsèque de la chaîne ;
- que la nature des hétéroatomes sur le pont alkylènedioxy a une influence très importante sur la morphologie et la mouillabilité de surface. Tandis que l'utilisation d'atomes de sulfures est très intéressante pour élaborer de longues fibres dans le cas de dérivés de l'EDOT, la présence de deux atomes d'oxygène semble être nécessaire dans cette configuration à l'élaboration de surfaces superoléophobes ;
- la possibilité d'élaborer des surfaces superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées en utilisant des paramètres clés comme des connecteurs amides et/ou de longs espaceurs hydrocarbonés.

L'ensemble de ces avancées scientifiques seront utilisées pour la suite des projets de recherche à court, moyen et long terme.

IV – PROJETS DE RECHERCHE

Après une étude importante dans la chimie des matériaux, mes projets de recherche seront surtout consacrés aux applications de ces surfaces dans des domaines scientifiques connexes. Pour cela, des partenaires appartenant à la physique ou à la biologie sont indispensables pour la réussite de ces projets.

Mes projets de recherche sont de trois types : à court terme noté « NANOTECH », à moyen terme noté « SMARTTECH » et à long terme noté « BIOTECH ». Différents partenaires seront mentionnés et participeront à ces projets.

IV.3. Projets à court terme (2013-2015)

Projet « NANOTECH »

Deux projets seront entrepris :

(i) - **Elaboration de surfaces superhydrophobes avec micro-plots et courbes**

Ce projet fait l'objet d'une collaboration avec des physiciens du LPMC dont Xavier Noblin, Franck Celestini et Céline Cohen. Un premier travail, publié dans *Soft Matter*, a déjà été réalisé en phase préliminaire afin de vérifier la faisabilité de notre approche scientifique. Il consistait en l'étude de la présence de micro-plots réguliers sur des surfaces sur l'amélioration des propriétés superoléophobes obtenus par électrodéposition. Ce travail avait entre autre montré que la présence des plots permettait d'atteindre la superoléophobie beaucoup plus rapidement et donc une quantité de polymère bien inférieure était nécessaire (environ 10 fois moins) (Fig. 30).

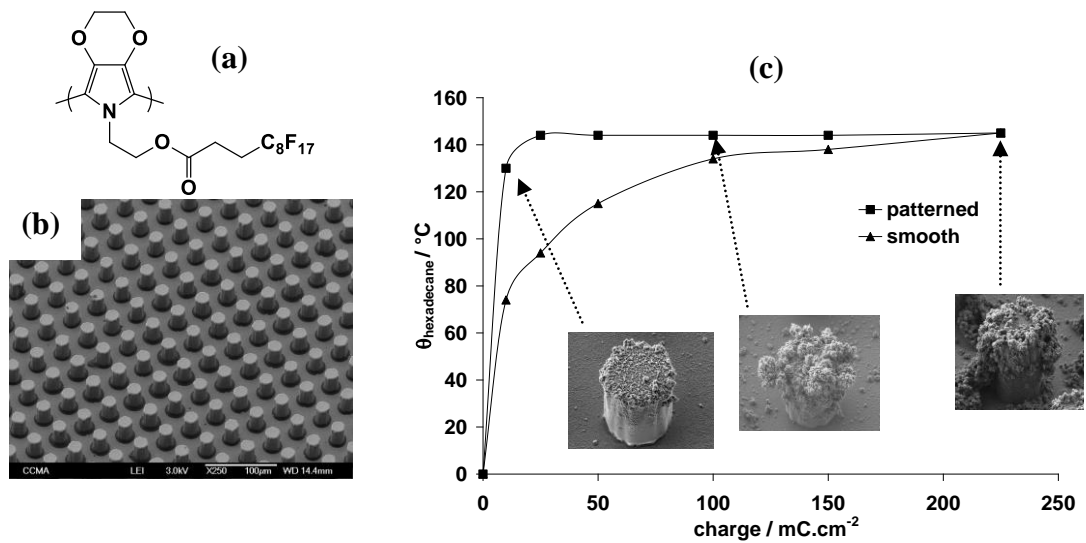


Fig. 30. (a) Monomère et (b) surface avec micro-plots utilisés. (c) Angle de contact à l'hexadécane avec et sans micro-plots.

Le but de ce projet sera de créer ce type de micro-plots sur surfaces transparentes et courbes. La transparence permettra d'étudier l'interface entre une goutte de tension de surface variable et la surface par visualisation optique (Fig. 31). La courbure permettra de faire des mesures d'hystérèse plus précises par pont capillaire (technique maîtrisée au LPMC).

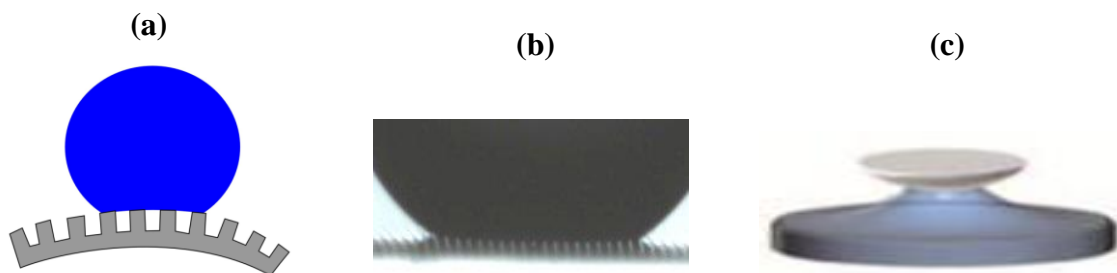


Fig. 31. (a) Représentation schématique d'une surface courbe avec micro-plots, (b) visualisation optique de l'interface et (c) mesure d'hystérèse par pont capillaire.

Des surfaces ayant à la fois des zones superhydrophobes et superhydrophiles seront réalisés dans le but d'élaborer des systèmes pour la récupération d'eau.

(ii) - Etude des propriétés antigel de surface superoléophobes

Ce projet fait l'objet d'une collaboration avec Franck Celestini du LPMC et Thomas Frisch de L'INLN. Des travaux tirés de la littérature ont montré que pour des surfaces superhydrophobes contenant des micro-plots, la présence des micro-plots non seulement ne diminue pas l'adhésion de la glace mais au contraire pouvait fortement l'augmenter (Fig. 32).²⁷ En effet, les molécules d'eau ou fines gouttelettes d'eau peuvent pénétrer les espaces entre les micro-plots pouvant favoriser l'état de Wenzel, non voulu pour ce type de propriétés.

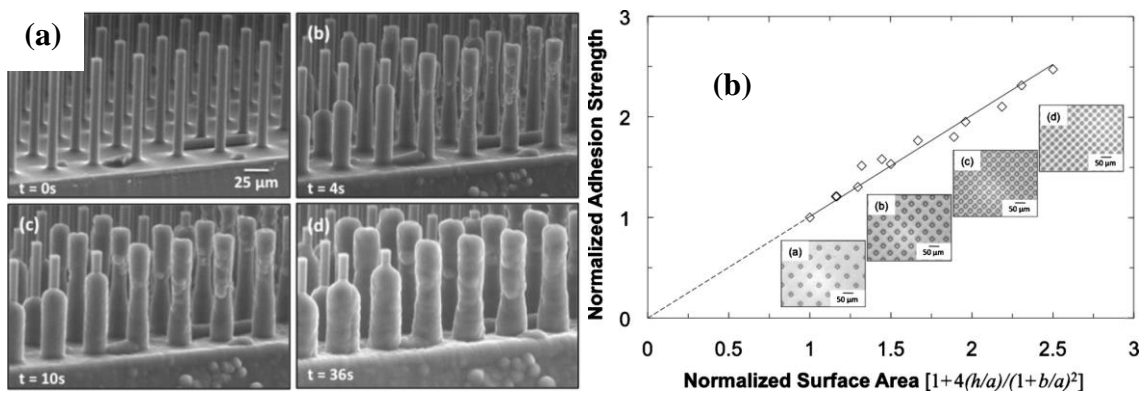


Fig. 32. (a) Surfaces avec micro-plots de diamètre et espacement variés étudiées. (b) Force d'adhésion normalisée de la glace.⁴⁰

Le but de ce projet sera d'étudier les propriétés anti-gel de surfaces superoléophobes contenant des nanoporosités favorisant l'état de Cassie-Baxter même avec des liquides de faible tension de surface. Le pouvoir antigel sera étudié de la température ambiante à 0°C, à pression et hygrométrie contrôlées, afin de visualiser et modéliser l'apparition des premières gouttelettes d'eau en fonction de la température.

IV.2. Projets à moyen terme (2014-2018)

Projet « SMARTTECH »

Elaboration de surfaces superhydrophobes réversibles: application au domaine antibactérien

L'intérêt d'utiliser les polymères conducteurs dans le domaine des matériaux réversibles est la possibilité de « switcher » d'un état dopé à un état non dopé, avec changement de la mouillabilité de surface, en changeant le voltage.^{24,25} Afin d'élaborer des surfaces à mouillabilité réversible avec plusieurs stimuli, diverses fonctions peuvent également être introduites (par copolymérisation, par exemple) comme des fonctions acides pour créer des surfaces à mouillabilité réversible en fonction du pH, ou des fonctions ammoniums pour créer des surfaces à mouillabilité réversible par échange d'anions. Un premier travail a déjà été réalisé en utilisant les monomères représentés dans la Fig. 33 dans le but d'élaborer des surfaces réversibles à la fois des matériaux réversibles en fonction du voltage et du pH. La figure montre l'évolution de l'angle de contact en fonction du pourcentage des composés et après réduction électrochimique pour dédoper le polymère puis traitement dans une solution basique pour changer les fonctions acides carboxyliques en carboxylates. Dans ce travail des matériaux réversibles de la superhydrophobie à l'hydrophile ont pu être obtenus. Ce travail a été publié dans le journal *ChemPhysChem* [ACL35].

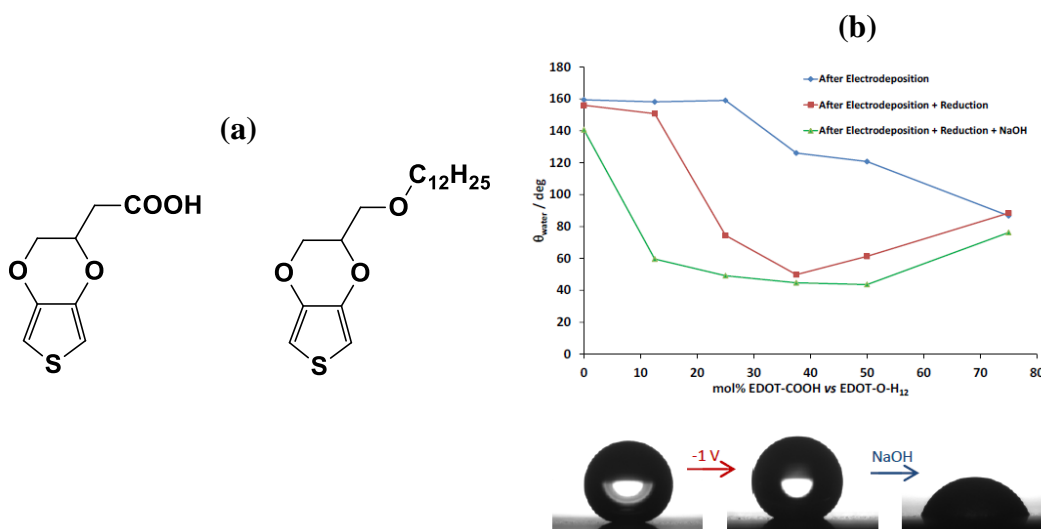


Fig. 33. (a) Monomères utilisés en copolymérisation pour l'élaboration de surface à mouillabilité réversible en fonction du voltage et du pH. (b) Angles de contact après chaque traitement [ACL34].

Etant donné l'effet très connu des fonctions ammoniums dans le domaine antibactérien, le travail consistera à élaborer des surfaces à mouillabilité réversible par électropolymérisation de monomères contenant des fonctions ammoniums (Fig. 34). D'un côté, la mouillabilité de surface pourra être modifiée à la fois par voltage et par échanges d'anions en introduisant des anions hydrophobes ou hydrophiles.²⁶ D'un autre côté, le pouvoir antimicrobiens sera étudié en collaboration avec l'INRA. De plus, une copolymérisation avec des composés fluorés aura pour but d'élaborer des matériaux à la fois superoléophobes/oléophobes et superhydrophiles/hydrophiles, ce qui est extrêmement rare dans la littérature.^{22,23}

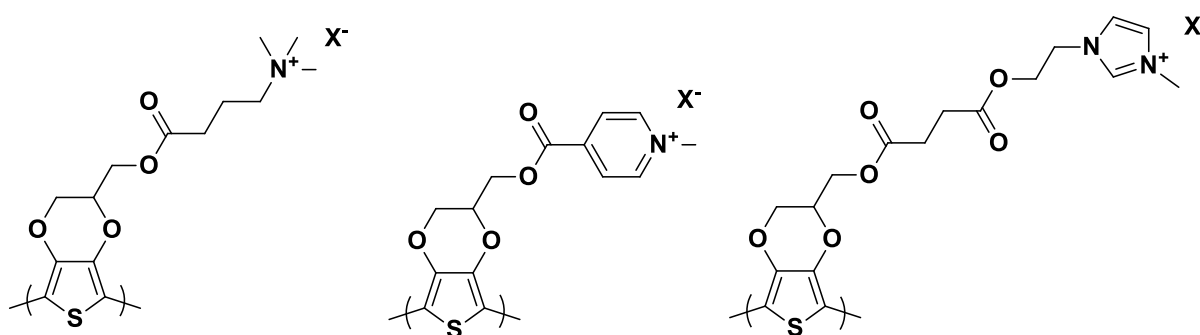


Fig. 34. Exemples de monomères originaux qui seront synthétisés et étudiés.

Un doctorant, Sabri Taleb, permettra de contribuer à l'avancement de ce projet pour permettre en 2014 le dépôt d'un programme scientifique dans le cadre d'un programme international en partenariat avec :

- L'Université fédérale du Rio Grande do Sul (Brésil);

- L'institut de recherche RIKEN (Japon);
- L'Université de Shanghai JiaoTong (Chine);
- L'Université d'Auvergne (France).

Nous travaillons actuellement avec ces groupes afin de finaliser prochainement ce consortium scientifique dans ce domaine.

IV.1. Projets à long terme (2015-2020)

Projet « BIOTECH »

Applications des surfaces superhydrophobes au domaine antibactérien

Le but de ce projet est d'étudier l'impact de la physique (structuration de surface) et de la chimie (hydrophobie intrinsèque) de surfaces superhydrophobes sur l'anti-adhésion bactérienne. Etant donné la taille des bactéries, inférieur au micron, des structurations de surfaces inférieures au micron seront privilégiées. De notre côté, deux types de surfaces sont à étudier :

- des surfaces obtenues par électrodéposition de polymères conducteurs sur substrats d'acier inoxydable. Une pré-couche de polymère sera déposée afin d'améliorer l'adhérence entre le polymère et le substrat ;
- des surfaces obtenues par polymérisation plasma de dérivés du pyrrole sur substrats de PET. Des pré-traitements par plasma oxygène seront réalisés afin de structurer les surfaces ainsi que des post-traitements par plasma CF_4 afin d'augmenter l'hydrophobie de surface. Ces surfaces seront réalisées en partenariat avec l'Université du Maine.

Ainsi, le contrôle de la morphologie et de la rugosité de surface sera primordial.

Dans le cas des dépôts électrochimiques de polymère conducteurs, deux polymères, l'un avec une chaîne fluorée et l'autre avec une chaîne hydrocarbonée seront déposés dans des conditions qui permettront d'obtenir des nanofibers de polymères de même dimension (Fig. 35). Dans ces conditions, l'effet de la chimie de surface pourra être étudié. Afin, d'étudier l'effet de la structuration de surface, des surfaces contenant les mêmes polymères mais lisses (sans structuration de surface) seront également étudiées pour avoir une référence.

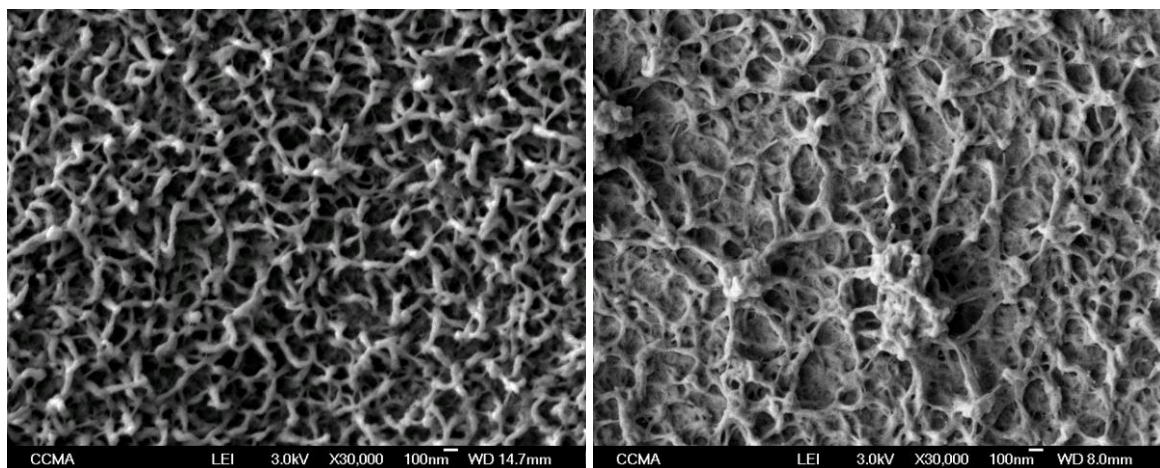
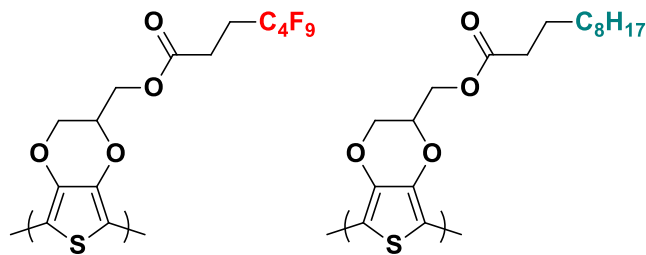


Fig. 35. Images MEB de deux types de polymères (un fluoré et un hydrocarboné).

Dans le cas de la polymérisation plasma, des nanofibres de polymère seront créées à la surface de PET par plasma oxygène (Fig. 36). Ce traitement permet, en effet, d'attaquer le substrat de PET et de créer ce type de nanostructures. Par la suite, du polypyrrole sera déposé par polymérisation plasma et des post-traitements par plasma CF_4 seront effectués afin d'obtenir des surfaces superhydrophobes. Des dérivés fluorés du pyrrole seront également testés afin de supprimer l'étape de post-traitement.

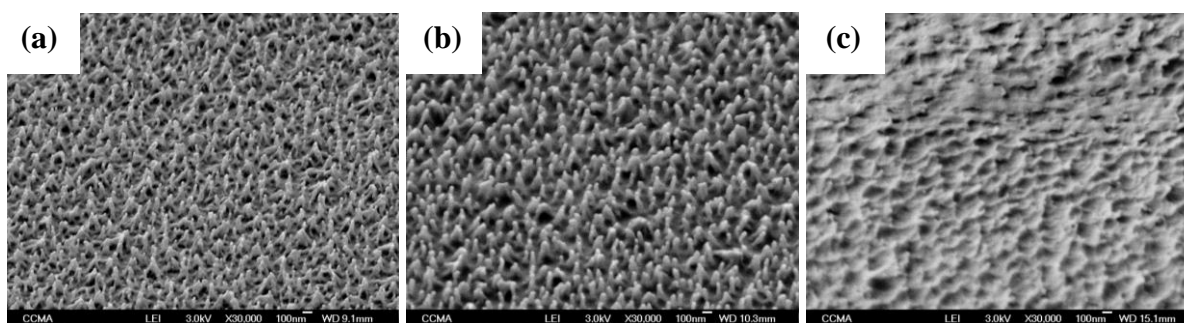


Fig. 36. Images MEB de PET après (a) plasma oxygène puis (b) polymérisation plasma du pyrrole et (c) post-traitement avec CF_4 .

Une faisabilité de ce projet à long terme a été mise en évidence par un premier programme ANR (jusqu'en 2014). Ce programme Chimie Durable - Industries - Innovation (CD2I) projet SANBACT et est en partenariat avec l'INRA, faculté des Sciences d'Orsay, Université du

Maine, Centre de Transfert de Technologie du Mans, ISHA et Eudica. Une étudiante en thèse (Jeanne Tarrade) et un post-doctorant (Elena Celia) sont associés à ce programme.

Les résultats préliminaires obtenus permettent d'envisager la poursuite à long terme de ce travail de recherche. Le dépôt d'un programme européen sur ce sujet est fortement envisagé en 2014, réunissant entre autres :

- le Joint Research Centre (Italie) ;
- l'INRA (France);



L'ensemble des projets décrits sur ces trois axes permettront une meilleure compréhension des phénomènes aux interfaces, de moduler les paramètres chimiques, de morphologie ou de rugosité en relation avec la cible biologiques ou de phénomènes physiques. Ainsi, je souhaite inscrire mes efforts de recherche vers la maîtrise des interfaces par une ouverture de mon domaine d'expertise aux challenges internationaux associant matériaux et santé publique. Un ensemble de collaboration en cours et ma participation dans de nombreux contrats permettent d'envisager positivement la réalisation de ces programmes de recherche en partenariat.

Références

- [1] Barthlott W, Schimmel T, Wiersch S, Koch K, Brede M, Barczewski M, Walheim S, Weis A, Kaltenmaier A, Leder A, Bohn HF. The *Salvinia* paradox: Superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water. *Adv Mater* 2010;22:2325-2328.
- [2] Parker AR, Lawrence CR. Water capture by a desert beetle. *Nature* 2001;414:33-34.
- [3] Gao X, Jiang L. Biophysics: Water-repellent legs of water striders. *Nature* 2004;432:36.
- [4] Briceno RD, Eberhard WG. Spiders avoid sticking to their webs: clever leg movements, branched drip-tip setae, and anti-adhesive surfaces. *Naturwissenschaften* 2012;99:337-341.
- [5] Liu K, Du J, Wu J, Jiang L. Superhydrophobic gecko feet with high adhesive forces towards water and their bio-inspired materials. *Nanoscale* 2012;4:768-772.
- [6] Wenzel RN. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem* 1936;28:988-994.
- [7] Cassie ABD, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc* 1944;40:546-551.
- [8] Liu J-L, Feng X-Q, Wang G, Yu S-W. Mechanisms of superhydrophobicity on hydrophilic substrates. *J Phys: Condens Matter* 2007;19:356002.
- [9] Nosonovsky M. Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces. *Langmuir* 2007;23:3157-3161.
- [10] Cao L, Hu H-H, Gao D. Design and fabrication of micro-textures for inducing a superhydrophobic behavior on hydrophilic materials. *Langmuir* 2007;23:4310-4314.
- [11] Wu T, Suzuki, Y. Design, microfabrication and evaluation of robust high-performance superhydrophobic surfaces. *Sens Actuators, B* 2011;156:401-409.
- [12] Choi W, Tuteja A, Mabry JM, Cohen RE, McKinley GH. A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. *J Colloid Interface Sci* 2009;339:208-216.
- [13] Tuteja A, Choi W, Ma M, Mabry JM, Mazzella SA, Rutledge GC, McKinley GH, Cohen RE. Designing superoleophobic surfaces. *Science* 2007;318:208-216.
- [14] Merz A, Schroppe R, Doetterl E. 3,4-Dialkoxypyrroles and 2,3,7,8,12,13,17,18-octaalkoxyporphyrins. *Synthesis* 1995;7:795-800.
- [15] Jeppesen JO, Takimiya K, Jensen F, Brimert T, Nielsen K, Thorup N, Becher J. Pyrrolo-annelated tetrathiafulvalenes: the parent systems. *J Org Chem* 2000;65:5794-5805.
- [16] Kudo N, Kawashima Y. Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals. *J Toxicol Sci* 2003;28:49-57.

- [17] Conder JM, Hoke RA, De Wolf W, Russell MH, Buck RC. Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environ Sci Technol* 2008;42:995-1003.
- [18] Poverenov E, Li M, Bitler A, Bendikov M. Major effect of electropolymerization solvent on morphology and electrochromic properties of PEDOT films. *Chem Mater* 2010;22:4019-4025.
- [19] a) Turbiez M, Frere P, Allain M, Gallego-Planas N, Roncali J. Effect of structural factor on the electropolymerization of bithiophenic precursors containing a 3,4-ethylenedisulfanylthiophene unit. *Macromolecules*, 2005;38:6806-6812; b) Raimundo J-M, Blanchard P, Frere P, Mercier N, Ledoux-Rak I, Hierle R, Roncali J. Push-pull chromophores based on 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) π -conjugating spacer. *Tetrahedron Lett* 2001;42:1507-1510.
- [20] Honda K, Morita M, Otsuka H, Takahara A. Molecular aggregation structure and surface properties of poly(fluoroalkyl acrylate) thin films. *Macromolecules* 2005;38:5699-5705.
- [21] a) Kinning DJ. Bulk, surface, and interfacial characterization of silicone - polyurea segmented copolymers. *J. Adhes.* 2001;75:1-26; b) George M, Snyder SL, Terech P, Weiss RG. Gelation of perfluorinated liquids by N-alkyl perfluoroalkanamides. *Langmuir* 2005;21:9970-9977.
- [22] Yang J, Zhang Z, Xu X, Zhu X, Men X, Zhou X. Superhydrophilic-superoleophobic coatings. *J Mater Chem* 2012;22:2834-2837.
- [23] a) Howarter JA, Youngblood JP. Amphiphile grafted membranes for the separation of oil-in-water dispersions. *J Colloid Interface Sci* 2009;329:127-132; b) Howarter JA, Genson KL, Youngblood JP. Wetting behavior of oleophobic polymer coatings synthesized from fluorosurfactant-macromers. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011;3:2022-2030.
- [24] Lin P, Yan F, Chan HLW. Improvement of the tunable wettability property of poly(3-alkylthiophene) films. *Langmuir* 2009;25:7465-7470.
- [25] Xu L, Chen Z, Chen W, Mulchandani A, Yan Y. Electrochemical synthesis of perfluorinated ion doped conducting polyaniline films consisting of helical fibers and their reversible switching between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *Macromol Rapid Commun* 2008;29:832-838.
- [26] Doebbelin M, Pozo-Gonzalo C, Marcilla R, Blanco R, Segura JL, Pomposo JA, Mecerreyes D. Electrochemical synthesis of PEDOT derivatives bearing imidazolium-ionic liquid moieties. *J Polym Sci: Part A, Polym Chem* 2009;47:3010-3021.
- [27] Varanasi KK, Deng T, Smith JD, Hsu M, Bhate N. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces. *Appl Phys Lett* 2010;97:234102.