

LISTE DES ABREVIATIONS

MEB : microscope électronique à balayage

EDOP : 3,4-éthylènedioxypyrrole

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxypyrrole)

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Photographie et images MEB du Lotus (22)	4
Figure 2 : Photographie et images MEB à différentes grossissements de la surface d'une feuille de taro(23).	4
Figure 3 : Photographie d'un canard sur l'eau et d'une goutte d'eau sur sa plume.	5
Figure 4 : Photographie d'un gecko (a) ainsi que sa patte (b) et son image MEB à différent grossissement (c et d) (25).	6
Figure 5 : Comportements d'une goutte d'eau sur un matériau superhydrophob(A), sur un matériau hydrophobe(B) et sur un matériau hydrophile(C) (W2).....	7
Figure 6 : Représentation de l'angle de contact sur une goutte à l'équilibre.	8
Figure 7 : Angles d'avancée et de reculée d'une goutte sur un plan incliné.	8
Figure 8 : Représentation schématique de l'état de mouillage de Wenzel Sur une surface rugueuse.	9
Figure 9 : Représentation schématique de l'état de mouillage de Cassie-Baxter sur une surface rugueuse.	10
Figure 10 : Spectre RMN du proton de l'EDOP-F4-C ₄	17
Figure 11 : Voltamogramme cyclique de l'EDOP-F4-C ₆ sur 10 scans avec une vitesse de balayage de 0,02 V.s ⁻¹ dans une solution d'électrolyte à 0,1 M de Bu ₄ NClO ₄ dans l'acétonitrile anhydre.....	19
Figure 12 : Voltamogramme cyclique de l'EDOP-F4-C ₈ sur 10 scans avec une vitesse de balayage de 0,02 V.s ⁻¹ dans une solution d'électrolyte à 0,1 M de Bu ₄ NClO ₄ dans l'acétonitrile anhydre.....	19
Figure 13 : Images MEB des films en polymère obtenus avec les dérivés PEDOP avec une charge de dépôt de 400 mC.cm ⁻² en utilisant acétonitrile anhydre comme solvant.	23

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1 : Synthèse d'EDOP-OH	15
Schéma 2 : Synthèse des segments acides mixtes	15
Schéma 3 : Réaction d'estérification pour l'obtention des monomères de la série EDOP-F ₄ -C _n	16

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Attribution des signaux de spectre RMN ¹ H du monomère EDOP-F ₄ -C ₄	17
Tableau 2 : Données électrochimiques des monomères de la série EDOP-F ₄ -C ₄	18
Tableau 3 : Données de rugosité (Ra et Rq) et de mouillabilité pour des films de la série EDOP-F ₄ -C _n en fonction des charges de dépôt (12.5, 25, 50, 100, 200 et 400 mC.cm ⁻²) ; Polymérisation dans une solution de 0,1 M Bu ₄ ClO ₄ /acétonitrile anhydre.	21

TABLE DES MATIERES

DEDICACE.....	I
REMERCIEMENT	III
LISTE DES ABREVIATIONS.....	IV
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES SCHEMAS.....	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	VI
TABLES DES MATIERES	VII
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I Généralités sur les surfaces nanostructurées	2
I.1. Les surfaces anti-mouillantes	3
I.1.1. Dans le règne végétal	3
I.1.2. Dans le règne animal	5
I.2. Les théories de la mouillabilité.....	6
I.2.1. Surfaces lisses	7
I.2.1.1. Equation de Young-Dupré	7
I.2.1.2. L'hystérésis de l'angle de contact.....	8
I.2.2. Surfaces rugueuses	8
I.2.2.1. Le modèle de Wenzel.....	9
I.2.2.2. Equation Cassie – Baxter	9
I.3. Applications des surfaces anti-mouillantes	10
I.3.1. Tissus et textiles	11
I.3.2. Anticorrosion.....	11
I.3.3. Séparation huile/eau	12
CHAPITRE II ELECTRODEPOSITION ET CARACTERISATION DES FILMS	
POLYMERES A BASE D' EDOP.....	13
II..1. Synthèse et électropolymérisation des monomères à base d'EDOP	14
II.1.1. Synthèse des monomères à base d'EDOP	14
II.1.1.1. Synthèse du (3,6-dihydro-2H-[1,4] dioxino [2,3- <i>c</i>]pyrrol-2-yl) méthanol (EDOP-OH) et des segments acides mixtes (fluorocarboné et hydrocarboné)	14
II.1.1.2. Synthèse des monomères à base d'EDOP	15
II.1.1.3. Spectre RMN ¹ H de l'EDOP-F ₄ -C ₄	16
II.1.2. Electropolymérisation des monomères à base d'EDOP	17

II.1.2.1. Potentiels d'oxydation des monomères(46).	17
II.1.2.2. Voltamogrammes cycliques	18
II.2. Caractérisation des films polymères à base d'EDOP	20
II.2.1. Mouillabilité et rugosité des films polymères	20
II.2.2. Etude morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	22
Conclusion générale	24
Références bibliographiques.....	25

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, le contrôle de la mouillabilité de surface des matériaux à faible énergie de surfaces a suscité beaucoup d'intérêt à cause de leurs propriétés indispensables dans notre vie moderne. Les surfaces nanostructurées (anti-mouillantes) sont considérées aujourd'hui comme l'un des moteurs de la future révolution industrielle. Et avec les progrès récents en nanotechnologie, diverses percées technologiques sur ces matériaux super/parahydrophobes et leurs applications (1,2), ont été notées ; ces surfaces présentent en effet, un potentiel de développements et d'applications considérables en particulier dans le domaine des matériaux (3-7) tels que :l'anti-usure (1,2), l'anti-bactérien (8), l'anti-corrosion (9), les membranes de séparation huile/eau ou systèmes de collecte d'eau, les textiles imperméables à l'eau et les dispositifs optiques (10-15).

Des études opérées sur plusieurs espèces naturelles (animales et végétales) ont permis de comprendre que, la mouillabilité de surface repose principalement sur les relations entre les propriétés physico-chimiques. Aujourd'hui, par une approche biomimétique qui s'inspire de la nature, plusieurs procédés ont été mis en place pour reproduire ces surfaces micro et/ou nanostructurées, afin d'aboutir à des propriétés de mouillabilité particulière (16-17). L'association d'une composition chimique intrinsèquement hydrophobe et d'une texturation multi-échelle serait à l'origine des propriétés de surface assez particulières de ces matériaux à l'instar de l'effet lotus ou l'effet rose de pétales. C'est dans ce contexte que, des modèles tels que celui de Wenzel (18) et de Cassie-Baxter (19-20) ont été établis pour expliquer la possibilité d'augmenter ou de réduire le caractère hydrophobe en jouant sur la texturation de surface. La maîtrise des conditions optimales, vis-à-vis de la composition des matériaux, commence donc par le choix de la structure moléculaire ou du noyau qui présente les meilleures performances.

Dans le but d'élargir une gamme de monomères susceptibles de donner des films polymères, plusieurs types de noyaux polymérisables sont utilisés en raison de leurs propriétés de conductibilité et de leur faible potentiel d'oxydation. Parmi ces derniers on peut citer le 3,4-éthylène dioxyptyrrole (EDOP).

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de ce travail qui consiste à faire une étude bibliographique de surfaces nanostructurées par électropolymérisation de monomères à base de 3,4-éthylène dioxyptyrrole (EDOP). Le manuscrit se présente en deux chapitres

- ✓ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les surfaces antimouillantes.
- ✓ Le second chapitre est relatif à l'électrodéposition et à la caractérisation de surface et de morphologie des différents films polymères.



CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES SURFACES NANOSTRUCTURÉES

INTRODUCTION

Les surfaces nanostructurées constituent un ensemble de matériaux dont l'une des dimensions peut prendre une taille nanométrique (W1). Certaines d'entre elles, présentent des propriétés anti-mouillantes.

En effet, le phénomène de mouillabilité s'est fortement inspiré du biomimétisme pour se développer. Par la suite des scientifiques armés de modèles mathématiques comme ceux de Young, Wenzel et Cassie-Baxter, ont essayé d'expliquer la géométrie de ces matériaux à mouillabilité particulière. La deuxième partie du chapitre s'intéresse à quelques applications des surfaces anti-mouillantes.

I.1. Les surfaces anti-mouillantes

L'observation des propriétés de surface de certaines espèces végétales et animales a mis en lumière des phénomènes de mouillabilité extrêmes (21) tels que l'anti adhésion de l'eau à la surface de certains matériaux.

I.1.1. Dans le règne végétal

Le phénomène le plus connu de mouillabilité extrême est l'effet auto-nettoyant des feuilles de *Nelumbo Nucifera* aussi connu sous le nom de *Lotus* (22). En effet, à la surface des feuilles de *Lotus*, l'eau perle et sous de très faibles angles d'inclinaison, roule sur la feuille entraînant les saletés qui s'y trouvent permettant ainsi de limiter toutes autres contaminations bactériennes. Ce phénomène, qualifié de phénomène extrême de mouillabilité, est communément appelé effet *Lotus*. Il est dû à la morphologie de la feuille ainsi qu'à sa composition.

L'observation à l'échelle du micromètre de la feuille montre une morphologie sous forme de « plot ». A l'échelle du nanomètre, ces « plots » présentent eux aussi des nanocristaux (22) : la composition de la feuille, faite de cristaux de cire, joue un rôle dans le comportement mouillant de ces plantes. Plus précisément, ce n'est pas la composition de la feuille qui importe réellement mais plutôt la *cuticule*, c'est-à-dire une couche qui protège les organes aériens des végétaux. La *cuticule* est composée successivement de couches de cire et d'acide gras hydrophobes (hydrocarbure aliphatique) appelés *cutine*, cet ensemble est nommé la cire cuticulaire.

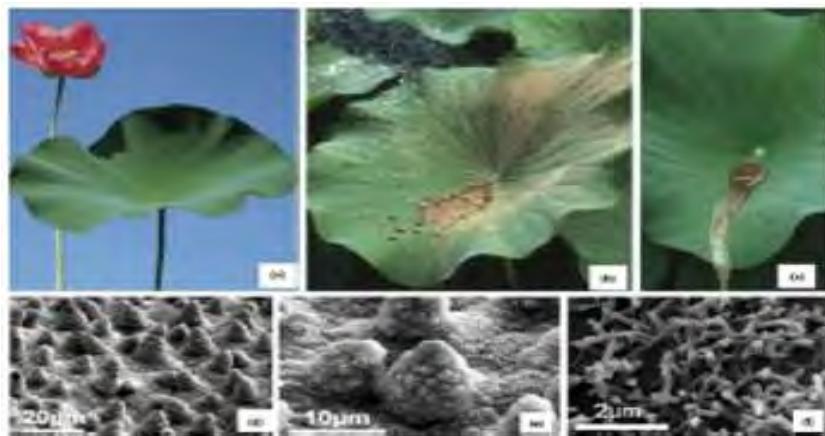


Figure 1 : Photographie et images MEB du Lotus (22)

En plus les feuilles de *lotus*, la flore présente d'autres surfaces superhydrophobes, par exemple la feuille de taro. Une structuration de surface et une propriété de mouillabilité similaire aux feuilles de *lotus* ont également été observées sur la feuille de taro. L'épiderme de ces feuilles présente une superhydrophobie avec une structuration hiérarchique unique comme le montre la figure 2. Sur le dessus de la surface de nombreuses bosses elliptiques avec un diamètre moyen d'environ 10 nm sont uniformément réparties dans leurs grottes correspondantes, semblables à des nids, formant une microstructure sur la feuille. À l'échelle nanométrique, la surface présente de nombreuses broches harmonieusement disséminées sur toute la surface pour augmenter la quantité d'air emprisonné dans la surface (23).

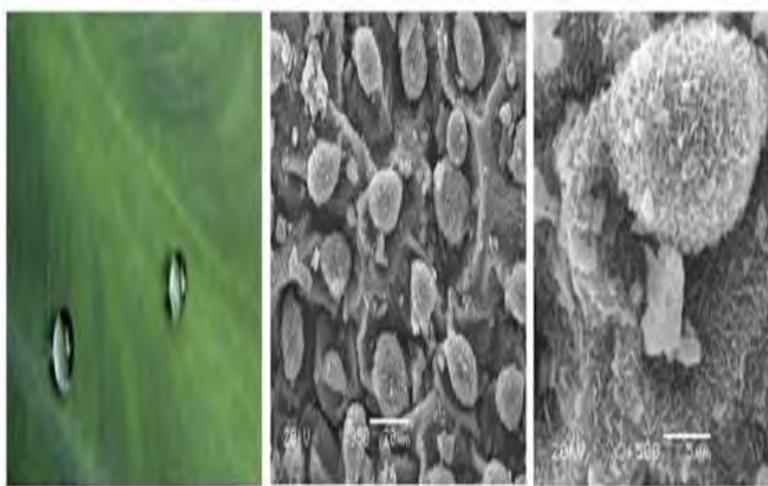


Figure 2 : Photographie et images MEB à différentes grossissements de la surface d'une feuille de taro(23).

I.1.2. Dans le règne animal

Les propriétés superhydrophobes ne se trouvent pas exclusivement chez les végétaux mais également dans la faune. A ce niveau, certains animaux et insectes possèdent des propriétés anti-mouillantes. En effet, le canard possède des plumes avec des propriétés extraordinaires. Contrairement aux exemples vus précédemment, la superhydrophobie des plumes de canard ne réside pas de la structuration ou de la morphologie de surface des plumes mais plutôt à une glande qu'il possède. Cette glande appelée glande uropygienne sécrète une substance lipophile (24). Avant d'entrer en contact avec l'eau, ils recouvrent leurs plumes de cette substance huileuse qui a pour activité de repousser l'eau.



Figure 3 : Photographie d'un canard sur l'eau et d'une goutte d'eau sur sa plume.

On observe également le phénomène de « *effet Lotus* » sur de nombreuses autres espèces animales. Le gecko est l'une des rares espèces de reptile vivant dans le désert possédant une peau hautement hydrophobe. Des études de morphologie étudiées sur la face de ces pattes ont montré de petites bosses recouvertes de poils microscopiques bien alignés (25) appelés soies (voir figure 4). La microstructuration de ces pattes se termine par des centaines de pointes de diamètre nanométrique (100-200 nm), ce qui permet au gecko de développer une surface de contact immense et donc des forces de Van der Waals suffisantes pour défier la gravité dans toutes les positions.

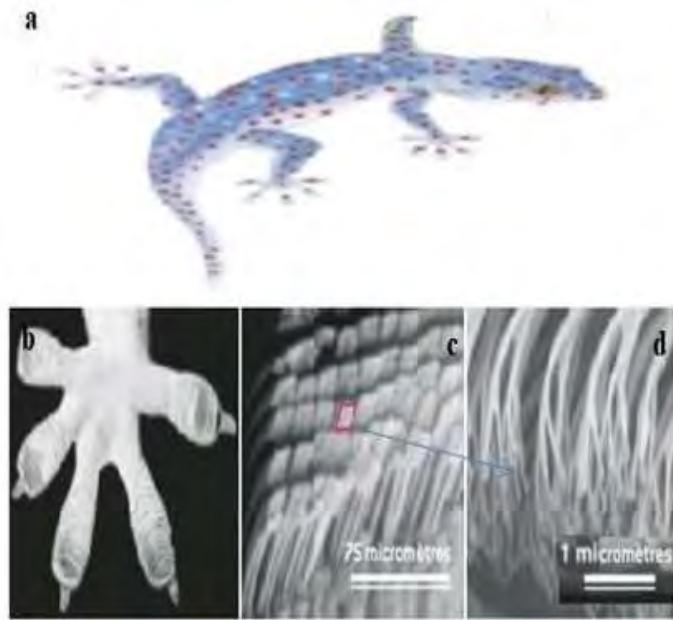
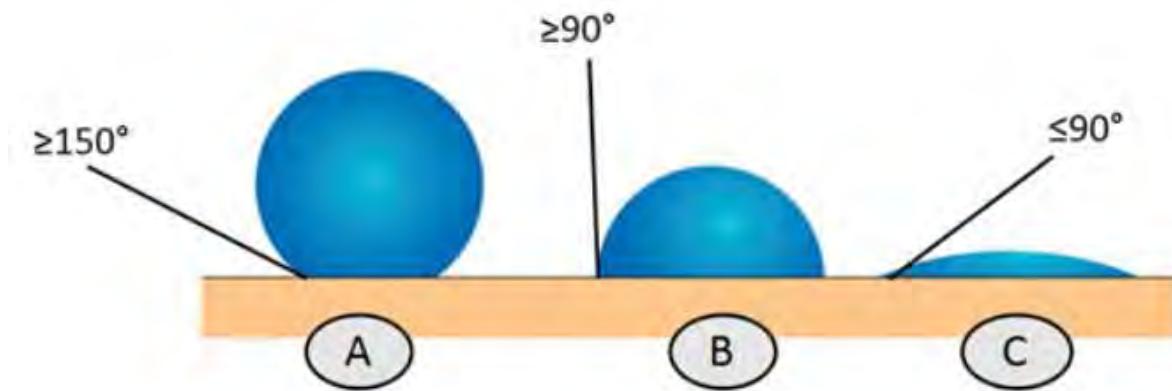


Figure 4 : Photographie d'un gecko (a) ainsi que sa patte (b) et son image MEB à différent grossissement (c et d) (25).

Les scientifiques en général et chimistes en particuliers se sont inspirés de ces surfaces antimouillantes naturelles pour élaborer des théories de la mouillabilité.

I.2. Les théories de la mouillabilité

La mouillabilité peut être définie comme l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide (W1). L'aspect identique entre toutes les surfaces naturelles anti-mouillantes est leur rugosité. Et dans la plupart des cas, en dehors de la dimension micrométrique les surfaces sont en plus composées d'une seconde échelle de rugosité, de dimension nanométrique. Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur une surface solide horizontale, elle adopte à l'équilibre une forme particulière de tel sorte qu'un angle peut se former entre : le plan de la surface et la tangente à la goutte au point d'intersection (solide/liquide). Cet angle est défini comme l'angle de contact θ . En pratique, l'angle de contact θ prend des valeurs variées. Si on pose une goutte d'eau sur un matériau (surface solide) et que l'angle de contact est supérieur ou égal à 90° , ce matériau est hydrophobe. Si l'angle de contact est supérieur ou égal à 150° , alors le matériau est superhydrophobe. Si l'angle de contact est inférieur à 90° , alors le matériau est considéré comme hydrophile (W2).



- A : goutte sur un matériau super-hydrophobe**
- B : goutte sur un matériau hydrophobe**
- C : goutte sur un matériau hydrophile**

Figure 5 : Comportements d'une goutte d'eau sur un matériau superhydrophobe(A), sur un matériau hydrophobe(B) et sur un matériau hydrophile(C) (W2).

I.2.1. Surfaces lisses

Dans cette sous partie, on trouve, dans la littérature, deux modèles d'équation permettant de décrire l'influence de la morphologie d'une surface lisse sur le mouillage : le modèle de Young- Dupré et l'hystérésis de l'angle de contact.

I.2.1.1. Equation de Young-Dupré

Le phénomène de mouillabilité observable depuis des siècles ne sera étudié et mis en évidence qu'en 1805 par Young Dupré, qui va démontrer que l'angle de contact de la goutte avec la surface est indépendant de sa taille, mais dépend des tensions superficielles entre les trois interfaces (W2). Il va donc en induire la formule suivante :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Où γ_{SV} , γ_{SL} , et γ_{LV} désignent respectivement la tension superficielle (tension ou énergie qui existe à la surface de séparation de deux milieux) des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur (W2).

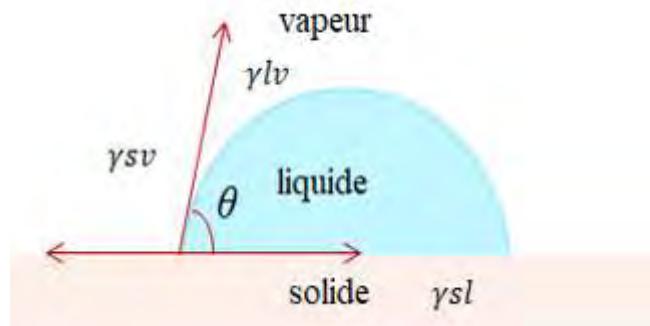


Figure 6 : Représentation de l'angle de contact sur une goutte à l'équilibre.

En réalité, l'équation de Young ne peut s'employer que dans le cas des surfaces parfaitement lisses, sans rugosité et totalement homogènes (26).

I.2.1.2. L'hystérésis de l'angle de contact

La loi de Young définit donc une seule valeur d'angle de contact. Mais d'autres scientifiques ont montré que ce calcul d'angle à valeur unique pose problème car il existe pour chaque matériau toute une plage de valeurs comprises entre l'angle d'avancée θ_a et l'angle de reculée θ_r ($\theta_r < \theta_a$) (figure 7). L'écart entre ces valeurs est appelé hystérésis et est dû aux imperfections du solide. L'hystérésis est la cause de l'accrochage du liquide au solide (W2).

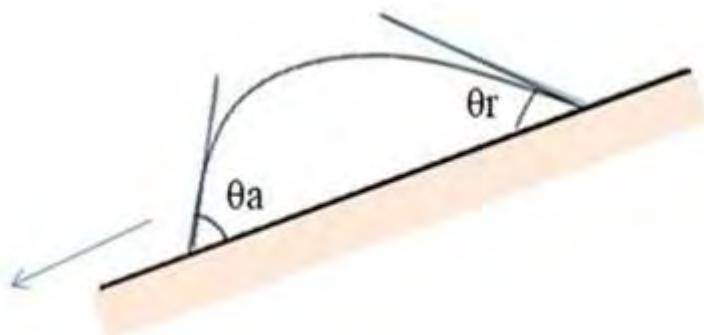


Figure 7 : Angles d'avancée et de reculée d'une goutte sur un plan incliné.

L'hystérésis est caractérisée comme la différence de ces deux angles et est définie :

$$H = \theta_a - \theta_r$$

I.2.2. Surfaces rugueuses

Toujours, d'après la littérature, on trouve deux modèles d'équation permettant de décrire l'influence de la morphologie des surfaces rugueuses sur le mouillage : le modèle de Wenzel (27) qui estime une surface rugueuse imprégnée par le liquide, et le modèle de Cassie-Baxter

(28) qui modélise le mouillage d'un substrat rugueux lorsque le liquide n'envahit pas la rugosité.

Ces deux modèles permettent de calculer l'angle de contact entre un liquide et un matériau rugueux. Ils ont repris la méthode de calcul de Young mais ont montré que l'angle de contact peut être modifié par la rugosité d'une surface (W2).

I.2.2.1. Le modèle de Wenzel

La mouillabilité des surfaces chimiquement homogènes et rugueuses a été étudiée par Wenzel en 1936 (29). Le modèle de Wenzel admet qu'une goutte posée sur une surface rugueuse épousera la rugosité du matériau (figure 8). Ainsi, si on appelle $\text{Cos}\theta^w$ le cosinus de l'angle de contact de la goutte sur un matériau rugueux, Wenzel considère que :

$$\text{Cos}\theta^w = r \cos \theta$$

Où r est la rugosité et θ est l'angle de contact calculé à partir de la formule de Young (W2).

$$r = \frac{\text{Surface-réelle}}{\text{Surface-apparente}} \geq 1$$

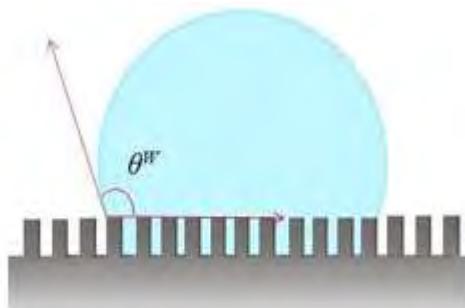


Figure 8 : Représentation schématique de l'état de mouillage de Wenzel Sur une surface rugueuse.

I.2.2.2. Équation Cassie – Baxter

Le modèle de Cassie ou de Cassie-Baxter date de 1944 suppose, que les gouttes n'épousent pas les rugosités du matériau mais restent au sommet (figure 10). Il y aura donc de l'air sous la goutte, entre les rugosités. Pour comprendre la formule de Cassie-Baxter il faut définir φ_s qui désigne la fraction de la surface sur laquelle est posée l'eau (surface posée sur le matériau/surface totale recouverte) et φ_{air} fraction d'interface avec l'air.

On a donc :

$$\varphi_s + \varphi_{air} = 1.$$

Selon le modèle de Cassie :

$$\text{Cos}\theta^{\text{CB}} = -1 + \varphi_s (\text{cos}\theta + 1)$$

Où $\text{Cos}\theta^{\text{CB}}$ définit toujours le cosinus de l'angle de contact qui prend en compte la rugosité et $\text{cos}\theta$ est le cosinus de l'angle de contact calculé à partir de la formule de Young. Cette formule est donc différente de celle de Wenzel. Mais comme dans le modèle de Wenzel, elle prend en compte l'augmentation de l'angle de contact pour un matériau à surface rugueuse dans le cas d'un matériau hydrophobe (W2).

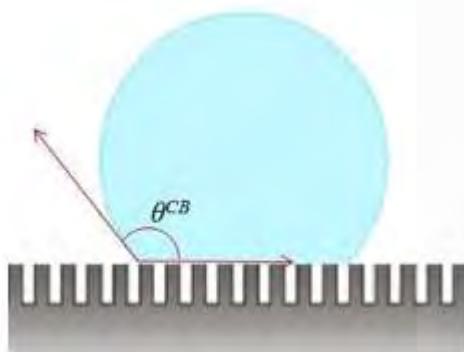


Figure 9 : Représentation schématique de l'état de mouillage de Cassie-Baxter sur une surface rugueuse.

I.3. Applications des surfaces anti-mouillantes

En vertu des propriétés excellentes qu'elles ont présentées, nous retrouvons les surfaces anti-mouillantes dans de nombreuses applications telles que les vitres, les écrans, la construction, les moyens de transport, les revêtements antibactériens, les textiles, les piles, etc. Les surfaces transparentes des dispositifs optiques seraient aussi concernées par ces applications (30). Ces propriétés peuvent également être utilisées pour la réduction des forces de frottement des liquides (31-32) grâce à un état de mouillage et dans des applications industrielles très diverses telles que les tissus et les textiles, l'anticorrosion et la séparation huile/eau.

I.3.1. Tissus et textiles

L'application de revêtement anti-mouillant sur les tissus et textiles présentant une excellente résistance à l'eau et toute autre contrainte est aujourd'hui très sollicitée. Dès lors il est donc fondamental que ces textiles superhydrophobes soient mécaniquement robustes pour résister aux contraintes inévitables telles que, les nombreuses répétitions de lavage, les rayures et les plis, tout en conservant les propriétés spécifiques aux tissus (confort, douceur). La pression maximale que les tissus peuvent supporter est élevée en fonction de la tension superficielle du liquide et ces paramètres géométriques (33). Cependant, les fibres à l'échelle nanométrique peuvent présenter des propriétés superhydrophobes extrêmement stables et peuvent même résister à l'impact de la pluie. L'une des stratégies pour obtenir des textiles superhydrophobes durables et robustes, est de disposer d'une interface résistante entre le textile et l'enduction. De même, la formation de liens covalents entre les nanostructures et les fibres est aussi considérée comme une méthode importante pour améliorer la stabilité mécanique de ces nanostructures (34- 36).

I.3.2. Anticorrosion

La corrosion est l'un des phénomènes qui constitue un sérieux problème dans notre société et les pertes directes et indirectes qui en résultent sont estimées à 3,4 % du produit brut mondial en 2013 (37). Cependant la corrosion des métaux a fait l'objet d'une attention accrue ces dernières années. Une grande variété d'approche a été développée pour inhiber la réaction corrosive, notamment l'utilisation de peinture à l'huile et de pigments contenant du chromate comme revêtements anticorrosion. En raison de leur toxicité des stratégies alternatives doivent être testées pour les remplacer. Récemment, les polymères conducteurs sont apparus comme un candidat approprié pour optimiser la protection des métaux tout en gardant la conductivité. Il a été démontré dans la littérature que les revêtements superhydrophobes sont utilisés sur une large variété de surfaces de matériaux d'ingénierie tels que, Al, Cu, Fe, Ti, Zn, alliage et acier, pour améliorer leur résistance à la corrosion. Inspirés par les matériaux naturels ayant une mouillabilité particulière, le mécanisme de résistance à la corrosion des surfaces superhydrophobes pourrait être attribué à la présence de la couche d'air (état de Cassie-Baxter) entre le substrat et la solution, ce qui constitue une barrière efficace pour empêcher la migration des ions corrosifs.

I.3.3. Séparation huile/eau

La séparation des liquides, en particulier celle huile/eau, est donnée de plus en plus de considération en raison des marées noires et des émissions d'eaux usées huileuses des industries. De nombreuses séries de matériaux superoléophobes/superhydrophiles tels que la maille métallique, l'éponge en nanotube de carbone, le textile et le film polymère sont rapporté à l'état actuel et utilisé pour la séparation huile/eau.

CONCLUSION

Ce premier chapitre, nous a permis de présenter les principes qui régissent l'interaction des gouttes d'eau avec les surfaces structurées. Nous avons détaillé comment la nature a inspiré les chercheurs scientifiques à travailler sur la chimie des Surfaces et Interfaces. Pour y parvenir, différentes espèces de plantes, d'animaux, et d'insectes possédant des propriétés de surface étonnante ont été présentés pour mettre en évidence la structuration ou morphologie de leur surface.

Nous avons présenté les différents modèles qui permettent de caractériser la mouillabilité d'une surface. C'est ainsi, que nous avons illustré l'angle de contact, la tension superficielle et l'hystérésis qui sont des caractérisations complémentaires pour les surfaces anti-mouillantes. La texturation de la surface complexifie l'interaction entre les gouttes d'eau et les surfaces et deux scénarios peuvent expliquer le phénomène : soit le liquide suit la topographie de la surface (modèle de Wenzel) ; soit l'air reste piégé en dessous du liquide et donc la goutte se trouve partiellement sur l'air (modèle Cassie-Baxter ou état *fakir* : c'est le seul modèle capable d'expliquer la superhydrophobie). Tout cela laisse à penser que toutes les morphologies de surfaces sont loin d'être équivalentes. Nous avons mis en exergue quelques applications pratiques de la mouillabilité.

Dans la suite, nous essayons d'élaborer des matériaux artificiels anti mouillantes d'inspiration naturelle.

CHAPITRE II

ELECTRODEPOSITION ET CARACTERISATION DES films POLYMERES A BASE D'EDOP

La reproduction de surface nanostructurées ayant des propriétés anti mouillantes a constitué un nouveau challenge pour les scientifiques depuis la découverte de telles surfaces dans la nature.

En effet, dans ce chapitre nous rapportons l'élaboration de surface par électropolymérisation de monomères à base de 3,4-éthylènedioxypyrrole (EDOP) comportant une chaîne fluorocarbonée courte (C_4F_9) et une chaîne d'alkyl de longueurs variables (C_2H_5 à $C_{12}H_{25}$). Par la suite, les différents films polymères obtenus sont caractérisés par surface et morphologie.

II..1. Synthèse et électropolymérisation des monomères à base d'EDOP

Pour préparer des surfaces structurées, l'électropolymérisation, l'une des approches ascendantes, est une technique très intéressante et rapide avec un contrôle par paramètres électrochimiques et la structure du monomère (38-42). Cette technique consiste en l'oxydation électrochimique d'un monomère pour déposer la conduite de films polymères sur une électrode de travail. Afin de contrôler aussi l'énergie de surface, les substituants peuvent être facilement greffés sur le monomère. Des chaînes linéaires d'hydrocarbures ou de fluorocarbones sont souvent utilisées pour des propriétés superhydrophobes.

En effet, Dramé et al (43) ont élaboré par électropolymérisation des films polymères à partir des noyaux polymérisables du 3,4-éthylènedioxothiophène (EDOT) substitués par différents groupements hydrophobes telles que des chaînes mixtes hydrocarbonées et fluorocarbonées. Des structures fibreuses avec des propriétés anti- mouillantes exceptionnelles ont été obtenues.

II.1.1. Synthèse des monomères à base d'EDOP

Ces monomères ont été synthétisés selon des publications rapportées dans la littérature (44-45) et les deux intermédiaires de synthèses sont la molécule codée EDOP-OH et les segments acides mixtes (fluorocarboné et hydrocarboné).

II.1.1.1. Synthèse du (3,6-dihydro-2H-[1,4] dioxino [2,3-c]pyrrol-2-yl) méthanol (EDOP-OH) et des segments acides mixtes (fluorocarboné et hydrocarboné)

-Préparation d'EDOP-OH

La molécule codée EDOP-OH est obtenue en huit étapes à partir d'acide iminodiacétique (schéma 1), grâce par exemple à une réaction à l'épibromohydrine (44).

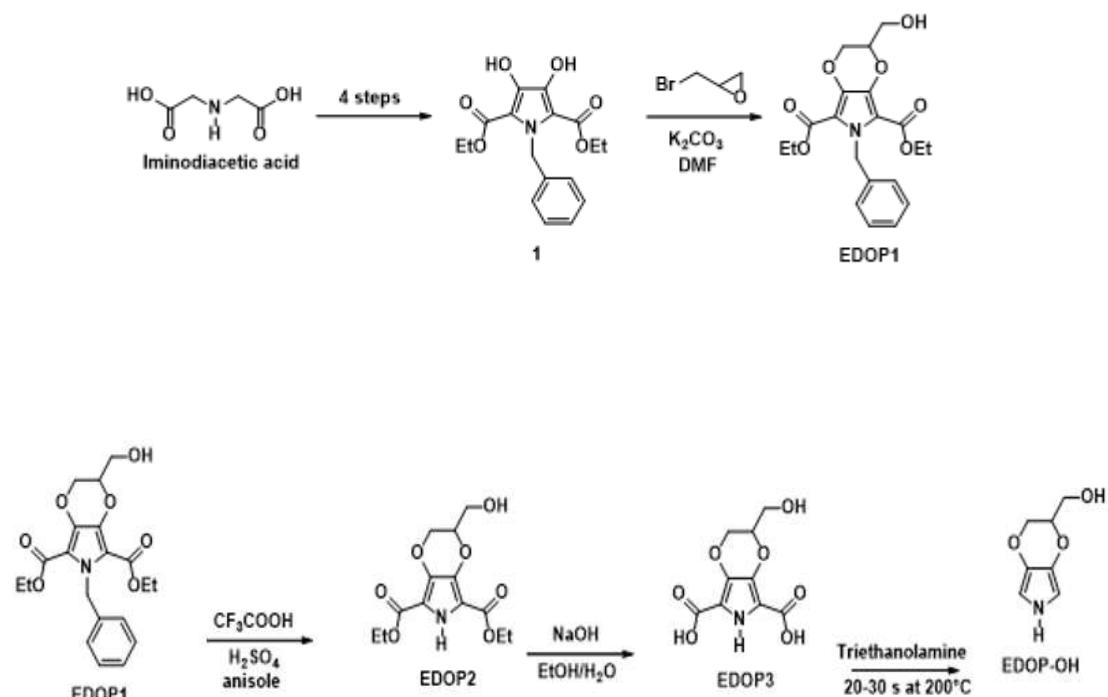


Schéma 1 : Synthèse d'EDOP-OH

-Synthèse des segments acides mixtes (fluorocarboné et hydrocarboné)

Les acides contenant à la fois des chaînes alkyl (C_nH_{2n+1} avec $n = 2, 4, 6, 8, 10$ et 12) et fluorés (C_4F_9) ont été synthétisés en quatre étapes à partir du malonate diéthyle : deux chaînes nucléophiles, saponification/acidification et décarboxylation (schéma 2) (45).

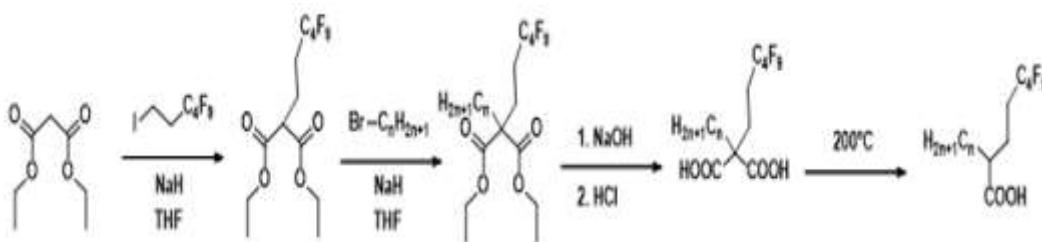


Schéma 2 : Synthèse des segments acides mixtes

II.1.1.2. Synthèse des monomères à base d'EDOP

L'ensemble des monomères dérivés de l'EDOP ont été obtenus par la condensation de l'EDOP-OH sur les segments acides selon la réaction suivante (shéma3).

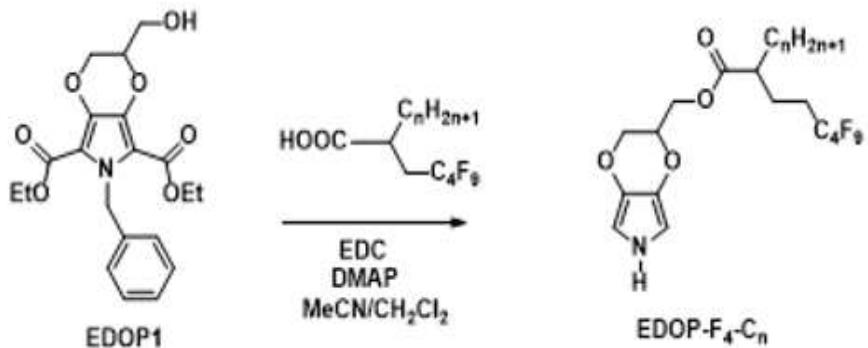


Schéma 3 : Réaction d'estérification pour l'obtention des monomères de la série EDOP-F₄-C_n.

La réaction est effectuée en présence d'hydrochlorure de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (EDC), activateur de la réaction et du 4-(diméthylamino) pyridine (DMAP), comme catalyseur dans le dichlorométhane. Ce solvant solubilise bien les acides 2-alkyl-4-F- butyl butanoïques de départ et les produits issus de la réaction. Il est ensuite nécessaire d'ajouter l'EDOP-OH dilué dans de l'acétonitrile trente minutes plus tard à température ambiante. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant une journée à la température ambiante. Les monomères de cette série sont codés sous la forme EDOP-F₄-C_n, où n désigne le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne hydrocarbonée

II.1.1.3. Spectre RMN ¹H de l'EDOP-F₄-C₄

Les monomères de la série d'EDOP-F₄-C_n ont tous été identifiés et caractérisés par RMN ¹H et ¹³C ainsi que par spectrométrie de masse(46).

Nous présentons à titre d'exemple l'analyse du spectre RMN ¹H du monomère EDOP-F₄-C₄ (Figure 10). Ce spectre RMN du proton a été réalisé en solution dans le chloroforme deutéré, (CDCl₃) avec comme référence le tétraméthylsilane (TMS). L'ensemble des données RMN¹H relatives au monomère EDOP-F₄-C₄ est reporté dans le tableau 1 ci-dessous.

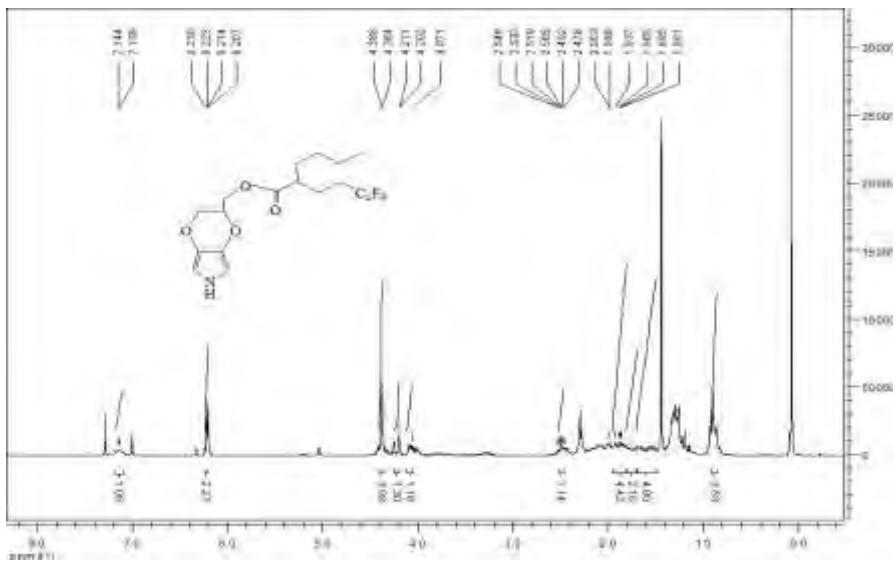
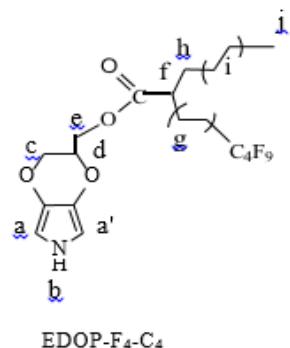


Figure 10 : Spectre RMN du proton de l'EDOP-F4-C4

Tableau 1 : Attribution des signaux de spectre RMN ^1H du monomère EDOP-F4-C4

Attribution	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité
B	7,11	1H	s
a, a'	6,19	2H	m
c, d	4,35	3H	m
e ₁	4,21	1H	m
e ₂	4,03	1H	m
F	2,48	1H	m
G	1,90	4H	m
H	1,60	2H	m
I	1,29	4H	m
J	0,89	3H	t



II.1.2. Electropolymérisation des monomères à base d'EDOP

II.1.2.1. Potentiels d'oxydation des monomères(46).

L'électrodéposition des six monomères de la série EDOP-F₄-C_n a été réalisée en utilisant une concentration de 0,01 M de monomère dans un électrolyte contenant de l'acétonitrile anhydre et du perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 M (Bu₄NClO₄). L'acétonitrile est en général très utilisé en électropolymérisation du fait de sa grande capacité à solubiliser les monomères et de

sa grande stabilité chimique. L'anion perchlorate est lui aussi souvent utilisé en électropolymérisation à cause de sa stabilité dans une large gamme de potentiels. Tout d'abord, les potentiels d'oxydation des monomères ont été déterminés par voltampérométrie cyclique et se situaient autour de 1,05 et 1,15 V vs SCE. Les données relatives à l'oxydation des monomères sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Données électrochimiques des monomères de la série EDOP-F₄-C_n

Monomères	<i>E_{ox,m}</i> (V)
EDOP-F₄-C₂	1,05
EDOP-F₄-C₄	1,07
EDOP-F₄-C₆	1,05
EDOP-F₄-C₈	1,1
EDOP-F₄-C₁₀	1,15
EDOP-F₄-C₁₂	1,15

Les potentiels d'oxydation des monomères sont très faibles. Ils confirment le choix du noyau pyrrole et montrent que ces monomères se polymérisent facilement.

II.1.2.2. Voltamogrammes cycliques

Les potentiels d'oxydation obtenus par El.Y.THIAM et col (46) sont en accord avec les données de la littérature (47). Ensuite des voltamogrammes cycliques (10 cycles ou scans) ont été réalisés afin d'obtenir des informations sur la croissance du polymère sur l'électrode de travail. L'analyse des voltamogrammes cycliques permet de regrouper les monomères de cette série en deux groupes : le premier groupe où les monomères précipitent peu sur l'électrode de travail et les courbes de voltamétrie cyclique ne sont pas exploitables. Il constitue les 5 monomères suivants : EDOP-F₄-C_n avec n=2, 4, 6, 10, 12. On donne le voltamogramme cyclique (figure 11) de l'EDOP-F₄-C₆ comme titre d'exemple. Le deuxième groupe est constitué d'un seul monomère (EDOP-F₄-C₈) qui précipite bien et présente des courbes de voltamétrie cyclique exploitables (figure 12).

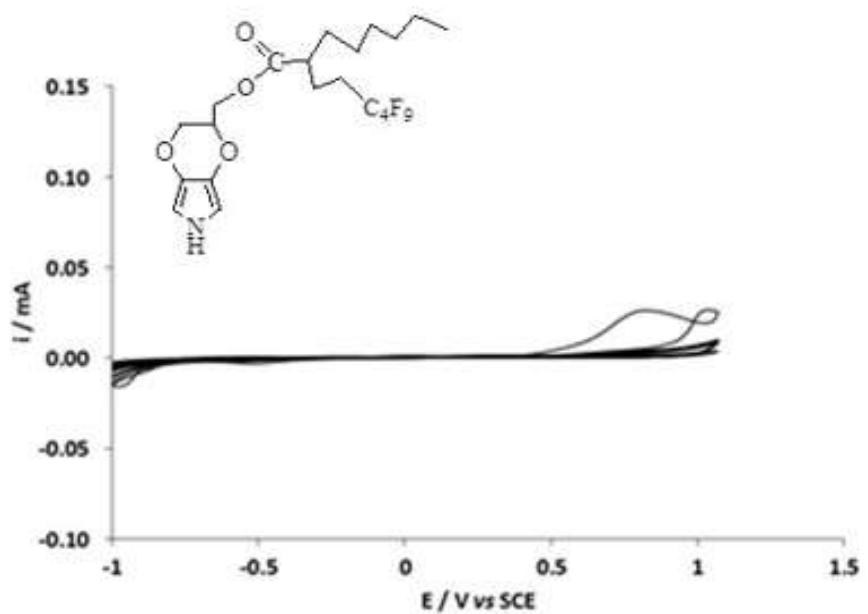


Figure 11 : Voltamogramme cyclique de l'EDOP-F₄-C₆ sur 10 scans avec une vitesse de balayage de 0,02 V.s⁻¹ dans une solution d'électrolyte à 0,1 M de Bu₄NClO₄ dans l'acétonitrile anhydre.

Les courbes de voltamétrie cyclique sont confondues les unes des autres et peu intenses.

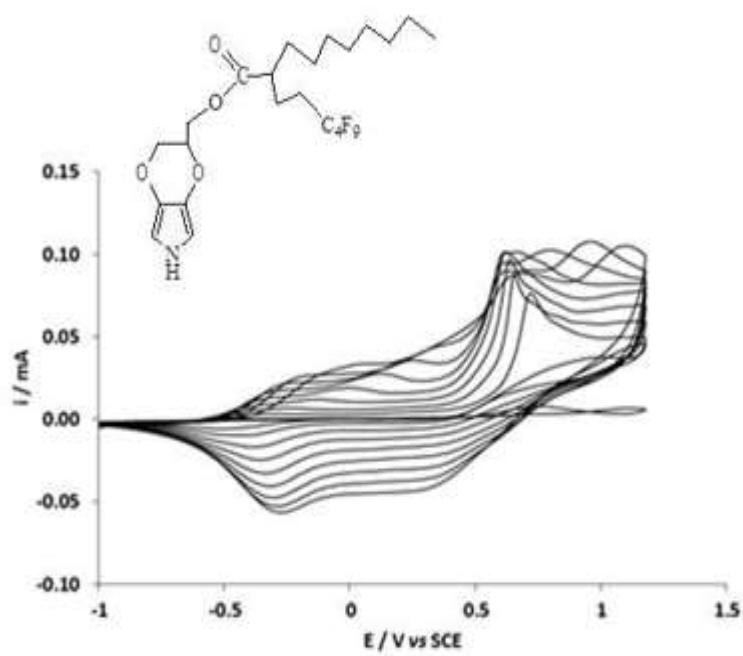


Figure 12 : Voltamogramme cyclique de l'EDOP-F4-C8 sur 10 scans avec une vitesse de balayage de $0,02 \text{ V.s}^{-1}$ dans une solution d'électrolyte à $0,1 \text{ M}$ de Bu_4NClO_4 dans l'acétonitrile anhydre.

Ce monomère présente des courbes de voltamétrie cyclique très intenses évoluant de manière croissantes au fil des scans.

II..2. Caractérisation des films polymères à base d'EDOP

II.2.1. Mouillabilité et rugosité des films polymères

Les mesuré de rugosités et d'angles de contact (46) des six polymères de la série PEDOP-F₄-C_n sont données dans le tableau 3 ci-dessous. L'appareil utilisé est un profilomètre optique pour la rugosité et un goniomètre pour l'angle de contact. Ces mesures ont été réalisées en fonction de différentes charges de dépôt (Q_s). Chaque donnée fournie (de rugosité et d'angle de contact) est une moyenne de cinq mesures. La confrontation des mesures de rugosité et d'angle de contact permettra d'établir un lien entre rugosité et mouillabilité des surfaces. En ce qui concerne la mouillabilité de surface, une forte augmentation de l'hydrophobie de surface pourrait être envisageable avec la présence des chaînes hydrocarbonée linéaire et fluorocarbonée.

Tableau 2 : Données de rugosité (Ra et Rq) et de mouillabilité pour des films de la série EDOP-F4-C_n en fonction des charges de dépôt (12.5, 25, 50, 100, 200 et 400 mC.cm⁻²) ; Polymérisation dans une solution de 0,1 M Bu₄ClO₄/acétonitrile anhydre.

Polymère	Charge de dépôt [mC.cm ⁻²]	Ra [nm]	Rq [nm]	θ_w [°]
PEDOP-F4-C2	12.5	33 ± 10	53 ± 17	95.7 ± 3.7
	25	85 ± 10	133 ± 14	106.2 ± 1.4
	50	217 ± 34	297 ± 45	112.5 ± 2.2
	100	558 ± 31	734 ± 30	98.1 ± 3.6
	200	611 ± 58	793 ± 84	112.1 ± 6.8
	400	622 ± 40	832 ± 66	119.6 ± 5.6
PEDOP-F4-C4	12.5	34 ± 12	48 ± 3	107.0 ± 0.7
	25	169 ± 14	236 ± 20	110.5 ± 3.1
	50	307 ± 20	419 ± 26	109.8 ± 4.6
	100	571 ± 35	725 ± 40	107.6 ± 7.5
	200	565 ± 30	722 ± 34	106.6 ± 9.8
	400	695 ± 31	943 ± 74	115.3 ± 9.1
PEDOP-F4-C6	12.5	33 ± 4	42 ± 6	104.8 ± 2.1
	25	67 ± 4	98 ± 16	112.4 ± 2.6
	50	98 ± 18	146 ± 29	114.8 ± 1.8
	100	264 ± 19	335 ± 58	120.0 ± 6.2
	200	500 ± 43	645 ± 52	135.4 ± 5.2
	400	623 ± 24	854 ± 56	141.0 ± 2.4
PEDOP-F4-C8	12.5	39 ± 6	55 ± 17	107.2 ± 0.8
	25	58 ± 5	78 ± 10	118.6 ± 5.0
	50	164 ± 21	214 ± 27	119.8 ± 6.4
	100	170 ± 45	245 ± 62	129.8 ± 8.1
	200	352 ± 76	460 ± 97	126.7 ± 7.1
	400	402 ± 92	524 ± 108	140.7 ± 5.1
PEDOP-F4-C10	12.5	54 ± 15	85 ± 48	104.7 ± 0.8
	25	100 ± 30	147 ± 60	105.5 ± 0.6
	50	44 ± 12	56 ± 13	105.4 ± 1.9
	100	62 ± 20	93 ± 46	103.5 ± 0.6
	200	103 ± 76	154 ± 36	101.0 ± 0.6
	400	372 ± 120	504 ± 175	104.1 ± 3.8
PEDOP-F4-C12	12.5	20 ± 7	25 ± 10	106.2 ± 1.9
	25	28 ± 3	35 ± 3	106.7 ± 1.3
	50	36 ± 7	42 ± 7	107.1 ± 0.5
	100	210 ± 50	270 ± 55	119.8 ± 7.2
	200	522 ± 70	677 ± 85	118.7 ± 10.2
	400	392 ± 110	550 ± 120	133.2 ± 1.7

A la lumière du tableau 3, on constate une augmentation globale de l'angle de contact pour tous les polymères, lorsque la quantité de charge augmente. Cependant, on observe une évolution particulière des valeurs de rugosités et d'angles de contacts pour le PEDOP-F₄-C₆. Pour ce polymère, plus la charge de dépôt(Qs) augmente, plus la rugosité (Ra et/ou Rq) devient importante ce qui pourrait être corrélé avec l'augmentation de l'angle de contact (θ_w) jusqu'à 141° pour Qs = 400 mC.cm⁻². Ces angles de contact obtenus ont montré que ce polymère pourrait avoir une surface extrêmement collante (parahydrophobe) c'est-à-dire que les gouttelettes d'eau restent complètement collées sur cette surface quelle que soit l'inclinaison de surface. Ces propriétés parahydrophobes sont extrêmement intéressantes et ce genre de surfaces pourrait être utilisé à l'avenir dans les systèmes de collecte de l'eau.

II.2.2. Etude morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). À l'aide de ces monomères, El.Y THIAM et col (46) ont observé à la fois la présence de nanoparticules et de rides (figure14). Avec les dérivés EDOP, la présence de nanoparticules ultra-petites est observée avec les chaînes hydrocarbonées les plus courtes (C₂ et C₄) mais les nanoparticules ne couvrent pas toute la surface. Plus la chaîne hydrocarbonée augmente, plus la taille des nanoparticules augmente et couvre presque toute la surface à l'aide de tailles intermédiaires (C₆ et C₈). À l'aide de ces chaînes, les surfaces sont extrêmement rugueuses et poreuses. En utilisant les plus longues chaînes d'hydrocarbure (C₁₀ et C₁₂), la taille des nanoparticules augmente mais leur nombre est fortement réduit. Pour les rides, elles semblent augmenter en taille avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée jusqu'à ce qu'elles soient extrêmement grandes pour les plus longues chaînes d'hydrocarbure (C₁₂). En ce qui concerne la mouillabilité de surface, la présence de nanoparticules et de rides induit une forte augmentation de l'hydrophobicité de surface, comme le montre le tableau 3 ci-dessus.

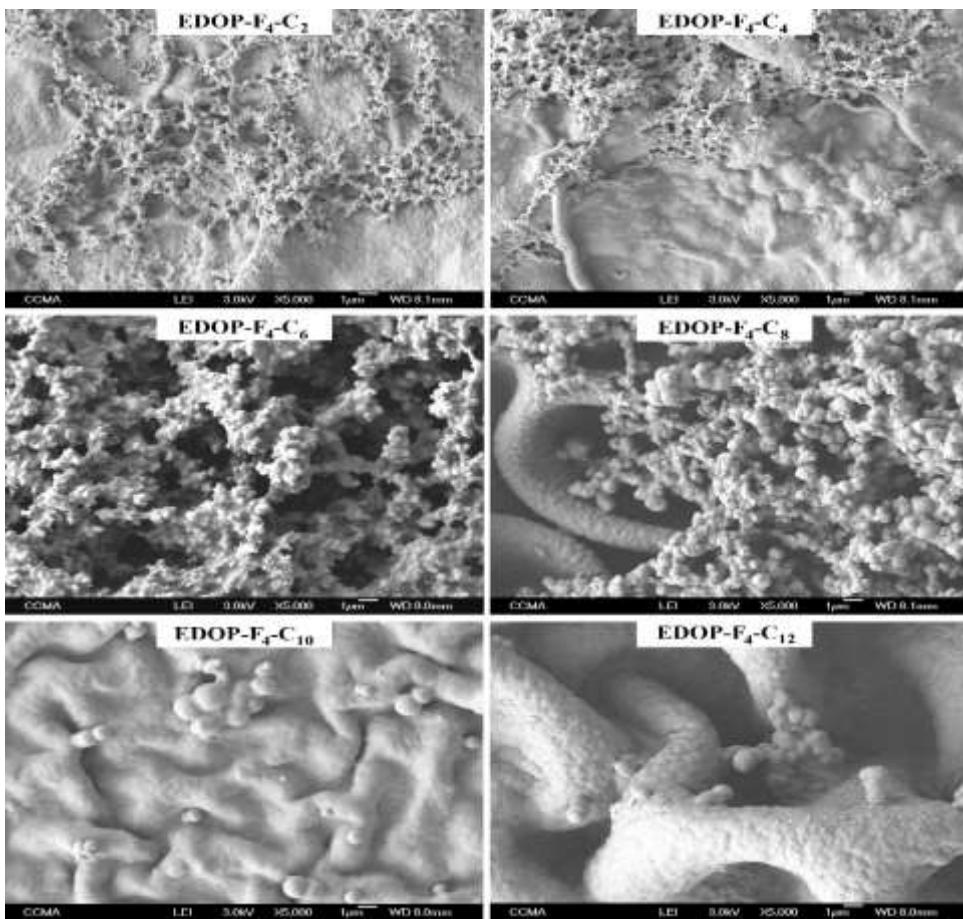


Figure 13 Images MEB des films en polymère obtenus avec les dérivés PEDOP avec une charge de dépôt de 400 Mc.cm^{-2} en utilisant acétonitrile anhydre comme solvant.

Dans ce chapitre, nous avons étudié séparément la formation et les propriétés de surface des films polymères à base de l'EDOP. Ainsi, deux types de structure de monomère ont été obtenus par chronoampérométrie ou voltamétrie cyclique selon leurs degrés de précipitation. Des nanoparticules et des rides sont observées sur les images MEB des films polymères. On a constaté que la chaîne hydrocarbonée influence la taille des nanoparticules et leur nombre. Des propriétés hautement hydrophobes et parahydrophobes sont obtenues avec les films polymères PEDOP-F4-C₆ ($\theta = 141.0^\circ$) et PEDOP-F4-C₈ ($\theta = 140.7^\circ$). Cette mouillabilité particulière pourrait être corrélée avec la présence nanostructures reparties uniformément à la surface de ces différents films.

CONCLUSION GENERALE

Depuis des années, plusieurs études ont été opérées pour la reproduction de surfaces nanostructurées présentant des propriétés anti-mouillantes. Ce travail scientifique s'est inspiré de la non-mouillabilité de certains matériaux présents dans la nature (animal et végétal).

La mouillabilité qui a été définie comme l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide, a permis de classer les matériaux en différents groupes : les matériaux hydrophobes, superhydrophobes etc. L'obtention de tels matériaux s'explique par la théorie de la mouillabilité qui a été élaborée par les lois de Young, les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter.

Dans ce mémoire nous avons rapporté la synthèse de monomères à base d'EDOP avec une chaîne courte de fluorocarbone (C_4F_9) et une chaîne d'alkyl de différentes longueurs (C_2H_5 à $C_{12}H_{25}$) et par la suite des films polymères (PEDOP) ont été obtenus par électrodéposition. Avec ces dérivés, les nanoparticules et les rides ont été observées. Des propriétés parahydrophobes ($\theta_w \approx 141^\circ$ et une adhérence à l'eau extrêmement forte) ont été obtenues avec des monomères EDOP avec des chaînes d'alkyl intermédiaires (C_6H_{13} et C_8H_{17}). Ces propriétés de surface sont extrêmement intéressantes et pourraient être appliquées à l'avenir pour les systèmes de collecte de l'eau, par exemple.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) J.W Martin.; D.M Whittle.; D.C.G Muir.; S;A Mabury.; Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario., *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38, 5379-5385.
- (2) R Renner. Growing Concern Over Perfluorinated Chemicals., *Enviro. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 154A-160A.
- (3) K Autumn.; Y.A Liang.; S.T Hsieh.; W Zesch.; W.P Chan.; T.W Kenny.; R Fearing.; R.J Full.; Adhesive force of a single gecko foot-hair., *Nature*, **2000**, 405, 681-685.
- (4) N.M Pugno.; Towards a Spiderman suit: large invisible cables and self-cleaning releasable superadhesive materials. *J. Phys: Condens. Matter*, **2007**, 19, 395001/1-395001/17.
- (5) F Xia.; L Jiang.; Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials. *Adv. Mater*, **2008**, 20, 2842- 2858.
- (6) X Feng.; L Jiang.; Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces. *Adv. Mater*, **2006**, 18, 3063-3078.
- (7) T Sun.; L Feng.; X Gao.; L Jiang.; Bioinspired surfaces with special wettability. *Acc. Chem. Res*, **2005**, 38, 644-652.
- (8) Y Yu.; Z.H Zhao.; Q.S Zheng.; Mechanical and superhydrophobic stabilities of two scale structure of lotus leaves. *Langmuir*, **2007**, 23, 8212-8216.
- (9) a) D Alamarguy.; J Delhalle.; S Géribaldi.; F Guittard.; F Lafineur.; N Lecaude.; Z Mekhalif.; S Noel.; L Tortech.; L Tristani.; Method of improving the corrosion resistance and reducing the friction coefficient of a metal film-covered substrat and use of said method, *brevet d'invention*, **2003**, WO 03/092914.
b) S Noel.; H Lecaude.; D Alamarguy.; L Tristani.; F Laffineur.; Z Mekhalif.; J Delhalle., L Tortech.; S Géribaldi.; F Guittard.; A Di Meo.; P Gavezotti.; A new mixed organic layer for enhanced corrosion protection of electric contacts., *Electrical Contacts*, **2004**, 274-280. Proceedings of the 50th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts and the 22nd International Conference on Electrical contact.
- (10) O.S Kwon.; S.J Park.; J.S Lee.; E Park.; T Kim.; H.W Park.; S.A You.; H Yoon.; J Jang.; Multidimensional conducting polymer nanotubes for ultrasensitive chemical nerve agent sensing., *Nano Lett*, **2012**, 12, 2797-2802.
- (11) O.S Kwon.; S.J Park.; J.S Lee.; E Park.; T Kim.; H.W Park.; S.A You.; H Yoon.; J Jang.; Multidimensional conducting polymer nanotubes for ultrasensitive chemical nerve agent sensing., *Nano Lett*, **2012**, 12, 2797-2802.
- (12) S.G Balasubramani.; D Singh.; R.S Swathi.; Noble Gas Encapsulation into Carbon

Nanotubes : Predictions from Analytical Model and DFT Studies., *J. Chem. Phys.*, **2014**, 141, 184304.

- (13) Z Cheng.; J Gao.; L Jiang.; Tip Geometry Controls Adhesive States of Superhydrophobic Surfaces., *Langmuir*, **2010**, 26, 8233-8238.
- (14) L Ge.; S Sethi.; L Ci.; P.M Ajayan.; A Dhinojwala.; Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes, *Proc. Acad. nat. Sci. U.S.A.*, **2007**, 104, 10792-10795.
- (15) M Xu.; F Du.; S Ganguli.; A Roy.; L Dai.; Carbon Nanotube Dry Adhesives with Temperature Enhanced Adhesion over a Large Temperature Range., *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 13450.
- (16) S.K Papadopoulou.; C Tsioptsias.; A Pavlou.; K Kaderides.; S Sotiriou.; C Panayiotou.; Superhydrophobic Surfaces from Hydrophobic or Hydrophilic Polymers via Nanophase Separation or Electrospinning/electrospraying., *Colloids Surfaces A Physico chem, Eng. As*, **2011**, 387, 71-78.
- (17) M Zhu.; W Zuo.; H Yu.; W Yang.; Y Chen.; Superhydrophobic Surface Directly Created by Electropinning Based on Hydrophilic Material., *Mater.Sci.*, **2006**, 41, 3793-3797.
- (18) R. N. Wengel, Ind Eng Chem. 1936. 28. 988.
- (19) A. B. D. Cassi, S. Baxter, Trans Faraday So. 1944. 40. 546
- (20) S. Baxter, A. B. D. Cassie, J. Text Inst, Trans. 1945. 36. 67
- (21) T. Darmanin.; F. Guittard, Superhydrophobic and Superoleophobic Properties in Nature. Mater. Today 2015, 18 (5), 273–285.
- (22) Barthlott, W.; Neinhuis, C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta* **1997**, 202 (1), 1–8.
- (23) Z Guo.; W Liu.; B.L Su.; Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional.
J. Colloid Interface Sci., **2011**, 353, 335-355.
- (24) A Salibian.; D Montalti.; Physiological and biochemical aspects of the avian uropygial gland. *Braz. J. Biol.*, 2009, 2, 437-446.
- (25) H.J Gao.; X Wang.; H.M Yao.; S Gorb.; E Arzt.; Mechanics of hierarchical adhesion structures Of geckos. *Mater*, **2005**, 37, 275-285.
- (26) P.G De Gennes.; F.B Wyart.; D Quere.; Capillarity, and Wetting Phenomena.,

Springer, Ed., Berlin, 2003.

- (27) R. N Wenzel.; Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, **1936**, 28, 988-994.
- (28) A Cassie.; S Baxter.; Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, **1944**, 40, 546-551.
- (29) J Bravo.; L Zhai.; Z Wu.; R.E Cohen.; M.F Rubner.; Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles. *Langmuir*, **2007**, 23, 7293-7298.
- (30) C.J Ting.; M.C Huang.; H.Y Tsai.; C.P Chou.; C.C Fu.; Low cost fabrication of the large-area anti-reflection films from polymer by nanoimprint/hot-embossing technology., *Nanotechnology*, **2008**, 19, 205301.
- (31) B. Bhushan, K. Koch, and Y. C. Jung.; Fabrication and characterization of the hierarchical structure for superhydrophobicity and self-cleaning., *Ultramicroscopy*, **2009**, 109, 1029-1034
- (32) A.D Tserepi.; M.E Vlachopoulou.; E Gogolides.; Nanotexturing of poly (dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces.; *Nanotechnology*, **2006**, 17, 3977- 3983.
- (33) T Darmanin.; F Guittard.; Recent advances in the potential applications of bioinspired superhydrophobic materials., *J. Mater. Chem.*, **2014**, 2, 16319-16359.
- (34) C.H Xue.; S.T Jia.; J Zhang.; L.Q Tian.; Superhydrophobic Surfaces on Cotton Textiles by Complex Coating of Silica Nanoparticles and Hydrophobization., *Thin Solid Films.*, **2009**, 517, 4593-4598.
- (35) L Wu.; J Zhang.; B Li.; A Wang.; Mimic Nature, Beyond Nature: Facile Synthesis of Durable Superhydrophobic Textiles Using Organosilanes., *J. Mater. Chem.*, **2013**, 1, 4756 - 4763.
- (36) J Wu.; J.Y Li.; B Deng.; H.Q Jiang.; Z.Q Wang.; M Yu.; L.F Li.; C.Y Xing.; Y.J Li.; Self- healing of the Superhydrophobicity by Ironing for the Abrasion Durable Superhydrophobic Cotton Fabrics., *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 2951.
- (37) G Koch.; J Varney.; N Thompson.; O Moghissi.; M Gould.; J Payer.; International

Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, *NACE International*, **2016**, 216-231.

- (38) T. Darmanin, G. Godeau, F. Guittard, Superhydrophobic, superoleophobic and underwater superoleophobic conducting polymer films, *Surf. Innovations*, DOI: 10.1680/jsuin.18.00006.
- (39) S. Roquet, P. Leriche, I. Perepichka, B. Jousselme, E. Levillain, P. Frère, J. Roncali, 3,4-Phenylenedioxothiophene (PheDOT): a novel platform for the synthesis of planar substituted π -donor conjugated systems, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 1396–1400.
- (40) M. P. Krompiec, S. N. Baxter, E. L. Klimareva, D. S. Yufit, D. G. Congrave, T. K. Britten, I. F. Perepichka, 3,4-Phenylenedioxothiophenes (PheDOTs) functionalized with electron-withdrawing groups and their analogs for organic electronics, *J. Mater. Chem. C* **6** (2018) 3743–3756.
- (41) H.-A. Lin, S.-C. Luo, B. Zhu, C. Chen, Y. Yamashita, H.-h. Yu, Molecular or nanoscale structures? The deciding factor of surface properties on functionalized poly(3,4-ethylenedioxothiophene) nanorod arrays, *Adv. Funct. Mater.* **23** (2013) 3212–3219.
- (42) L. Qu, G. Shi, F. Chen, J. Zhang, Electrochemical growth of polypyrrole microcontainers, *Macromolecules* **36** (2003) 1063–1067.
- (43) A. Drame.; T. Darmanin.; S.Y. Dieng.; E.T. de Givenchy.; F. Guittard.; Superhydrophobic and oleophobic surfaces containing wrinkles and nanoparticles of PEDOT with two short fluorinated chains., *RSC Adv.*, **2014**, 4, 10935-10943.
- (44) C. Mortier, T. Darmanin, F. Guittard, Direct electrodeposition of superhydrophobic and highly oleophobic poly (3,4-ethylenedioxypyrrole) (PEDOP) and poly(3,4-propylenedioxypyrrole) (PProDOP) nanofibers, *ChemNanoMat* **3** (2017) 885–894.
- (45) J. El-Maiss, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, J. Eastoe, M. Sagisaka, F. Guittard, Superhydrophobic surfaces with low and high adhesion made from mixed (hydrocarbon and fluorocarbon) 3,4-propylenedioxothiophene monomers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **52** (2014) 782–788.
- (46) El.Y Thiam.; A. Dramé.; A. Séne.; S.Y. Dieng.; F. Guittard.; T. Darmanin.; Designing bioinspired parahydrophobic surfaces by electrodeposition of poly(3,4- ethylenedioxypyrrole) and poly(3,4-propylenedioxypyrrole) with mixed hydrocarbon and fluorocarbon chains., *European Polymer Journal*, **2019**, 110, 76-84.
- (47) C.A. Thomas.; K. Zong.; P. Schottland.; Poly(3,4-alkylenedioxypyrrole)s as highly stable aqueous compatible conducting polymers with biomedical implications., *Adv. Mater.*,

2000, 12, 222-225.

(W1)<https://www.cnrtl.fr/definition/mouillabilité>, 10/01/2021, 18h00min.

(W2)<https://tpe-hydrophobie.webnode.fr/angle-de-conctat>, 04/03/2021, 14h30min.

RESUME

Les surfaces nanostructurées présentent de remarquables phénomènes de mouillabilité. Ils ont une grande importance pour la recherche scientifique et une variété d'applications pratiques, y compris l'autonettoyage, l'anticorrosion, la séparation huile-eau, le blindage chimique, l'antiblocage, l'anti-bioadhésion... Dans ce mémoire nous rapportons une étude bibliographique sur les surfaces nanostructurées par électropolymérisation des monomères à base d'EDOP.

Les monomères à base d'EDOP sont synthétisés et les PEDOP conducteurs correspondants sont électrodeposités. Ici, l'utilisation des segments acides (fluorocarboné et hydrocarboné) pour augmenter l'hydrophobie est mise en évidence. L'intérêt de ces segments acides est confirmé par la mesure des angles de contact des surfaces en question. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le PEDOP-F4-C₆ ($\theta = 141.0^\circ$) et PEDOP-F4-C₆ ($\theta = 140.7^\circ$). Ces travaux constituent l'élaboration de surfaces par électropolymérisation des monomères suivi par électrodéposition des polymères.

Mots-clés : surfaces nanostructurées, hydrophobie, mouillabilité, angle de contact.

ABSTRACT

Nanostructured surfaces exhibit remarkable wetting phenomena. They are of great importance for scientific research and a variety of practical applications, including self-cleaning, anticorrosion, oil-water separation, chemical armour, anti-blocking, anti-bioadestization... In this paper we report a bibliographical study on nanostructured surfaces by electropolymerization of EDOP-based monomers.

EDOP-based monomers are synthesized and the corresponding conductive PEDOP polymers are electrodeposited. Here, the use of acid segments (fluorocarbon and hydrocarbon) to increase hydrophobicity is highlighted. The interest of these acid segments is confirmed by the measurement of the contact angles of the surfaces in question. The best results were obtained with PEDOP-F4-C₆ ($\theta = 141.0^\circ$) and PEDOP-F4-C₆ ($\theta = 140.7^\circ$). This work constitutes the development of surfaces by electropolymerization of monomers followed by electrodeposition of polymers.

Keywords: nanostructured surfaces, hydrophobicity, wetting, contact angle.