UNIVERSITE DE NICE SOPHIA ANTIPOLIS – UFR Sciences
Ecole Doctorale de Sciences Fondamentales et Appliquées

T H E S E

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences
de l'UNIVERSITE de Nice Sophia Antipolis

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue par

Sabri TALEB

Matériaux superhydrophobes réversibles

Thèse dirigée par Pr. Frédéric GUITTARD
et co-dirigée par Dr. Thierry DARMANIN

Soutenue le 15/12/2015 devant le Jury composé de

P. LUTZ	Directeur de recherche CNRS, Université de Strasbourg	Rapporteur
A. GAUCHER	Maitre de Conférences – HDR, Université de Versailles Saint Quentin	Rapporteur
F. GUITTARD	Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis, France	Directeur de thèse
T. DARMANIN	Maitre de Conférences – HDR, Université de Nice Sophia Antipolis	Co-directeur de thèse
C. BRESSY	Maitre de Conférences – HDR, Université de Toulon Var	Examinateur

UNIVERSITE DE NICE SOPHIA ANTIPOLIS – UFR Sciences
Ecole Doctorale de Sciences Fondamentales et Appliquées

T H E S E

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences
de l'UNIVERSITE de Nice Sophia Antipolis

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue par

Sabri TALEB

Matériaux superhydrophobes réversibles

Thèse dirigée par Pr. Frédéric GUITTARD
et co-dirigée par Dr. Thierry DARMANIN

Soutenue le 15/12/2015 devant le Jury composé de

P. LUTZ	Directeur de recherche CNRS, Université de Strasbourg	Rapporteur
A. GAUCHER	Maitre de Conférences – HDR, Université de Versailles Saint Quentin	Rapporteur
F. GUITTARD	Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis, France	Directeur de thèse
T. DARMANIN	Maitre de Conférences – HDR, Université de Nice Sophia Antipolis	Co-directeur de thèse
C. BRESSY	Maitre de Conférences – HDR, Université de Toulon Var	Examinateur

« N’essaie pas de devenir un homme de succès, essaie plutôt de devenir un homme de valeurs »
A. Einstein

« J’ai appris que le courage n’est pas l’absence de peur mais la capacité de la vaincre »
N. Mandela

Allahou akbar, la ilaha illa Allah

Avant-propos

Mes sincères remerciements vont au Dr. Pierre Lutz de l'Université de Strasbourg, au Dr. Anne Gaucher de l'Université de Versailles et au Dr. Christine Bressy de l'Université de Toulon Var pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans le Pr. Frédéric Guittard, cette opportunité m'a été offerte et je l'en remercie. J'ai beaucoup apprécié d'avoir travaillé dans le labo durant ces nombreuses années, les discussions pertinentes dans le domaine scientifique et les conseils distillés de votre part m'ont permis de grandir et de m'affirmer professionnellement mais aussi humainement. Ce n'est pas la première fois qu'il me témoigne cette grande confiance, déjà lorsque j'ai intégré le master MQM, vous avez cru en moi et cette confiance qui m'a permis d'avancer malgré les échecs que l'on vit dans la recherche et au cours d'une thèse.

En parlant de recherche dans le groupe, on parle inévitablement du Dr. Thierry Darmanin, véritable moteur du labo par son dynamisme et sa capacité à trouver de nombreuses solutions dans des délais très courts. Je te remercie chaleureusement pour tes conseils, ta patience et tes blagues. C'était une réelle chance et un plaisir d'avoir pu travailler avec toi même si je n'ai pas été le meilleur de tes Padawans. J'espère (et je ne doute pas) que d'autres nombreuses publications suivront dans le futur pour récompenser ton travail qui est juste phénoménal !

Je souhaite remercier aussi les autres permanents du labo, Dr. Guilhem Godeau et Dr. Sonia Amigoni. Merci Sonia de m'avoir témoigné de la confiance notamment pour les masters EME et MQM ainsi que ta bonne humeur. Merci Guilhem pour les (longues) discussions et certaines collaborations qui ont donné quelques résultats intéressants mais aussi pour les échanges amicaux au quotidien.

Je souhaite remercier toutes les personnes que j'ai connu ou croisé au labo. Merci aux 'anciens' qui sont partis : Gennifer, Hervé, Arnaud, Mathieu, Mélanie, Chahinez, Alioune, Abdoulaye Elena, Jeanne et Hernando. Aux récents docteurs Cécile, Janwa et Olivier.
Et aux membres actuels : Claudio, Gabriela, Caroline, Cynthia et Yosra.
Merci à tous pour votre soutien et votre bonne humeur !

Merci à toi Gennifer pour ta sympathie et tes délicieux gâteaux.

A toi Arnaud pour tes précieux conseils dans la gestion du labo, des équipements.
Mélanie et l'hygiène & sécurité du labo.
Merci à toi Mathieu, tu m'as encadré lorsque j'étais en M2 et j'ai basculé Apple grâce à toi ;-)
Hervé, tu m'as fait découvrir quelque chose que je ne connaissais pas : la chorale. Ce n'est pas mon délire mais je te remercie de me l'avoir confirmé !
Merci Chahinez, Alioune et Abdoulaye pour nos discussions très enrichissantes humainement.
Elena et Jeanne, les coéquipières inséparables, merci à vous pour vos conseils scientifiques et de m'avoir fait confiance pour les organisations de conférence.
Merci Jeanne de m'avoir formé à prendre ta suite pour les cours de CAO.
Merci à ceux qui sont restés 3 ans à mes côtés, Cécile, Janwa et mon bro Olivier. Cécile qui a débarqué dans le bureau des ''garçons'' et Janwa qui est arrivé très discrètement les premières semaines mais qui s'est très bien intégrée après et qui nous a fait découvrir les spécialités libanaises. Nous avons passé de super moments avec les conférences (les expendables, clin d'œil à Janwa), le séjour au ski et le nombreuses sorties. Je vous souhaite le meilleur pour la suite et Janwa, Apple c'est mieux que le reste ;-)
My bro Olivier, on s'est connu à travers nos périples pour Nice 2012, même si tu n'étais pas souvent au labo, on a partagé de très bons moments (notamment dans l'ascenseur avec Thierry, Claudio et son pantalon…).
Claudio, Caroline et Gabriela, le labo est à vous, soyez digne des anciens (Gabriela, two more years…). Je vous souhaite le meilleur à venir et votre tour viendra… plus vite qu'on ne le pense… Merci à vous car j'ai pu faire des progrès en anglais ;-)
Enfin Hernando : #friends #fun #asian #funnyguy #crazyboy #sports #potah #I'mhot

Je n'oublie pas l'équipe du Pr. Nicolas Sbirrazzuoli : Nathanaël, Nicolas, Raffaele, Matthieu, Jean-Mathieu, Sébastien, Guillaume, Amandine, Rime, Lucrezia avec qui nous avons passé de bons moments.

Je remercie Elisabeth Noyer que j'ai encadré durant ma thèse. J'espère que ça n'a pas été trop difficile de travailler avec moi et que tu réussisses dans le futur.

Je souhaite remercier Jean-Pierre Laugier qui, malgré la quantité incroyable de travail, nous a produit de superbes images MEB. Je le remercie également pour sa patience et sa bonne humeur.
Je souhaite remercier Lorand (dit Lolow) et mon binôme Yannick, merci à vous les gars pour votre amitié et pour tous les moments qu'on a passé ensemble. Lolow et ses défis de plus en plus fou (semi-marathon, Mud Day, j'espère bientôt marathon et Spartan race…)

Un merci à Kevin qui est en dernière année de thèse, bon courage pour la fin.

Enfin, le meilleur pour la fin, ma famille. Merci à vous, papa et maman, vous avez toujours cru en moi, de se sentir soutenu quel que soit la situation donne une force et une motivation incroyable.
Merci à ma chérie qui a été à mes côtés et qui a cru en moi.

Merci aussi à ceux que j'ai dû oublier.

Je dédie cette thèse à mes grand-mères, décédées durant les trois années passées.

Sommaire

Introduction **1**

Chapitre 1. Etat de l'art sur les surfaces superhydrophobes réversibles **5**

I. Théories de la mouillabilité **6**

II. La superhydrophobie dans la Nature **14**

III. Changement de mouillabilité réversible via des stimuli externes **24**

III.1. Lumière UV **25**

III.2. Température **34**

III.3. Solvant **37**

III.4. Potentiel électrique **39**

III.5. pH **43**

III.6. Modification chimique par greffage **48**

III.7. Echange ionique **51**

III.7.1. Echange de contre-ions dans les liquides ioniques 51

III.7.2. Échange de contre-ions dans les brosses de polyélectrolytes 56

III.8. Déformation mécanique **59**

IV. La polymérisation électrochimique **63**

Références **69**

Chapitre 2. De la conception de monomères aux propriétés de surface **81**

I. Choix des monomères **82**

I.1. Synthèse des monomères fluorés **84**

I.1.1. EDOT-F_8 84

I.1.2. EDOT-NH-F_8 84

I.2. Synthèse des monomères fonctionnalisés ammonium **85**

I.2.1. EDOT-N^+ 85

I.2.2. EDOT-Py^+ 89

I.2.3. EDOT-C_{10}-N^+ 92

I.2.4. EDOT-$imid^+$ 95

I.3. Electrodéposition et caractérisation des monomères **98**

I.3.1. Dépôt électrochimique 98

I.3.2. Morphologie de surface 99

I.3.3. Mouillabilité de surface 102

II. EDOT-F_8 + EDOT-N^+ 104
II.1. Matériel et méthode 105
II.2. Résultats et discussions 106
II.2.1. Morphologie de surface 106
II.2.2. Mouillabilité de surface 108
II.3. Conclusion de l'étude 124

III. EDOT-NH-F_8 + EDOT-Py^+ 125
III.1. Matériel et méthodes 126
III.2. Résultats et discussions 129
III.2.1. Morphologie de surface 129
III.2.2. Mouillabilité de surface 131
III.3. Conclusion de l'étude 147

IV. Dérivés EDOP 148
IV.1. Synthèse des monomères 149
IV.2. Matériel et méthodes 153
IV.3. Résultats et discussion 154
IV.3.1. Morphologie de surface 154
IV.3.2. Mouillabilité de surface 157
IV.4. Conclusion de l'étude 169

Références 170

Chapitre 3. Du greffage post-fonctionnel aux propriétés de surface 175

I. Couplage par des acides boroniques 176
I.1. Synthèse et post-fonctionnalisation 177
I.2. Matériel et méthodes 181
I.3. Résultats et discussion 183
I.4. Conclusion 187

II. Stimulation d'une double liaison carbone-carbone par lumière UV 188
II.1. Synthèse et post-fonctionnalisation 189
II.2. Matériel et méthodes 189
II.3. Résultats et discussion 191
I.4. Conclusion 195

Références 196

Conclusion 199

Perspectives 203

Liste des figures

Chapitre 1

Fig. 1-1. Comportement au mouillage d'une goutte de liquide et l'équation de Young-Dupré **6**

Fig. 1-2. Comportement au mouillage d'une goutte de liquide dans l'état de Wenzel et son équation correspondante **9**

Fig. 1-3. Comportement au mouillage d'une goutte de liquide dans l'état de Cassie-Baxter et son équation correspondante **10**

Fig. 1-4. Méthodes pour mesurer l'hystérèse $H = \theta_a - \theta_r$ (a) La surface est inclinée jusqu'à ce que la goutte roule sur la surface. θ_a et θ_r sont mesurés juste avant que le roulement se produit. (b) Pour le système horizontal, θ_a est mesuré pendant la croissance de la goutte et θ_r est mesuré pendant son rétrécissement. **11**

Fig. 1-5. Relation de cos θ avec cos θ^y : les lignes noire et bleue correspondent à l'état de de Wenzel et de Cassie-Baxter tandis que les lignes en pointillé rouge correspondent à l'état métastable de Cassie-Baxter lorsque $\theta^y < 90°$. **12**

Fig. 1-6. (a) Représentation schématique de la double échelle de structuration observée sur les feuilles de plantes superhydrophobes.[41] (b,c) Représentation schématique des microstructures concaves et convexes respectivement. **13**

Fig. 1-7. (a) Goutte d'eau sur une feuille de Lotus, (c) sur une feuille de renouée perfoliée, (e) sur une Secreasea pourpre. Images MEB d'une feuille de Lotus (grossissement : x 20 000) (b), de renouée perfoliée (grossissement : x 10 000) (d) et de Secreasea pourpre (grossissement : x 10 000) (f). Echelles de (b), (d) et (f) : 1 μm. Les encarts de (b), (d) et (f) sont les angles de contact des feuilles correspondantes. **15**

Fig. 1-8. Gouttes d'eau sur une feuille de renouée (a) et les images MEB correspondantes ((b) et (c)) avec différents grossissements (échelle : 100 et 5 μm respectivement). Gouttes d'eau sur une feuille de pastèque de Chine (d) et les images MEB correspondantes ((e) et (f)) avec différents grossissements (échelle : 50 et 1 μm respectivement). Les encarts de (c) et (f) sont les angles de contact à l'eau de la feuille correspondante (θ_{water} = 162 ± 2° et θ_{water} = 157 ± 2° respectivement) **16**

Fig. 1-9. Morphologie de la feuille de *Salvinia molesta.* (a) Face supérieure de la surface de la feuille avec une goutte d'eau dessus. (b-d) Images MEB des structures capillaires complexes : (b) Quatre poils multicellulaires regroupés sur le dessus de l'émergence et connectés à l'extrémité terminale conduisant à une structure en forme de batteur à œufs. (c) La cellule terminale de chaque cheveu est effondrée formant un carré de quatre cellules mortes. (d) La surface de la feuille entière est recouverte de cristaux de cire à l'échelle nanométrique (ci-dessous) à l'exception des cellules terminales (ci-dessus). **17**

Fig. 1-10. Structures micro/nano hiérarchisées sur les ailes des insectes (a) *Homoptera Meimuna opalifera*, (b) *Diptera Tabanus chrysurus* et (c) *Termite Nasutitermes walkeri* à différents grossissements. Images (a-b). Images (c). **18**

Fig. 1-11. (a) L'araignée d'eau Gerris marchant sur la surface de l'eau (échelle : 1 mm). (b) Images MEB des poils sur les pattes de l'araignée d'eau à différents grossissements **19**

Fig. 1-12. Structuration hiérarchique de la patte du gecko. (a) Macrostructure : vue inférieure d'un gecko tokay (G. gecko) grimpant sur une plaque verticale de verre. (b) Mésostructure : vue inférieure de la patte, avec des lamelles adhésives visible comme des blocs se chevauchant. A noter l'aspect propre de la surface adhésive. (c) Microstructure : partie proximale d'une seule lamelle, avec des setae individuelles dans un tableau visible. (d et e)

Nanostructures : un seta unique avec une structure ramifiée en haut à droite, se terminant par des centaines de pointes spatulaires. **20**

Fig. 1-13. Images d'un pétale de rose rouge superhydrophobe avec une adhérence élevée à différents grossissements. **21**

Fig. 1-14. (a) Goutte d'eau sur une feuille de riz. (b) Images MEB d'une feuille de riz (grossissement : x 20 000) **21**

Fig. 1-15. Images à différents grossissements des épines de cactus avec gradient de mouillabilité pour recueillir l'eau **22**

Fig. 1-16. Images à différents grossissements d'une peau de requin **23**

Fig. 1-17. Schéma représentatif des stimuli induisant un changement de mouillabilité **24**

Fig. 1-18. (a) Photographies d'une goutte d'eau sphérique avec un angle de contactde 154 ± 1.3° (à gauche) et d'un film d'eau plat avec un angle de contact de 0° (à droite) respectivement avant et après exposition à une irradiation UV.[82] (b) Cycles de transformation réversible superhydrophobie/superhydrophilie des films en alternant entre irradiation UV et stockage dans le noir **26**

Fig. 1-19. Les structures *trans* et *cis* de la molécule azobenzène sous irradiation UV et visible, comme illustré par Jiang. **29**

Fig. 1-20. La variation de l'angle de contact à l'eau d'une monocouche photosensible sur un substrat à motifs avec un espacement des piliers. L'espacement ∞ représente un substrat plat. **30**

Fig. 1-21. Modèle du changement structural d'une seule couche de film de polymère fluoré accompagné par photo-isomérisation **32**

Fig. 1-22. Structure chimique de l'acide 7-[(trifluoromethoxyphenylazo)phenoxy]pentanoique (CF_3AZO). **33**

Fig. 1-23. La relation entre le nombre (n) de cycles de dépôt (*trans* et *cis*) et les angles de contact à l'eau. **33**

Fig.1-24. Représentation de la surface de spiropyrane entre les formes non polaires (à gauche) et polaires (à droite) sous rayonnement UV et visible, respectivement. **34**

Fig. 1-25. (a) Représentation schématique de la compétition entre la liaison hydrogène inter- et intramoléculaire et le mécanisme moléculaire de la commutation réagissant à la température sur un film PNIPAAm. (b) Le profil de la goutte d'eau pour la commutation sensible à la chaleur entre superhydrophilie et superhydrophobie des surfaces Si micro et nanostructurées par PNIPAAm modifié à 25°C (gauche) et 40°C (droite). **35**

Fig. 1-26. Une goutte de phénolphtaléine dans l'eau déposée sur une mousse de triethoxysilane chauffée à 390°C (à gauche) et 400°C (à droite). **36**

Fig. 1-27. Réponse réversible des copolymères en brosses à différents solvants. **37**

Fig. 1-28. Modèles moléculaires de la réorganisation structurelle proposée pour les brosses en forme de Y. Les micelles sont composées de sept molécules greffées PS-PAA espacées de 3,5 nm. Lors du traitement avec le toluène et le séchage qui suit, les brins de PS (bleu) forment une couronne couvrant le noyau de la micelle constituée de sept brins de PAA (en rouge). (b) Représentation des sept molécules gonflées dans un solvant non sélectif (jaune). (c) la structure en forme de cratère ouvert sur le sommet, contenant les sept brins de PS effondrés partiellement couverts par les sept chaînes de PAA. **38**

Fig. 1-29. Représentation idéalisée de la transition entre les conformations moléculaires droites (hydrophile) et courbées (hydrophobe). **39**

Fig. 1-30. Processus de réversibilité entre l'état oxydé et neutre du PPy. **40**

Fig. 1-31. Le procédé de polymérisation chimique catalytique**. 41**

Fig. 1-32. Installation d'une goutte posée pour les mesures d'électromouillage**. 42**

Fig. 1-33. Structure chimique du MUABA.**..... 44**

Fig. 1-34. Angles de contact en fonction de χ_{COOH} sur une surface rugueuse de $HS(CH_2)_9CH_3$ et $HS(CH_2)_{10}COOH$. **..... 45**

Fig. 1-35. (a et b) Photos de la forme de la goutte d'eau sur les films assemblés à partir de suspensions à pH 6 et 12 respectivement ; (c et d) agencement schématique des groupes poly(St-MMAAA) (la conformation des liaisons hydrogène proposée est indiquée par une flèche)**. 46**

Fig. 1-36. Schéma des constantes d'équilibre association-dissociation de $ROPO_3H_2$ lors d'un contact avec des solutions à différents pH**..... 47**

Fig. 1-37. Surface réversible modifiable entrainé par des nanodisositifs d'ADN et la valeur des angles de contact dans les différents états (les cercles verts indiquent les groupements hydrophobes fluorés).**..... 48**

Fig. 1-38. Schéma réactionnel général pour obtenir PEDOT-N_3.**..... 49**

Fig. 1-39. Principe général pour l'obtention de PEDOT S-S**. 49**

Fig. 1-40. Principe général pour la post-fonctionnalisation. **..... 49**

Fig. 1-41. Mesures de mouillabilité de surface pour la réversibilité de la fonctionnalisation de surface**. 50**

Fig. 1-42. Mesures d'angle de contact apparent pour la réversibilité de la fonctionnalisation de surface de PEDOT-F avec l'eau et le diiodométhane**..... 51**

Fig. 1-43. La méthode de l'échange d'anions et les valeurs d'angles de contact des SAMIMs avec différents anions**..... 53**

Fig. 1-44. Structure chimique des liquides ioniques polyélectrolytes et [PVBIm][PF6]**..... 54**

Fig. 1-45. Structure chimique de [$C_n$tespim][Cl]**..... 55**

Fig. 1-46. Variation de l'angle de contact à l'eau en fonction de la déformation du film de Téflon.**..... 60**

Fig. 1-47. Images MEB des fibres de PTFE à différents coefficients d'élongation : (1) $\varepsilon = 5 \pm 5\%$; (2) $\varepsilon = 35 \pm 5\%$; (3) $\varepsilon = 90 \pm 5\%$; (4) $\varepsilon = 140 \pm 5\%$; (5) $\varepsilon = 190 \pm 5\%$. Echelle : 5 μm.**60**

Fig. 1-48. Illustration schématique du réseau triangulaire du film et un grossissement d'une goutte d'eau suspendue à sa surface.**..... 61**

Fig. 1-49. Images MEB et des gouttes d'eau montrant le changement de mouillabilité d'un film élastique de polyamide avec une structure en forme de filet. A gauche, le film avant élongation biaxiale, à droite le film étiré.**..... 62**

Fig. 1-50. Images MEB de PProDOP-F6 avec des grossissements de (a) x 5 000, (b) x 25 000 et PEDOT-F6 avec des grossissements de (d) x 5 000 et (e) x 25 000 (échelle: 1 um). (c) et (f): gouttes d'hexadécane sur la surface correspondante. **..... 65**

Fig. 1-51. Comparaison de la morphologie de surface entre PEOTT-F4 et F4-PEDOT, par électrolyse dans les mêmes conditions**. 66**

Fig. 1-52. Images SEM de nanofibres polypyrrole tableaux après (a) 10 (b) 20, (c) les cycles 30 et (d) 40 scans en voltammétrie cyclique.**..... 67**

Chapitre 2

Fig. 2-1. Mécanisme de formation du biofilm. **82**

Fig.2-2. Monomères fluorés étudiés. **83**

Fig.2-3. Monomères fonctionnalisés ammonium étudiés. **83**

Fig. 2-4. Attribution des protons pour EDOT-N^+ **87**

Fig. 2-5. Attribution des carbones pour EDOT-N^+ **88**

Fig. 2-6. Attribution des protons pour EDOT-Py^+ **90**

Fig. 2-7. Attribution des carbones pour EDOT-Py^+ **91**

Fig. 2-8. Attribution des protons pour EDOT-C_{10}-N^+ **93**

Fig. 2-9. Attribution des carbones pour EDOT-C_{10}-N^+ **94**

Fig. 2-10. Attribution des protons pour EDOT-$imid^+$ **96**

Fig. 2-11. Attribution des carbones pour EDOT-$imid^+$ **97**

Fig. 2-12. Images MEB des polymères (a) PEDOT-F_8, (b) PEDOT-NH-F_8, (c) PEDOT-N^+, (d) PEDOT-Py^+, (e) PEDOT-C_{10}-N^+, (f) PEDOT-$imid^+$; Grossissement : × 5 000 (gauche) et × 25 000 (droite) ; Qs = 100 mC.cm^{-2}. **100**

Fig. 2-13. Monomères utilisés pour cette étude **104**

Fig. 2-14. Images MEB des copolymères en fonction du % d'EDOT-N^+ vs. EDOT-F_8 : (a) 0%, (b) 25%, (c) 37,5%, (d) 50%, (e) 75%, (f) 100% ; Grossissement : × 25 000 ; Qs = 100 mC.cm^{-2}. ..... Erreur ! Signet non défini.

Fig. 2-15. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition en fonction du % d'EDOT-N^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}). **111**

Fig. 2-16. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et héxadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique en fonction du % d'EDOT-N^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}). **113**

Fig. 2-17. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et héxadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique et d'un échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par Tf_2N^-, BF_4^- ou $C_8F_{17}SO_3^-$ en fonction du % d'EDOT-N^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}). **115**

Fig. 2-18. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après chaque traitement. **120**

Fig. 2-19. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après chaque traitement. **123**

Fig. 2-20. Monomères utilisés pour cette étude. **125**

Fig. 2-21. Voltamétrie cyclique (1 scan) en fonction du % d'EDOT-Py^+ vs EDOT-NH-F_8 : (a) 0, (b) 50 et (c) 100%. **126**

Fig. 2-22. Voltammogramme cyclique (10 balayages à 20 mV s-1) pour le copolymère de 50% d'EDOT-Py^+ vs. EDOT-NH-F_8 après électrodéposition (en solution aqueuse à 0,1 M $NaClO_4$) et l'échange d'ions avec Tf_2N- (dans 0,1 M $LiTf_2N$ solution aqueuse). **128**

Fig. 2-23. Images MEB des copolymères en fonction du % d'EDOT-Py^+ vs. EDOT-NH-F_8 : (a) 0%, (b) 25%, (c) 75%, (d) 100% ; Grossissement : × 25 000**..... 130**

Fig. 2-24. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition en fonction du % d'EDOT-Py^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 $mC.cm^{-2}$) et lisses (droite) (Qs = 1 $mC.cm^{-2}$)**..... 132**

Fig. 2-25. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique en fonction du % d'EDOT-Py^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 $mC.cm^{-2}$) et lisses (droite) (Qs = 1 $mC.cm^{-2}$).**..... 136**

Fig. 2-26. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique et d'un échange des ions $ClO4^-$ des fonctions ammonium par Tf_2N^-, BF_4^- ou $C_8F_{17}SO_3^-$ en fonction du % d'EDOT-Py^+ pour les films structurés (Qs = 100 $mC.cm^{-2}$) et lisses (Qs = 1 $mC.cm^{-2}$) **..... 137**

Fig. 2-27. Images de gouttes d'eau et de diiodométhane après électrodéposition, réduction en changeant la tension et échange d'ions avec des ions Tf_2N^- hydrophobes (ici, le copolymère contient 25% d'EDOT-Py^+)**..... 140**

Fig. 2-28. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après chaque traitement**..... 143**

Fig. 2-29. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après chaque traitement.**..... 146**

Fig. 2-30. Attribution des protons pour EDOP-Py^+**..... 151**

Fig. 2-31. Attribution des carbones pour EDOP-Py^+ **..... 152**

Fig. 2-32. Images MEB des copolymères en fonction du % d'EDOP-Py^+ vs. EDOP-F_8 : (a) 0%, (b) 25%, (c) 50%, (d) 75%, (e) 100% ; Grossissement : × 2 500 (gauche) et × 25 000 (droite) ; Qs = 250 $mC.cm^{-2}$.**..... 155**

Fig. 2-33. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition en fonction du % d'EDOP-Py^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 250 $mC.cm^{-2}$) et lisses (droite) (Qs = 1 $mC.cm^{-2}$)**..... 158**

Fig. 2-34. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique en fonction du % d'EDOP-Py^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 250 $mC.cm^{-2}$) et lisses (droite) (Qs = 1 $mC.cm^{-2}$).**..... 159**

Fig. 2-35. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique et d'un échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par Tf_2N^-, BF_4^- ou $C_8F_{17}SO_3^-$ en fonction du % d'EDOP-Py^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 250 $mC.cm^{-2}$) et lisses (droite) (Qs = 1 $mC.cm^{-2}$). **..... 160**

Fig. 2-36. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après chaque traitement**..... 165**

Fig. 2-37. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après chaque traitement**..... 168**

Chapitre 3

Fig. 3-1. Principe des surfaces commutables avec des esters boroniques. **177**

Fig. 3-2. Attribution des protons pour EDOT-Protec **179**

Fig. 3-3. Attribution des carbones pour EDOT-Protec **180**

Fig. 3-4. Formation d'une liaison ester boronique **181**

Fig 3-5. Surface post-fonctionnalisée avec divers acides boroniques. **182**

Fig. 3-6. Angles de contact apparent à l'eau en utilisant différents acides boroniques. **184**

Fig. 3-7. Exemple de propriétés parahydrophobes pour les surfaces PEDOT-Pyr. (a) surface horizontale, (b) surface verticale. **184**

Fig. 3-8. Images MEB pour les surfaces modifiées et non modifiées : (a) PEDOT-Protec, (b) PEDOT-Glycol, (c) PEDOT-Phenyl, (d) PEDOT-Napht, (e) PEDOT-Anthra, (f) PEDOT-Phenan et (g) PEDOT-Pyr ; Grossissement : × 25 000. ..... **185**

Fig. 3-9. Surface post-fonctionnalisée réversible **187**

Fig. 3-10. Angles de contact apparent à l'eau en utilisant différents alcools fluorés. **192**

Fig. 3-11. Angles de contact apparent à l'eau en fonction du temps de réaction avec l'alcool C_8F_{17}-OH. **192**

Fig. 3-12. Images MEB pour les surfaces modifiées et non modifiées : (a) PEDOT-COOH, (b) PEDOT-COO-C_6F_{13}, (c) PEDOT-COO-C_8F_{17} ; Grossissement : × 25 000. ..... **193**

Fig. 3-13. Mesures de rugosité des surfaces modifiées et non modifiées. **194**

Fig. 3-14. Mesures de rugosité de la cinétique de greffage. **194**

Conclusion

Fig. 1. Images de gouttes d'eau et de diiodométhane après électrodéposition, réduction en changeant la tension et échange d'ions avec des ions Tf_2N^- hydrophobes (ici, le copolymère contient 25% de EDOT-Py^+). **200**

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1-1. Tensions de surface selon Owens-Wendt de liquides sondes usuels..... **8**

Tableau 1-2. L'effet des cations des liquides ioniques sur la mouillabilité de surface (angles de contact à l'eau). **56**

Tableau 1-3. L'effet des anions en fonction des polycations Q-PMETA et Q-PDMAEMA sur la mouillabilité de surface (angle de contact à l'eau). **57**

Chapitre 2

Tableau 2-1. Données RMN ^{1}H ($CDCl_3$) de EDOT-N^+ **87**

Tableau 2-2. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) de EDOT-N^+ **88**

Tableau 2-3. Données RMN ^{1}H ($CDCl_3$) de EDOT-Py^+ **90**

Tableau 2-4. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) de EDOT-Py^+ **91**

Tableau 2-5. Données RMN ^{1}H ($CDCl_3$) de EDOT-C_{10}-N^+ **93**

Tableau 2-6. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) de EDOT-C_{10}-N^+ **94**

Tableau 2-7. Données RMN ^{1}H ($CDCl_3$) de EDOT-$imid^+$ **96**

Tableau 2-8. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) de EDOT-$imid^+$ **97**

Tableau 2-9. Caractéristiques des monomères synthétisés **98**

Tableau 2-10. Valeurs des potentiels d'oxydation pour chaque polymère PEDOT déposé . **99**

Tableau 2-11. Paramètres de rugosité (R_a et R_q) en fonction de chaque polymère PEDOT déposé (valeurs en nm)..... **102**

Tableau 2-12. Angle de contact apparent de chaque polymère PEDOT déposé..... **103**

Tableau 2-13. Valeurs des potentiels d'oxydation pour chaque polymère PEDOT déposé **105**

Tableau 2-14. Paramètres de rugosité (R_a et R_q) en fonction du % d'EDOT-N^+ vs. EDOT-F_8 (valeurs en nm). **108**

Tableau 2-15. Angle de contact apparent et dynamique à l'eau en fonction du % d'EDOT-N^+. **110**

Tableau 2-16. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après électrodéposition..... **112**

Tableau 2-17. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après réduction par voltage. **113**

Tableau 2-18. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par Tf_2N^-. **116**

Tableau 2-19. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par BF_4^-. **116**

Tableau 2-20. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$. **117**

Tableau 2-21. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après électrodéposition. **118**

Tableau 2-22. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après réduction par voltage. **119**

Tableau 2-23. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$. **120**

Tableau 2-24. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après électrodéposition. **121**

Tableau 2-24. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après électrodéposition. **122**

Tableau 2-26. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$. **123**

Tableau 2-27. Valeurs des potentiels d'oxydation pour chaque polymère PEDOT déposé**.** **127**

Tableau 2-28. Paramètres de rugosité (R_a et R_q) en fonction du % d'EDOT-Py^+ vs. EDOT-NH-F_8 (valeurs en nm) **131**

Tableau 2-29. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après électrodéposition**.** **134**

Tableau 2-30. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après réduction par voltage**.** **136**

Tableau 2-31. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par Tf_2N^-. **138**

Tableau 2-32. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par BF_4^-. **138**

Tableau 2-33. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$. **139**

Tableau 2-34. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après électrodéposition. **141**

Tableau 2-35. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après réduction par voltage. **142**

Tableau 2-36. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$. **..... 143**

Tableau 2-37. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après électrodéposition. **..... 144**

Tableau 2-38. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après réduction par voltage**. 145**

Tableau 2-39. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$. **.. 146**

Tableau 2-40. Données RMN ^1H ($CDCl_3$) pour EDOP-Py^+ **..... 151**

Tableau 2-41. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) pour EDOP-Py^+ **..... 152**

Tableau 2-42. Valeurs des potentiels d'oxydation pour chaque polymère PEDOP déposé. **..... 153**

Tableau 2-43. Paramètres de rugosité (R_a et R_q) en fonction du % d'EDOP-Py^+ vs. EDOP-F_8 (valeurs en nm)**. 156**

Tableau 2-44. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après électrodéposition**..... 158**

Tableau 2-45. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après réduction par voltage**. 159**

Tableau 2-46. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par Tf_2N^-**..... 161**

Tableau 2-47. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par BF_4^-**..... 161**

Tableau 2-48. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$**..... 162**

Tableau 2-49. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après électrodéposition**. 163**

Tableau 2-50. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après réduction par voltage. **..... 164**

Tableau 2-51. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$. **..... 165**

Tableau 2-52. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après électrodéposition. **..... 166**

Tableau 2-53. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après réduction par voltage**. 167**

Tableau 2-54. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$. **.. 168**

Chapitre 3

Tableau 3-1. Données RMN ^{1}H ($CDCl_3$) pour EDOT-Protec **179**

Tableau 3-2. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) pour EDOT-Protec **180**

Tableau 3-3. Paramètres de rugosité (R_a et R_q) en fonction de chaque polymère PEDOT greffé (valeurs en nm) **186**

Liste des schémas

Chapitre 1

Schéma 1-1. Principe de l'électropolymérisation **63**

Chapitre 2

Schéma 2-1. Chemin réactionnel du monomère EDOT-F_8 ..... **84**
Schéma 2-2. Chemin réactionnel du monomère EDOT-NH-F_8 ..... **85**
Schéma. 2-3. Chemin réactionnel du monomère EDOT-N^+ **85**
Schéma 2-4. Chemin réactionnel du monomère EDOT-Py^+ **89**
Schéma. 2-5. Chemin réactionnel du monomère EDOT-C_{10}-N^+ **92**
Schéma. 2-6. Chemin réactionnel du monomère EDOT-$imid^+$ **95**
Schéma 2-7. Stratégie utilisée dans cette étude. **149**
Schéma. 2-8. Chemin réactionnel du monomère EDOP-Py^+ **150**

Chapitre 3

Schéma 3-1. Voie de synthèse du monomère EDOT-Protec **178**
Schéma 3-2. Préparation du polymère PEDOT-glycol. **181**
Schéma 3-3. Voie de synthèse du monomère EDOT-COOH. **189**
Schéma 3-4. Préparation du polymère PEDOT-COOH **190**
Schéma 3-5. Préparation du polymère fonctionnalisé par les alcools fluorés **190**

Glossaire

α-Fe_2O_3	Hematite (oxyde de fer)
Ag_2O	Oxyde d'argent
Al_2O_3	Alumine (oxyde d'aluminium)
BF_4^-	Ion tétrafluoroborate
BPDT	Biphenyldithiol
Bu_4NClO_4	Perchlorate de tetrabutylammonium
$C_8F_{17}SO_3^-$	Ion perfluorooctanesulfonate
$CDCl_3$	Chloroforme deutéré
CF_4	Tétrafluorométhane
CH_2Cl_2	Dichlorométhane
Cr_2O_3	Oxyde de Chrome (III)
CuO	Oxyde de cuivre (II)
d	Doublet
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichlorométhane
dd	Doublet dédoublé
DMAP	Diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
EDOP	3,4-éthylènedioxypyrrole
EDOT	3,4-ethylenedioxythiophene
E^{ox}	Potentiel d'oxydation du monomère
$E^{ox,opt}$	Potentiel d'oxydation optimal
Et_3N	Triéthylamine
FAS	Fluoroalkylesilane
$FeCl_3$	Chlorure de fer (III)
H	Hystérèse
HCl	Acide chlorhydrique
$In(OH)_3$	Hydroxyde d'indium
J	Constante de couplage
LBL	Dépôt couche par couche
LCST	Basse température de solution critique
$LiClO_4$	Perchlorate de Lithium
m	Multiplet

MEB	Microscopie electronique à balayage
MHA	Acide (16-mercapto)hexadécanoique
MUABA	Acide 2-(11-mercaptoundecanamido)benzoïque
MWNTC	Nanotube de carbone à parois multiples
$NaClO_4$	Perchlorate de sodium
NH_4PF_6	Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium
NTC	Nanotube de carbone
Ø	Diamètre
ODP	Acide octadodecylphosphonique
p-Si	Silicone type p
PAA	Poly(acide acrylique)
PAH	Polychlorhydrate d'allylamine
PANI	Polyaniline
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEOTT	Poly(3,4-éthylèneoxythiathiophène)
PFIL	Liquides ioniques fonctionnalisés avec des polyélectrolytes
PMEP	Polymethacryloyl éthylène phosphate
PMETAC	Polycationique [2-(methacryloyloxy)-chlorure de trimethylammonium]
PNIPAAm	Poly(N-isopropylacrylamide)
pp	Polyphosphate
PPy	Polypyrrole
PS	Polystyrène
PSF	Pentafluorostyrène
PTFE	Polytétrafloroéthylène
PVP	Poly(N-vinylpyrrolidone)
QA^+	Groupements ammoniums quaternaires
Qs	Charge de dépôt
r	Facteur de rugosité
R_a	Rugosité moyenne arithmétique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
R_q	Rugosité moyenne quadratique
s	Singulet
SAM	Monocouche auto-assemblée
SAMIM	Monocouches auto-assemblées d'ions terminaux imidazolium
SDBS	Sodium dodecylbenzenesulfonate
SnO_2	Oxyde d'étain

SPFO	Perfluorooctane sulfonate
$SrTiO_3$	Titanate de strontium
SWNTC	Nanotubes de carbone à paroi unique
t	Triplet
Tf_2N^-	Ion bis(trifluorométhane)sulfonamide
Tf_2NLi	Bis(trifluorométhane)sulfonamide de Lithium
TiO_2	Oxyde de titane (II)
UV	Ultra violet
V_2O_5	Oxyde de Vanadium (V)
WO_3	Oxyde de Tungstène (VI)
ZnO	Oxyde de Zinc
ZnS	Sulfure de Zinc
α	Angle de glisse
γ_L^D	Composante dispersive pour la tension de surface du liquide
γ_L^P	Composante polaire pour la tension de surface du liquide
γ_{lv}	Interface liquide vapeur
γ_s^D	Composante dispersive pour la tension de surface du solide
γ_{sl}	Interface solide liquide
γ_s^P	Composante polaire pour la tension de surface du solide
γ_{sv}	Interface solide vapeur
δ	Déplacement chimique
θ_a	Angle d'avancée
θ^{cb}	Angle de cassie Baxter
θ_{diiodo}	Angle de contact au diiodométhane
θ_{eau}	Angle de contact à l'eau
$\theta_{hexadécane}$	Angle de contact à l'hexadécane
θ_r	Angle de retrait
θ^w	Angle de wenzel
θ^y	Angle de Young-Dupré
Φs	Fraction solide
χ	Fraction molaire

Introduction

L'étude de propriétés superhydrophobes a augmenté de façon exponentielle avec plus de 7000 publications sur les dix dernières années. Ce phénomène a été découvert dans la nature par l'étude de la feuille de Lotus. Une surface superhydrophobe est caractérisée par un angle de contact apparent supérieur à 150° et un angle de contact dynamique (hystérèse H ; angle de glisse α) faible. L'observation de ce phénomène dans la nature et leur compréhension a permis de déterminer deux paramètres importants afin de reproduire les propriétés superhydrophobes : une rugosité de surface (structuration à l'échelle micro et/ ou nanométrique) associée à un matériau intrinsèquement hydrophobe à sa surface, même si ce dernier paramètre n'est plus obligatoire. Les surfaces superhydrophobes ont également suscité un grand intérêt de la communauté scientifique et industrielle pour leurs applications potentielles. Dans la littérature, plusieurs techniques sont décrites pour réaliser des surfaces superhydrophobes. Parmi elles, la polymérisation électrochimique a permis la conception de surfaces avec une mouillabilité variée et surtout la possibilité d'obtenir des surfaces superhydrophobes par le contrôle des paramètres moléculaires. Les principaux avantages de cette technique sont les suivants :

- processus en une étape : la polymérisation, déposition et structuration se réalisent simultanément.

- La vitesse : la modification de surface est obtenue en quelques minutes.
- La polyvalence : une conception précise de la structure chimique du monomère influence la morphologie et les propriétés qui en résulte. Il est également possible de contrôler la morphologie au travers de paramètres électrochimiques (charge de dépôt, électrolyte support, solvant, technique de dépôt, etc.)

Récemment, le développement de matériaux dits "intelligents" ou 'Smart materials', capables de modifier leurs propriétés physico-chimiques en appliquant un ou divers stimuli, ont suscité un énorme intérêt et une croissance exponentielle pour leurs diverses applications potentielles dans le domaine biomédical, les biocapteurs, les membranes de séparation ou les matériaux à mémoire de forme.

Différentes techniques et matériaux sont utilisés pour obtenir ces propriétés de mouillage réversible, mais dans la littérature, peu de travaux décrivent l'obtention de ces propriétés en utilisant des polymères conducteurs.

Le but de ce travail de thèse est l'élaboration de matériaux superhydrophobes réversibles en utilisant des polymères conducteurs électrodéposés sur surface. Pour cela, il est nécessaire d'introduire des éléments chimiques sensibles au stimulus qui sera appliqué. Parmi les fonctions chimiques existantes, des groupements ammonium ont été introduits pour modifier la mouillabilité de surface par échange d'ions avec leurs contre-ions. Les groupements ammoniums ont été choisis car ils présentent deux intérêts :

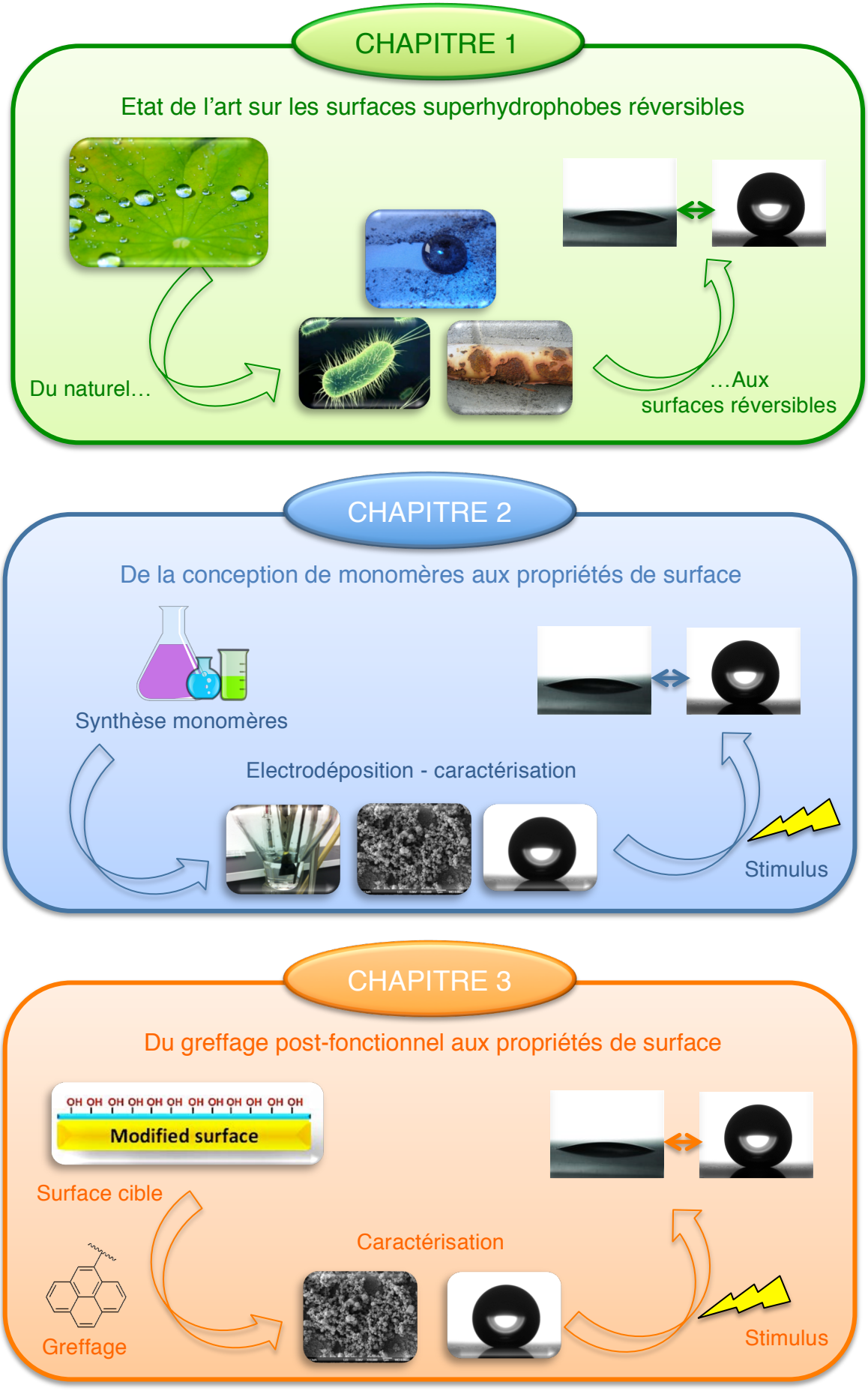
- Il est possible de modifier les propriétés de surface de façon contrôlée en échangeant le contre-ion.

- Les groupements ammoniums sont connus pour leurs propriétés antibactériennes.

L'idée a été d'élaborer ce type de matériaux combinant des propriétés de mouillabilité réversible et contrôlée pour des applications futures dans le domaine biomédical et antibactérien.

Ce manuscrit est articulé en trois chapitres. Premièrement, un état de l'art sur les surfaces superhydrophobes, les théories de la mouillabilité ainsi que sur les surfaces réversibles seront proposés. Le deuxième chapitre sera dédié aux travaux de fonctionnalisation de surfaces par copolymérisation électrochimique et la stratégie mise en place pour obtenir des surfaces superhydrophobes réversibles. Le dernier chapitre sera consacré aux récents travaux sur la post-fonctionnalisation de surfaces et l'adaptation de cette technique pour obtenir des surfaces réversibles.

Le schéma synoptique suivant permet de visualiser la conception de ce manuscrit.


CHAPITRE 1
Etat de l'art sur les surfaces superhydrophobes réversibles
Du naturel…
…Aux
surfaces réversibles
CHAPITRE 2
De la conception de monomères aux propriétés de surface
Synthèse monomères
Electrodéposition - caractérisation
Stimulus
CHAPITRE 3
Du greffage post-fonctionnel aux propriétés de surface
OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH
Modified surface
Surface cible
Caractérisation
Greffage
Stimulus

Chapitre 1

Etat de l'art sur les surfaces superhydrophobes réversibles

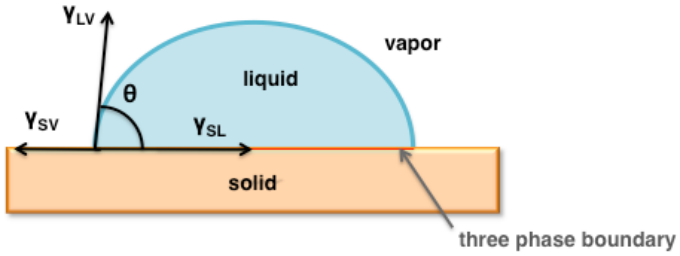
L'intérêt pour les surfaces superhydrophobes a connu une croissance exponentielle au cours de la dernière décennie. Depuis la mise en évidence des propriétés particulières de la feuille de lotus à double structure hiérarchique a été découverte, les chercheurs ont étudié les bases de son comportement autonettoyant. Généralement, une surface structurée à l'échelle micro ou nanométrique combinée à des matériaux de faible énergie de surface peut conduire à des propriétés non-mouillantes extrêmes dont la superhydrophobie. Le grand nombre d'articles sur ce sujet atteste des efforts des scientifiques à vouloir mimer ce phénomène de la nature. Outre la volonté de connaissances dans le domaine théorique, les scientifiques et les acteurs socio-économiques ont été motivés par les nombreuses applications industrielles possibles de ces matériaux superhydrophobes dans plusieurs domaines.[1-5]

Les matériaux dits "intelligents", en particulier ceux qui changent leurs propriétés physico-chimiques par application de stimuli externes, ont suscité un intérêt récent de la communauté scientifique. Dans ce domaine, le contrôle de l'adhésion de surface[6,7] est d'un intérêt pratique par exemple dans la séparation de liquides,[8] la microfluidique,[9] les biocapteurs[10] ou la délivrance contrôlée de médicaments.[11]

Après une première partie sur les théories de la mouillabilité et quelques exemples de ce phénomène dans la nature, la seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la description des différents stimuli et leurs effets sur la variation de mouillabilité de surface.

I. Théories de la mouillabilité

La mouillabilité se définit par la capacité d'un liquide à s'étaler ou à être repoussé sur une surface. Elle est généralement exprimée par l'angle de contact entre une goutte de liquide et une surface solide. La mouillabilité d'une surface idéale (lorsqu'elle est atomiquement plate, chimiquement homogène, isotrope, non-réactive et une surface solide non déformable)[12,13] à l'équilibre est donnée par l'équation de Young-Dupré (figure 1-1) où l'angle de contact apparent (θ^y) est lié aux tensions entre les interfaces solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz.



$$\cos \theta^y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} / \gamma_{lv}$$

Fig. 1-1. Comportement au mouillage d'une goutte de liquide et l'équation de Young-Dupré.

Dans le cas de l'eau, la mouillabilité de surface peut être classée selon la valeur de l'angle de contact :

- superhydrophile : $\theta_{eau} < 10°$
- hydrophile : $\theta_{eau} < 90°$
- hydrophobe : $\theta_{eau} \geq 90°$
- parahydrophobe : $\theta_{eau} \geq 90°$ et une forte adhésion
- superhydrophobe : $\theta_{eau} \geq 150°$ et une faible adhésion

A partir de l'équation de Young-Dupré, il est possible de déterminer l'énergie de surface γ_s d'un solide ou de ses composantes en mesurant l'angle de contact de différents liquides sondes dont l'énergie de surface γ_l ou ses composantes sont connues. L'énergie d'interaction de surface de l'interface solide-liquide γ_{sl} n'est en général pas connue.

Des modèles d'interaction ont été développés afin d'estimer cette énergie d'interaction. Parmi ces modèles, celui d'Owens-Wendt[14] permet de caractériser l'énergie de surface mais aussi la polarité d'une surface. Dans ce modèle, les énergies de surfaces des liquides et du solide ont été séparées en deux composantes, l'une dite dispersive γ^d et l'autre polaire γ^p, avec respectivement pour la phase liquide et solide une énergie de surface totale :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \qquad \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

Par la moyenne géométrique, l'équation peut s'écrire :

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p}$$

Les liquides sondes usuels sont répertoriés dans le tableau suivant (tableau 1-1)

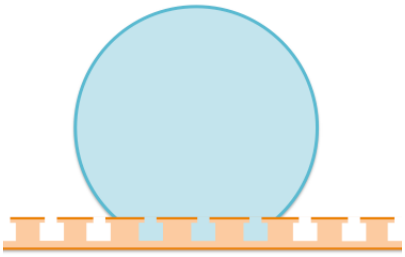
Les inconnues sont les composantes polaire et dispersive de la phase solide. Elles sont calculées à partir de mesures d'angle de contact réalisées à l'aide d'au moins trois liquides suffisant différents en polarité et dont les composantes polaires et dispersives sont connues.

Tableau 1-1. Tensions de surface (γ_L) selon Owens-Wendt de liquides sondes usuels et leurs composantes polaires (γ^p_L) et dispersives (γ^d_L).[14]

Liquide	Tension de surface (mN/m)		
	γ_L	γ^d_L	γ^p_L
Décane	23,4	23,4	0,0
Hexadécane	27,1	27,1	0,0
α-Bromonaphthalène	44,4	44,4	0,0
Ethylène glycol	48,3	29,3	19,0
Diiodométhane	50,8	48,5	2,3
Formamide	58,2	39,5	18,7
Glycérine	63,4	37,0	26,4
Eau	72,8	21,8	51,0

Toutefois, les surfaces réelles sont rugueuses et chimiquement hétérogènes donc l'équation de Young ne suffit pas. L'angle de contact apparent est un angle de contact à l'équilibre mesuré macroscopiquement sur une surface solide qui peut être rugueuse ou chimiquement hétérogène.[12,13] Deux équations ont été développées dans les années 1930 et 1940. La première est l'équation de Wenzel développée en 1936.[15] Selon cette équation, la goutte de liquide pénètre dans toutes les aspérités

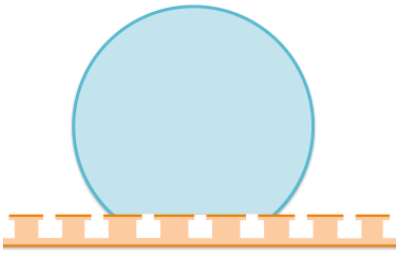
de la surface comme représentée en figure 1-2. L'angle de contact apparent (θ^w) du liquide sur la surface est lié à l'angle de contact défini par l'équation de Young-Dupré (θ^y) et au facteur de rugosité (r) qui est le ratio entre la surface réelle du solide en contact avec le liquide et sa surface projetée.



$$\cos \theta^w = r \cos \theta^y$$

Fig. 1-2. Comportement au mouillage d'une goutte de liquide dans l'état de Wenzel et son équation correspondante.

Dans le cas des surfaces rugueuses, r > 1, par conséquent la rugosité augmente le caractère hydrophobe ou hydrophile intrinsèque du matériau. Cependant, quelque fois, spécialement dans le cas de surfaces hydrophobes, de l'air peut être piégé dans les aspérités et dans ce cas, la surface n'est plus du tout chimiquement homogène. Le contact entre la goutte et la surface provient de l'interface composite solide/air. Donc, la théorie de Wenzel n'est plus applicable et est remplacée par l'équation de Cassie-Baxter, développée en 1944-1945.[16,17] Dans ce cas, la goutte d'eau suspendue sur les microstructures et l'angle de contact apparent dépend de l'angle de contact de Young-Dupré et de la fraction solide Φs en contact avec la goutte comme décrit en figure 1-3. Lorsque Φs décroit, cela veut dire que plus d'air a été piégé et donc l'angle de contact apparent sera élevé et l'adhésion de la goutte sera faible.



$$\cos \theta^{cb} = \Phi s(\cos \theta^{y} + 1) - 1$$

Fig. 1-3. Comportement au mouillage d'une goutte de liquide dans l'état de Cassie-Baxter et son équation correspondante.

Pour conclure sur les surfaces hydrophobes, l'accroissement de la rugosité peut conduire à des valeurs d'angles de contact apparent élevées avec ces modèles. Cependant, comment détermine-t-on dans quel état (Wenzel ou Cassie-Baxter) se trouve la goutte d'eau ? Ces deux modèles, tout comme le modèle de Young-Dupré, ne se préoccupent pas de la mouillabilité dynamique. Toutefois, des surfaces superhydrophobes possédant un comportement non-adhésif existent tout comme des surfaces avec une très forte adhérence à l'eau. Les angles de contact "dynamiques" doivent aussi être défini dans le domaine de la superhydrophobie comme l'hystérèse et l'angle de glisse. L'hystérèse est définie comme la différence entre les angles d'avancée (θ_a) et de retrait (θ_r) et il peut être évalué par deux voies décrites en figure 1-4.

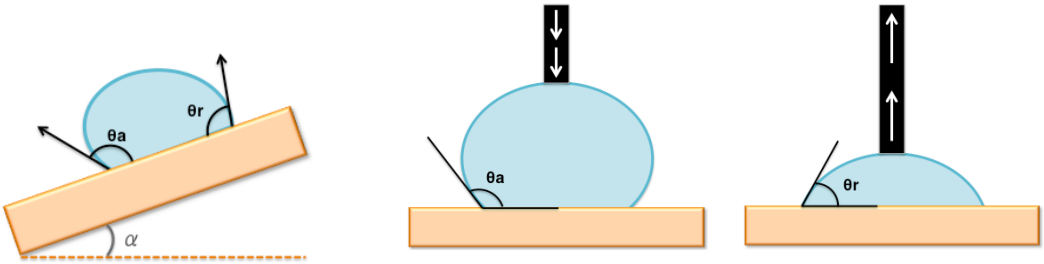


Fig. 1-4. Méthodes pour mesurer l'hystérèse $H = \theta_a - \theta_r$. (a) La surface est inclinée jusqu'à ce que la goutte roule sur la surface. θ_a et θ_r sont mesurés juste avant que le roulement se produit. (b) Pour le système horizontal, θ_a est mesuré pendant la croissance de la goutte et θ_r est mesuré pendant son rétrécissement.

La première méthode consiste à mesurer θ_a pendant l'accroissement de la goutte d'eau et θ_r pendant son rétrécissement. L'autre technique est appelée méthode de la 'goutte inclinée' (figure 1-4 (a)). La surface est inclinée jusqu'à un certain angle (appelé 'angle de glisse' (α)) lorsque la goutte d'eau roule sur la surface. L'hystérèse est mesuré juste avant que la goutte se décroche. De façon conventionnelle, les surfaces superhydrophobes possédant un faible hystérèse et angle de glisse (< 10°) sont considérées être dans un état de Cassie-Baxter et présentent des propriétés auto-nettoyantes car la présence de l'interface air/liquide diminue le contact entre la goutte et le solide. Concernant les surfaces ayant un hystérèse et un angle de glisse élevé, les gouttes d'eau tendent à rester coincées sur la surface et sont considérées proche d'un état de Wenzel. Ces surfaces affichent des propriétés hautement collantes à l'eau car la rugosité de surface augmente l'interface solide/liquide. Toutefois, ces deux états sont des états extrêmes et beaucoup de publications ont référencé la coexistence de ces deux états. Parce que les mesures des angles de contact étaient souvent différentes des prédictions se basant sur les équations de Wenzel et Cassie-Baxter, beaucoup d'approches mathématiques et

thermodynamiques ont été utilisées pour comprendre ces différences et beaucoup de concepts ont été introduits comme la ligne de contact des trois phases ou 'l'effet épinglant' (pinning effect).[18,24] De plus, dans le cas de l'état de Cassie-Baxter, le terme de stabilité est très important et doit être pris en compte.[25-28] Par exemple, il est démontré que la présence de nanostructures sur des surfaces possédant des micro-plots peut augmenter la stabilité de l'état de Cassie-Baxter, ce qui signifie une augmentation de la barrière énergétique entre l'état de Cassie-Baxter et l'état de Wenzel[29-31] (figure 1-5).

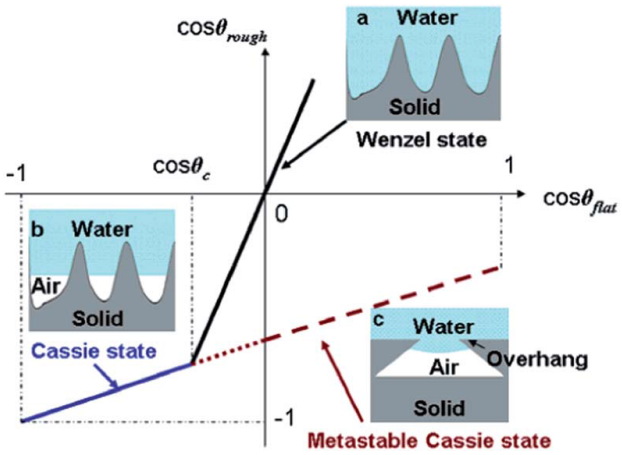


Fig. 1-5. Relation de cos θ avec cos θ^y : les lignes noire et bleue correspondent à l'état de de Wenzel et de Cassie-Baxter tandis que les lignes en pointillé rouge correspondent à l'état métastable de Cassie-Baxter lorsque $\theta^y < 90°$.[32]

Ce terme d'énergie barrière entre ces deux états est très important et permet de comprendre la possibilité d'obtenir des surfaces superhydrophobes à partir de matériaux hydrophiles et aussi des surfaces superoléophobes à partir de matériaux oléophiles.[33-41] En effet, dans ce cas, la présence de morphologies particulières de surface, appelées structures réentrantes comme une structure surplombée, ressemblant à un champignon ou un T (figure 1-6) peut changer l'interface liquide /

vapeur, de concave à convexe et a pour conséquence une différence de pression de Laplace négative, nécessaire pour obtenir de telles propriétés.[42]

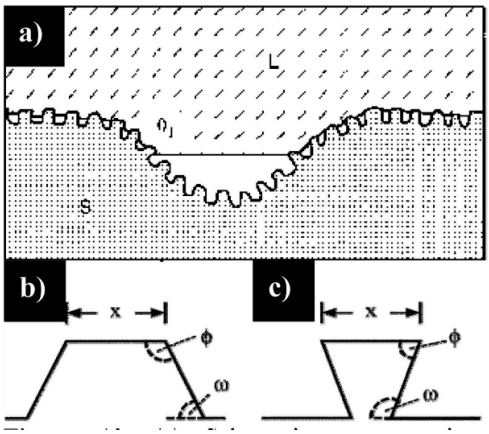


Fig. 1-6. (a) Représentation schématique de la double échelle de structuration observée sur les feuilles de plantes superhydrophobes.[42] (b,c) Représentation schématique des microstructures concaves et convexes respectivement.[43]

De même, pour passer d'un état superhydrophobe à superhydrophile, il faut passer d'un état Cassie-Baxter non-mouillant à un état de Wenzel très mouillant. Ceci peut être réalisé en augmentant l'énergie de surface ou en modifiant la rugosité de surface. Dans ce cas précis, l'utilisation de matériaux intelligents modifiant leurs propriétés à l'aide de stimuli externes est très intéressante.

II. La superhydrophobie dans la Nature

Dans la nature, la plante la plus connue qui a donné son nom à l'effet auto-nettoyant est le Lotus. La surface de ses feuilles n'est pas polluée par les contaminations extérieures même dans son environnement sale car les gouttes d'eau roulent sur ses feuilles et entraînent les particules. Il a été découvert que ce phénomène résulte d'une structure hiérarchique à l'échelle micro- et nano- sur la feuille combinée avec un revêtement chimique de la surface composé de cristaux de cire hydrophobes.[44] Cependant, le Lotus n'est pas le cas unique des plantes superhydrophobes connues dans la nature. D'autres plantes et animaux affichent un angle à l'eau $\theta_{eau} > 150°$ due à leur morphologie adaptée et de leur chimie de surface. Ils ont été largement étudiés par les groupes de Neinhuis et Barthlott,[46,47] Cerman et *al.*[47] et dans les travaux de Guo et Liu.[48]

D'après Guo et Liu, les surfaces végétales superhydrophobes peuvent être distinguées en deux catégories : celles possédant une double échelle de structuration de surface et celles qui n'ont qu'un seul niveau de structuration.[48] Les exemples de plantes possédant une double structuration sont présentés en figure 1-7. L'exemple le plus connu et étudié des feuilles naturelles extrêmement hydrofuge est la feuille de Lotus (*Nelumbo nucifera*). Cette surface présente un angle de contact à l'eau $\theta_{eau} > 160°$ et un angle de glisse inférieur à 5°.[40,41,48] Cette propriété répulsive de l'eau provient d'une cire hydrophobe qui recouvre des cellules épidermiques papillaires de taille micrométrique. Additionné à ces microstructures,

de la nanorugosité assimilée à des fibres alignées verticalement d'un diamètre de 50 nm est aussi responsable de la superhydrophobie (figure 1-7).

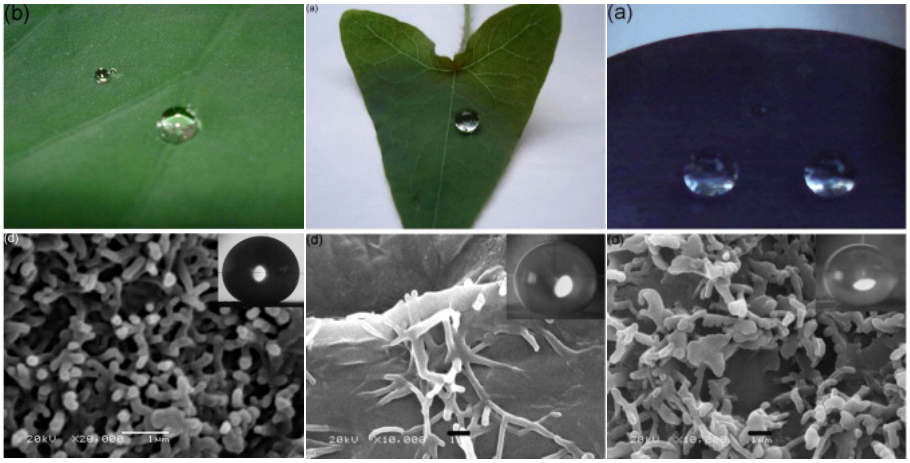


Fig. 1-7. (a) Goutte d'eau sur une feuille de Lotus, (c) sur une feuille de renouée perfoliée, (e) sur une Secreasea pourpre. Images MEB d'une feuille de Lotus (grossissement : x 20 000) (b), de renouée perfoliée (grossissement : x 10 000) (d) et de Secreasea pourpre (grossissement : x 10 000) (f). Echelles de (b), (d) et (f) : 1 μm. Les encarts de (b), (d) et (f) sont les angles de contact des feuilles correspondantes.[48]

Cependant, la feuille de Lotus n'est pas l'unique exemple de plantes superhydrophobes à double échelle de structuration. D'autres plantes possédant une rugosité hiérarchisée sont superhydrophobes comme Setcreasea pourpre (*Setcreasea purpurea boom*) (θ_{eau} = 167 ± 2°) ou Renouée perfoliée (*Polygonum perroliatum L.*) (θ_{eau} = 162 ± 2°).[49] Les structures binaires de ces plantes sont présentées en figure 1-8. Les plantes superhydrophobes possédant une structuration de surface à une seule échelle existent aussi. La figure 1-8 montre quelques exemples de ces surfaces naturelles. La feuille de renouée, la pastèque de Chine et les feuilles de séneçon cinéraire sont superhydrophobes et présentent une morphologie similaire.[48,50] Ces surfaces sont principalement constituées d'un réseau

de fibres alignées horizontalement de diamètre micrométrique. Ce type de morphologie peut être favorable pour piéger et améliorer les propriétés anti-mouillantes.

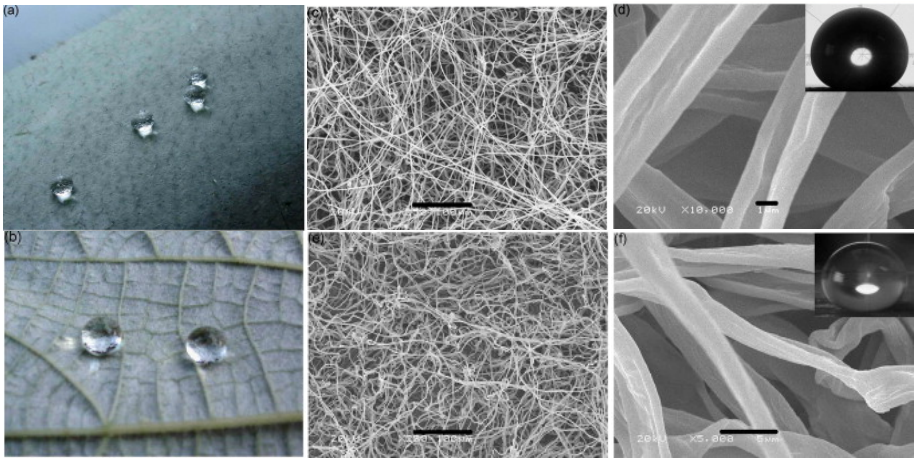


Fig. 1-8. Gouttes d'eau sur une feuille de renouée (a) et les images MEB correspondantes ((b) et (c)) avec différents grossissements (échelle : 100 et 5 μm respectivement). Gouttes d'eau sur une feuille de pastèque de Chine (d) et les images MEB correspondantes ((e) et (f)) avec différents grossissements (échelle : 50 et 1 μm respectivement). Les encarts de (c) et (f) sont les angles de contact à l'eau de la feuille correspondante (θ_{eau} = 162 ± 2° et θ_{eau} = 157 ± 2° respectivement). [47,50]

Un autre type de morphologie, elle aussi fibreuse, en figure 1-9, peut aussi se trouver dans la nature chez certaines plantes comme les feuilles d'alchémille (*Alchemilla vulgaris L.*), ou les espèces de Sylvania.[33,51,52] Ces surfaces présentent des propriétés superhydrophobes avec un angle de contact à l'eau $\theta_{eau} > 150°$ tandis que leurs poils sont intrinsèquement hydrophiles. La forme des structures permet le piégeage de l'air à la surface de la plante.

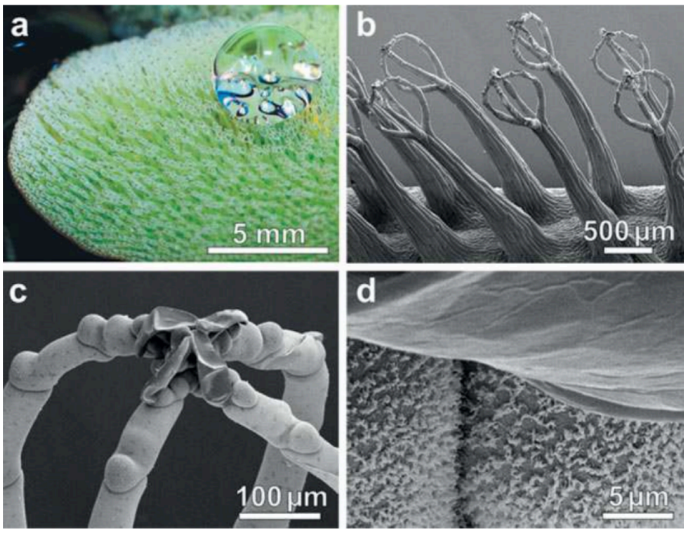


Fig. 1-9. Morphologie de la feuille de *Salvinia molesta.* (a) Face supérieure de la surface de la feuille avec une goutte d'eau dessus. (b-d) Images MEB des structures capillaires complexes : (b) Quatre poils multicellulaires regroupés sur le dessus de l'émergence et connectés à l'extrémité terminale conduisant à une structure en forme de batteur à œufs. (c) La cellule terminale de chaque cheveu est effondrée formant un carré de quatre cellules mortes. (d) La surface de la feuille entière est recouverte de cristaux de cire à l'échelle nanométrique (ci-dessous) à l'exception des cellules terminales (ci-dessus).[33]

Les surfaces superhydrophobes existent aussi dans le règne animal. Les ailes de divers insectes et quelques oiseaux montrent des propriétés répulsives à l'eau.[49,53] La figure 1-10 présente l'étude de la morphologie des ailes de deux variétés d'insectes : *Homoptera Meimuna opalifera* et *Diptera Tabanus chrysurus*. Bien que les ailes de ces insectes soient superhydrophobes (θ_{eau} /Homoptera = 165° / θ_{eau} /diptera = 156°), elles n'ont pas la même morphologie. *Homoptera Meimuna opalifera* possède une morphologie dont les piliers sont alignés verticalement tandis que la morphologie de *Diptera Tabanus chrysurus* est constituée de structures setae. G. S. Watson et al. ont aussi étudié cette propriété anti-mouillante des ailes des termites.[54] La surface hiérarchiquement velue est composée de longs poils (environ 30 µm) et un tapis de courtes microstructures en forme d'étoile avec une hauteur de 5 µm

(figure 1-10) qui permet d'obtenir cette capacité d'anti-mouillage des macro et micro gouttelettes d'eau.

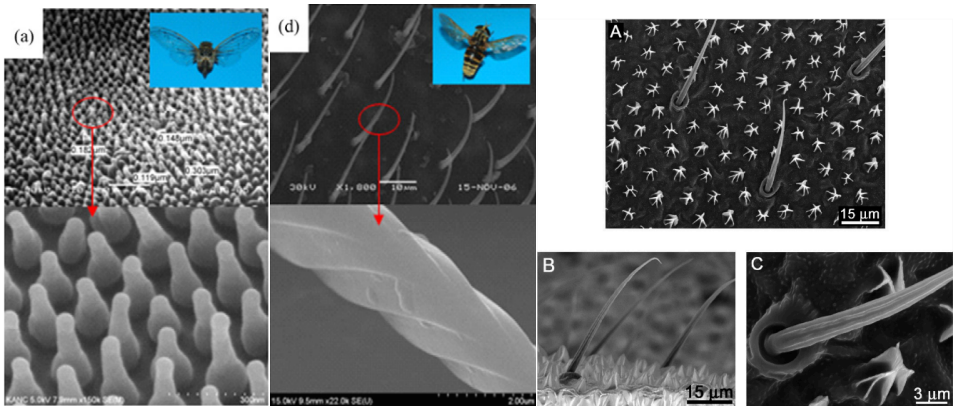


Fig. 1-10. Structures micro/nano hiérarchisées sur les ailes des insectes (a) *Homoptera Meimuna opalifera*, (b) *Diptera Tabanus chrysurus* et (c) *Termite Nasutitermes walkeri* à différents grossissements. Images (a-b).[48] Images (c).[54]

Les insectes ont développé la superhydrophobie pas uniquement dans le but de ne pas être mouillé mais aussi pour se déplacer dans des milieux aqueux, sur et/ou sous l'eau. De nombreux arthropodes marchant sur l'eau existent dans la nature comme l'araignée d'eau *Gerris remigis,* par exemple.[55,56] Cette faculté est due à la structuration hiérarchique à l'échelle micro et nano comme il est montré en figure 1-11. De plus, quelques insectes peuvent être immergé et respirer sous l'eau grâce à leur arrangement capillaire. En effet, les pointes des poils sont orientées contre le corps de l'insecte et est capable de piéger de l'air due à leur résistance à l'eau. Ce phénomène, appelé respiration plastron, a été étudié par W. H. Thorpe et H. E. Hinton.[57,58]

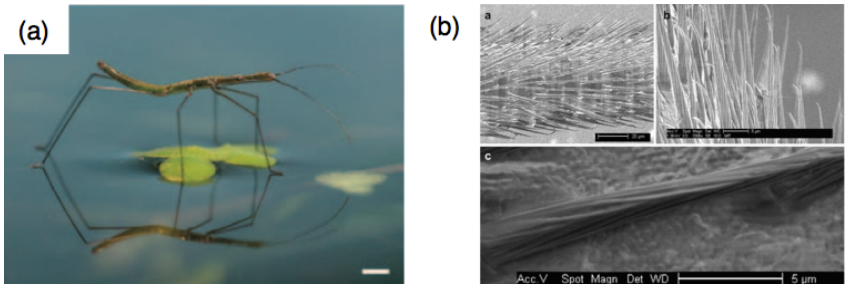


Fig. 1-11. (a) L'araignée d'eau Gerris marchant sur la surface de l'eau (échelle : 1 mm). (b) Images MEB des poils sur les pattes de l'araignée d'eau à différents grossissements.[55]

Par contraste, d'autres espèces possèdent des propriétés hautement hydrophobes mais avec une très forte adhésion à l'eau. Ces propriétés sont appelées parahydrophobes comme rapporté par Marmur.[59]

Les pattes du gecko sont l'une des surfaces superhydrophobes naturelles les plus connues avec une forte adhésion à l'eau.[60,61] Contrairement aux feuilles de Lotus dont la goutte d'eau glisse sur la surface, sur les pattes du gecko, la goutte d'eau reste sous forme sphérique mais se trouve piégée. De plus, le gecko est capable de grimper aisément sur des surfaces verticales polyvalentes. Beaucoup de scientifiques ont montré que les pattes du gecko sont formées d'une structure hiérarchique particulière constituée d'un arrangement de setae et chaque ensemble est composé de nombreuses spatules (figure 1-12).

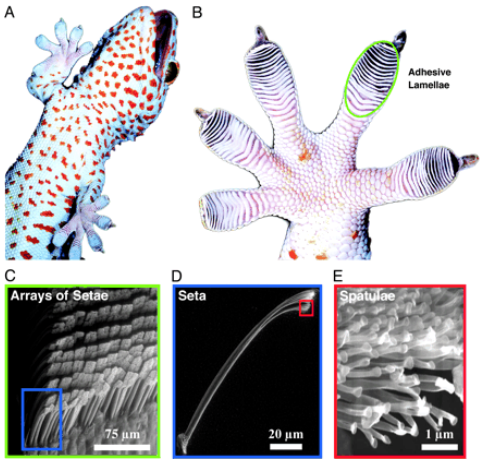


Fig. 1-12. Structuration hiérarchique de la patte du gecko. (a) Macrostructure : vue inférieure d'un gecko tokay (G. gecko) grimpant sur une plaque verticale de verre. (b) Mésostructure : vue inférieure de la patte, avec des lamelles adhésives visible comme des blocs se chevauchant. A noter l'aspect propre de la surface adhésive. (c) Microstructure : partie proximale d'une seule lamelle, avec des setae individuelles dans un tableau visible. (d et e) Nanostructures : un seta unique avec une structure ramifiée en haut à droite, se terminant par des centaines de pointes spatulaires.[60]

La pétale de *Rosa montana* est constitué de cellules coniques convexes avec un nanopliage cuticulaire.[62,63] Il a également été rapporté que les pétales de roses rouges possèdent des propriétés parahydrophobes avec une adhérence élevée[64-67] (fig. 1-13). La taille des cellules coniques, également appelé micropapillae, est de 16 mm de diamètre et de 7 mm de hauteur. Il est également intéressant de noter que la taille des deux microstructures et nanostructures des pétales rouges est supérieure à celle des feuilles de lotus (Ø ≈ 11 mm). Les auteurs ont démontré qu'une goutte d'eau déposée sur ces surfaces était dans l'état d'imprégnation Cassie-Baxter (état intermédiaire entre les états de Wenzel et Cassie-Baxter).[68]

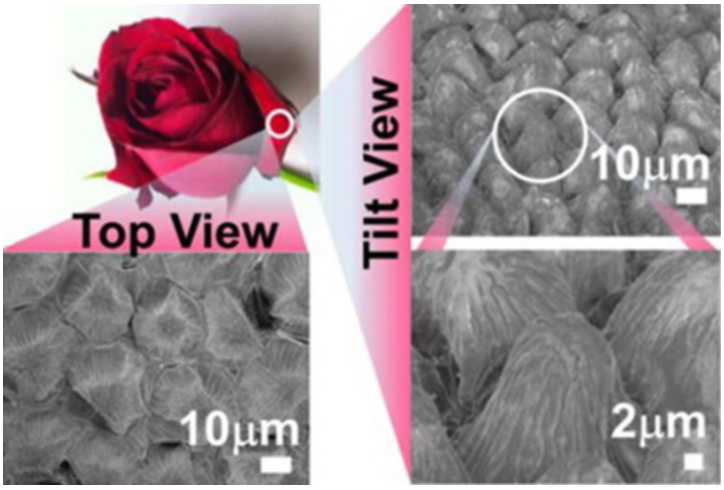


Fig. 1-13. Images d'un pétale de rose rouge superhydrophobe avec une adhérence élevée à différents grossissements.[66]

Les feuilles de riz (*Oryza sativa L.*) présentent des micro- et nano-structurations avec une morphologie similaire aux feuilles de Lotus (figure 1-14). Ces plantes affichent une propriété superhydrophobe anisotropique particulière (θ_{eau} = 157 ± 2°). Dans ce cas, l'angle de glisse dépend de la direction de la feuille : dans une direction, l'angle de glisse est très faible (α_{eau} = 4°) tandis que dans la direction perpendiculaire, cet angle augmente jusqu'à 12°. Cette différence est due à l'arrangement préférentiel des micro-papilles le long d'une direction.

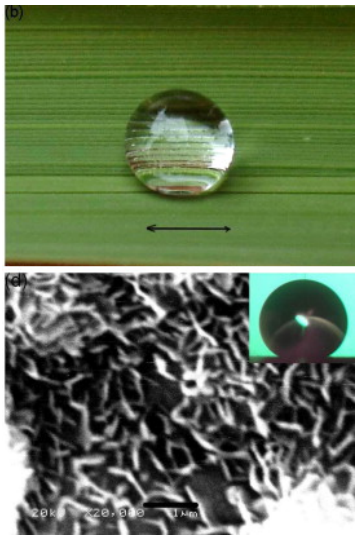


Fig. 1-14. (a) Goutte d'eau sur une feuille de riz. (b) Images MEB d'une feuille de riz (grossissement : x 20 000)[48]

Jiang et *al*. ont également signalé que le cactus Opuntia microdasys, provenant du désert de Chihuahua, peut également recueillir l'eau de brouillard grâce à leurs épines.[69-72] Les auteurs ont démontré que ces épines contiennent des microsillons avec une rugosité plus près de la pointe de près de la base, ce qui conduit à un gradient de mouillabilité.

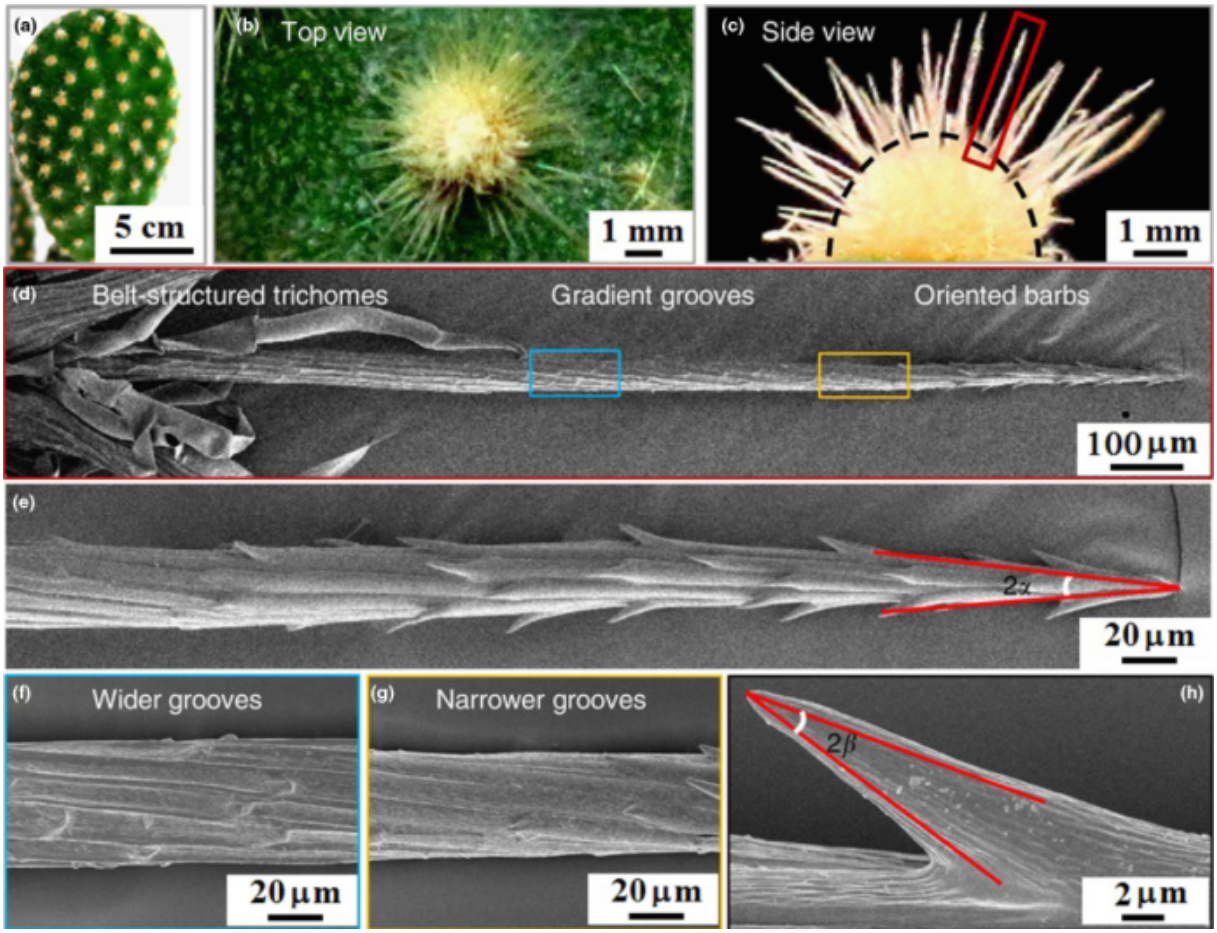


Fig. 1-15. Images à différents grossissements des épines de cactus avec gradient de mouillabilité pour recueillir l'eau.[69]

Bhushan et *al.* ont également signalé sur le comportement unique de la peau de requin.[73,74] La peau de requin est couverte d'écailles non-emballés dentiformes également appelées denticules dermique (Fig. 1-16). La nature particulière de ces

écailles est qu'elles sont striées de rainures longitudinales. Du fait que les rainures sont orientées parallèlement à l'écoulement de l'eau, la vitesse du requin est améliorée par la réduction de la formation de vortex. Par conséquent, la présence de ces écailles structurées permet une réduction de la traînée lorsque le requin se déplace.[75]

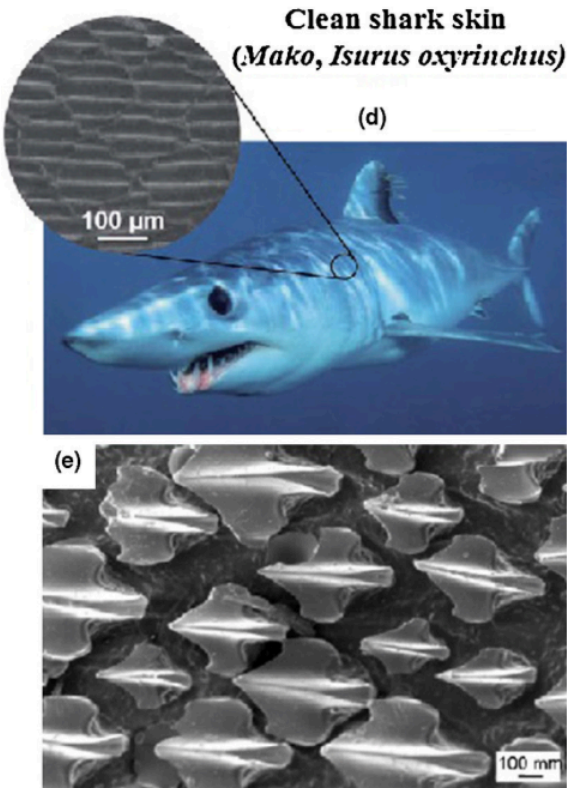


Fig. 1-16. Images à différents grossissements d'une peau de requin.[73]

Ici, nous venons de voir que certaines espèces étaient capables de contrôler la mouillabilité de surface grâce à des contrastes de rugosité ou d'énergie de surface. Cela leur permet, par exemple, de pouvoir capturer des gouttelettes d'eau même dans des milieux très arides.

Dans le prochain chapitre, nous allons voir comment modifier la rugosité et / ou l'énergie de surface mais au travers de stimuli externes.

III. Changement de mouillabilité réversible via des stimuli externes

La composition chimique et la topographie de surface sont les deux facteurs clés gouvernant la mouillabilité des surfaces. Les stimuli externes sont des approches très intéressantes pour induire un changement de la chimie et/ou de la morphologie de surface et pour conduire à une transition entre le caractère hydrophobe et hydrophile de surface. Nous allons décrire les stimuli les plus utilisés qui induisent ces changements de propriété de surface, résumé par la figure 1-17.

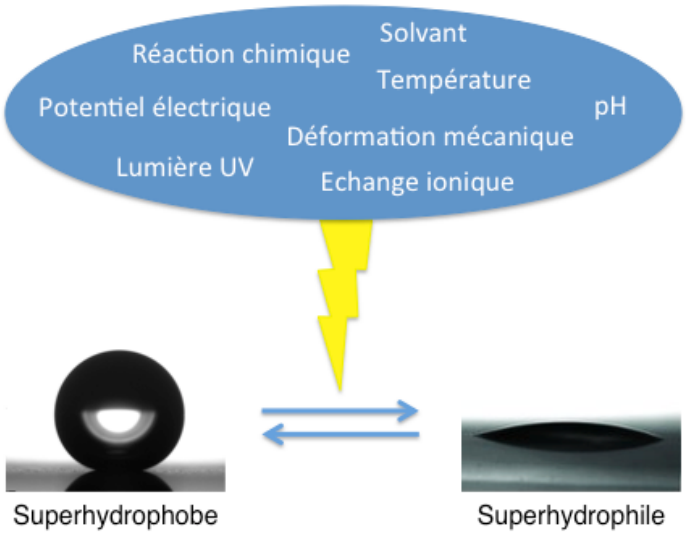


Fig. 1-17. Schéma représentatif des stimuli induisant un changement de mouillabilité

III.1. Lumière UV

La lumière est l'un des stimuli externes les plus importants.[76] Une variété d'oxydes inorganiques photosensibles et de polymères organiques subissent la transition à partir d'angles de contact élevés à des angles de contact relativement faibles due à l'irradiation aux rayons ultraviolets (UV), revenant à l'état d'origine après qu'ils soient placés dans l'obscurité ou exposé à la lumière visible (VIS). Cette transition alternative peut se répéter durant plusieurs cycles sous cet environnement.

Parmi les oxydes inorganiques photosensibles, TiO_2 et ZnO sont les semi-conducteurs les plus étudiés. Les films de TiO_2 peuvent rester sous le soleil et les précipitations naturelles en raison de leurs propriétés photo-catalytiques et photo-stimulées intrinsèques, et ils ont été largement utilisés comme matériaux antibuée et autonettoyants. En 1997, Fujishima[77] a constaté que l'angle de contact à l'eau des films polycristallins anatase de TiO_2 étaient de 72 ± 1°, et que le comportement au mouillage pouvait être réversiblement modifié par irradiation UV. Par la suite, la conversion de mouillabilité a été observée sur les deux surfaces TiO_2 anatase et rutile sous la forme polycristalline ou monocristalline.[78,79] Depuis, les efforts de recherche ont été consacrés sur la modulation du comportement de mouillage de TiO_2.[80,81]

Parmi ces études, les revêtements avec des composés à faible énergie de surface ont reçu une grande attention. Cependant, les surfaces à changement de mouillabilité souhaitées doivent encore être produites. Par exemple, l'angle de contact des films TiO_2 à cristaux colloïdaux modifiés avec le fluoroalkylesilane (FAS) est modifié uniquement entre 100 et 0°.[82] Par conséquent, il y a une augmentation

de l'attention sur l'introduction de rugosité de surface sur les films de TiO_2. Par exemple, basé sur le film de colloïde Al_2O_3 en forme de fleur, une couche rugueuse de colloïde de TiO_2 modifié avec le FAS a été préparée en 2000.[83] La combinaison de la microstructure et de la modification chimique a permis d'obtenir des surfaces superhydrophobes avec un angle de contact supérieur à 150°. Après exposition à la lumière UV, les films deviennent superhydrophiles et présentent un angle de contact inférieur à 5°. Avec le développement des techniques de fabrication de la rugosité de surface, des films TiO_2 en nanotiges (nanorod) avec des structures hiérarchiques à double échelle ont été fabriqués et leur mouillabilité a été modifiée de 154 ± 1.3° à environ 0° en appliquant plusieurs cycles avant et après irradiation UV sans aucune modification chimique (figure 1-18).[84]

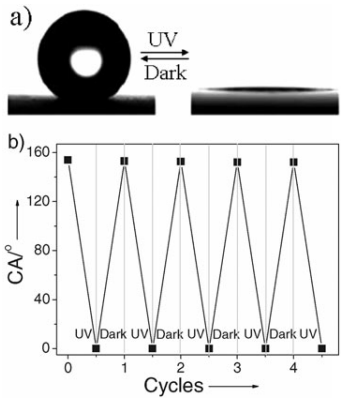


Fig. 1-18. (a) Photographies d'une goutte d'eau sphérique avec un angle de contact de 154 ± 1.3° (à gauche) et d'un film d'eau plat avec un angle de contact de 0° (à droite) respectivement avant et après exposition à une irradiation UV.[84] (b) Cycles de transformation réversible superhydrophobie/superhydrophilie des films en alternant entre irradiation UV et stockage dans le noir.[84]

Récemment, des films superhydrophobes de TiO_2 rutile en forme de nano fraises (nano-strawberry) ont été préparés sur une grande échelle de solution aqueuse par un procédé de croissance ensemencée à basse température.[85]

Pour obtenir une méthode simple et reproductible pour rendre les surfaces rugueuses, Fujishima a adopté une technique de gravure par plasma CF_4 pour produire des surfaces superhydrophobes à base de TiO_2.[86,87] Par exemple, après un revêtement monocouche d'acide octadodecylphosphonique (ODP), des films discontinus de TiO_2 microtexturés sont formés après gravure pendant 30s, qui ont montré un angle de contact à l'eau de plus de 165°. Après 1h d'irradiation UV, les surfaces ont été converties en surfaces superhydrophiles avec un angle de contact d'environ 0°. Actuellement, les surfaces à base de TiO_2 à transition réversible entre superhydrophobie et superhydrophilie sont largement utilisées pour la conception de surfaces intelligentes et d'autres matériaux fonctionnels. Cependant, certaines morphologies rugueuses conduisent à une sévère dispersion de la lumière en raison de leur rugosité qui est plus grande que la longueur d'onde de la lumière visible. En effet, en augmentant la rugosité de surface, il est possible de provoquer la perte de la transparence optique et d'autres propriétés souhaitables des substrats solides. Pour remédier à cet inconvénient, la réduction du niveau de rugosité de surface à une échelle beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière visible est une stratégie prometteuse.[88]

ZnO est un autre oxyde minéral photosensible important qui possède des propriétés optiques, électroniques et acoustiques. Il montre un comportement au mouillage et un mécanisme de conversion similaire à la surface de TiO_2.[89,90] De même que les substrats lisses de ZnO, l'angle de contact maximal à l'eau est de seulement 109°.

Compte tenu de l'effet d'amplification de la rugosité de surface sur la superhydrophobie / superhydrophilie, des efforts ont été consacrés à l'étude des surfaces micro/nanostructurées sur une large gamme, à partir de films de ZnO nanoporeux,[91] des films de ZnO à nanotiges (nanorod) alignées,[92] aux surfaces ZnO à nanocolonnes,[93-95] etc. De même, de nombreuses méthodes de synthèse ont été adaptées y compris le dépôt électrochimique, le procédé sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt par laser pulsé etc. Combinant une certaine microrugosité avec des matériaux à faible énergie de surface, les surfaces ZnO basculent entre la superhydrophobie et la superhydrophilie par alternance entre une irradiation UV et un stockage dans l'obscurité.

De plus, WO_3,[96] V_2O_5,[97] SnO_2[98] et certains alliages de métaux[99] se sont également révélés être photosensibles et les conversions réversibles entre ces deux cas extrêmes (hydrophilie / hydrophobie) sont observées sous l'effet de l'amplification de la rugosité. De manière significative, des films α-Fe_2O_3 de structure nanométrique en forme de flocon ont été observés, pour la première fois, pour leur comportement de mouillage réversible, qui commute réversiblement d'un angle de contact de 160° à environ 0°, stimulé par irradiation UV.[100] Il est bien connu que Fe_2O_3 est un oxyde inorganique peu cher et répandu, sa propriété de mouillage réversible va ouvrir un nouveau domaine d'étudie sur les surfaces à changement de mouillabilité.

En plus de la lumière UV, les rayons X ont été observés pour être un stimulus efficace qui peut moduler avec succès la mouillabilité d'une variété de matériaux inorganiques (ZnO, p-Si, Al_2O_3, $SrTiO_3$, étain, ZnS, CuO, Ag_2O et Cr_2O_3).[101] La mouillabilité peut être réversible par exposition aux rayons X. Jusqu'à présent, les surfaces d'oxydes inorganiques photosensibles (TiO_2, ZnO, WO_3, V_2O_5, SnO_2, etc)

ont montré des transitions aisées entre superhydrophobie et superhydrophilie en combinant la rugosité appropriée et la modification chimique, ce changement réversible de mouillabilité a suscité un grand intérêt dans des applications photo-liées. Toutefois, la conversion de mouillabilité photo-contrôlée nécessite plusieurs jours, limitant ainsi l'application dans les dispositifs intelligents.

En plus des oxydes inorganiques semi-conducteurs, des substances organiques contenant des groupes fonctionnels photochromiques tels que les azobenzènes,[102] les spiropyranes,[103] bipyridyle éthylène,[104] les stilbènes[105] et des pyrimidines[106] ont également la capacité de subir une transition réversible de conformation déclenchée par rayonnement UV / lumière visible, ce qui conduit à des changements dans leurs propriétés de mouillage.[107]

Parmi ces matériaux, l'azobenzène et ses dérivés sont particulièrement prometteurs en tant que matériaux photo-stimulés et ils ont été largement étudiés en tant que tel.[108] Les couches d'azobenzène se transforment de l'isomère *trans* à *cis* par irradiation UV et cela est inversé par irradiation à la lumière visible (figure 1-19).[109]

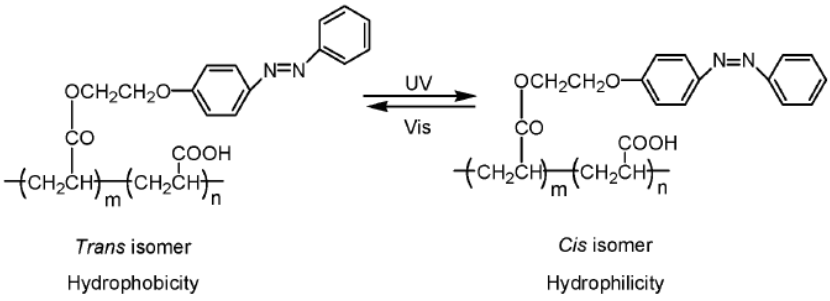


Fig. 1-19. Les structures *trans* et *cis* de la molécule azobenzène sous irradiation UV et visible, comme illustré par Jiang.[109]

L'isomère *trans* présente un angle de contact à l'eau plus élevé en raison d'un moment dipolaire plus petit et une faible énergie de surface, tandis que la forme *cis* a un angle de contact à l'eau inférieur en raison de son moment dipolaire plus élevé et d'une énergie libre de surface plus grande. Par conséquent, la réversibilité *trans-cis* par photo-isomérisation résulte du changement de mouillabilité des surfaces azobenzène modifiées et les surfaces doivent résister à des cycles répétés induit par la lumière. Cependant, sur des surfaces planes, le changement d'angle de contact à l'eau de l'azobenzène est inférieur à 10° lors de l'irradiation UV et visible par alternance.[110]

En 2005, Jiang et *al.*[109] ont obtenu une plaque de silicium rugueuse sous forme de piliers à motif carré grâce à la photolithographie et la technique de gravure par plasma à couplage inductif, sur laquelle un auto-assemblage électrostatique d'une monocouche d'azobenzène a été préparé. Il a été constaté que le comportement de mouillage est lié à l'espacement de colonne sur le silicium. Comme le montre la figure 1-20, la diminution de l'espacement des piliers conduit à l'augmentation des valeurs des angles de contact à l'eau sous les deux formes *trans* et *cis*. Comme l'espacement a changé de plat (espacement des piliers à l'infini) à 40 mm, la valeur de l'angle de contact à l'eau a augmenté de 78,3 ± 1,5° à 152,6 ± 1,9° dans l'état *trans* tandis que l'angle de contact a subi un léger changement dans la forme *cis*.

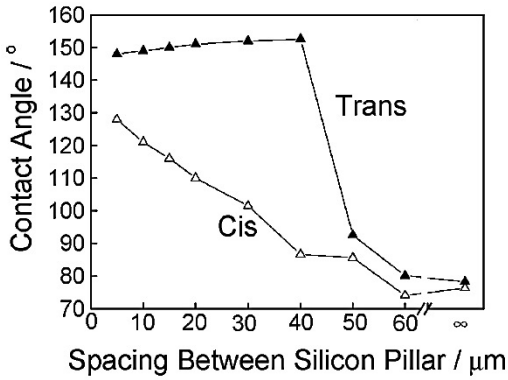


Fig. 1-20. La variation de l'angle de contact à l'eau d'une monocouche photosensible sur un substrat à motifs avec un espacement des piliers. L'espacement ∞ représente un substrat plat.[109]

Cependant, la variation maximale de l'angle de contact était d'environ 66° seulement entre les isomères *trans* et *cis* basé sur un espacement de 40 mm. De toute évidence, la conversion est limitée entre les états superhydrophobes et superhydrophiles.

La propriété de mouillage unique du trifluorométhyle en fait un groupement parfait pour diminuer l'énergie libre de surface dans les molécules organiques.[111] Comme le montre la figure 1-21, lorsque les films d'azobenzène fluorés sont exposés à la lumière visible, les molécules sont sous la forme *trans* et les groupes $–CF_3$ sont au sommet de la monocouche, ce qui rend les films hydrophobes.

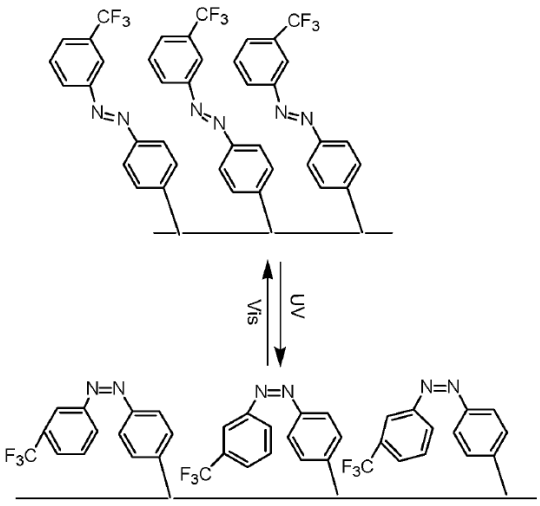


Fig. 1-21. Modèle du changement structural d'une seule couche de film de polymère fluoré accompagné par photo-isomérisation.[111]

Cependant, les sites fluorés vont disparaître de la surface en raison du changement isomérique de *trans* à *cis* par irradiation UV, en changeant les films à l'état hydrophile.

En combinant les films d'azobenzène contenant du fluor avec une rugosité de surface idéale, Cho et *al*.[112] ont, pour la première fois, atteint la transition superhydrophobe/superhydrophile pour des composés organiques par irradiation UV / visible. En utilisant l'acide 7-[(trifluoromethoxyphenylazo)phenoxy]pentanoique (CF_3AZO) (figure 1-22)[112,113] comme agent photochangeable, ils ont fabriqué des films multicouches hybride organique-inorganique nanoporeux par la technique du dépôt couche par couche (LBL) avec le polychlorhydrate d'allylamine (PAH) et des nanoparticules de SiO_2 en tant que polyanion et polycation respectivement.

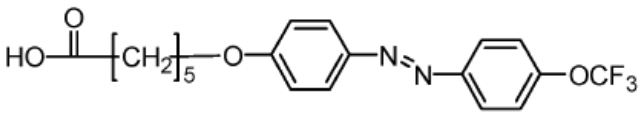


Fig. 1-22. Structure chimique de l'acide 7-[(trifluoromethoxyphenylazo)phenoxy]pentanoique (CF_3AZO).[112,113]

Le nombre (n) de cycles de dépôt de bicouche PAH/SiO_2 a un effet direct sur la mouillabilité de la surface, comme illustré sur la figure 1-23.

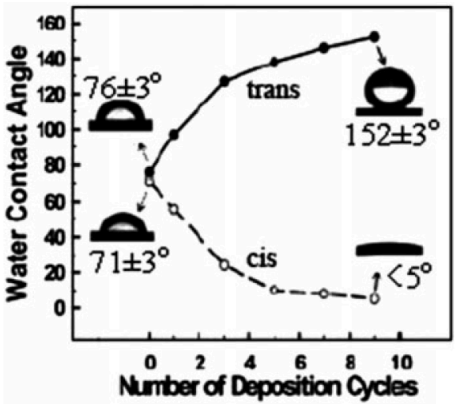


Fig. 1-23. La relation entre le nombre (n) de cycles de dépôt (*trans* et *cis*) et les angles de contact à l'eau.[112]

Avec l'augmentation du nombre de bicouches PAH/SiO_2, l'angle de contact des films multicouches a progressivement augmenté, passant de 76 ± 1 ° (plat, n = 0) à 152 ± 3° (n = 9) avec l'isomère *trans*. Lorsque les échantillons ont été irradiés avec de la lumière UV, l'angle de contact a légèrement diminué, passant de 71 ± 1 ° (plat, n = 0) à < 5 ± 1 ° (n = 9) ; avec neuf bicouches PAH/SiO_2, les films peuvent réversiblement basculer entre la superhydrophobie et la superhydrophilie via une alternance entre lumière UV / visible. De même, le spiropyrane est un autre type de molécule

organique photochromique, et il possède une propriété de mouillage sensible à la lumière.[103,114] Sa forme non polaire fermée hydrophobe et sa forme ouverte très polaire hydrophile peuvent être réversiblement modifiée par irradiation UV et Visible (Fig. 1-24).

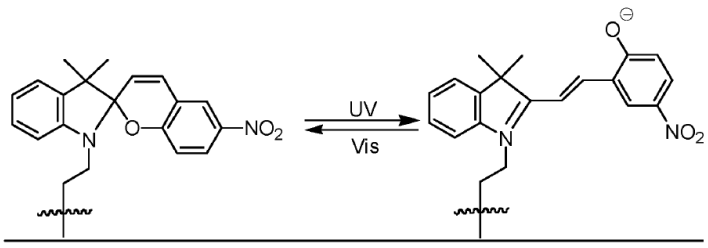


Fig.1-24. Représentation de la surface de spiropyrane entre les formes non polaires (à gauche) et polaires (à droite) sous rayonnement UV et visible, respectivement.[114]

De toute évidence, la mouillabilité de surface des films modifiés peut être contrôlée et peut être amplifiée encore par l'introduction de la rugosité de surface.[115-120]

III.2. Température

La réversibilité de la mouillabilité de surface via un traitement thermique a également suscité un grand intérêt au cours de ces dernières années.[121-144] Le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) est un exemple typique de polymère à réponse thermique qui a une basse température de solution critique (LCST) d'environ 32-33°C.[143] Sur le substrat lisse de PNNIPAAm modifié, l'angle de contact peut être changé entre les caractères hydrophile et hydrophobe lorsque la température a

dépassé la température de solution critique (LCST), résultant de la compétition entre les liaisons hydrogène intra- et intermoléculaire (Figure 1-25 (a)).[143] Lorsque le polymère a été modifié sur une surface rugueuse, la mouillabilité peut être changée de 0° à 149,3° lorsque la température augmente de 25°C à 40°C (Figure 1-25 (b)), ce qui indique que le changement réversible entre la superhydrophobie et la superhydrophilie a été possible par traitement thermique.

En modifiant le polymère PNIPAAm sur un substrat d'alumine anodique nanostructuré, Fu et *al.* ont révélé un mécanisme plus détaillé de la transition de mouillabilité.[146] En s'appuyant sur leurs observations, le changement de mouillabilité est probablement causé non seulement par le changement entre l'hydrophobie et l'hydrophilie de surface mais aussi par la modification nanoscopique de la topologie de surface lorsque la température dépasse le seuil LCST.

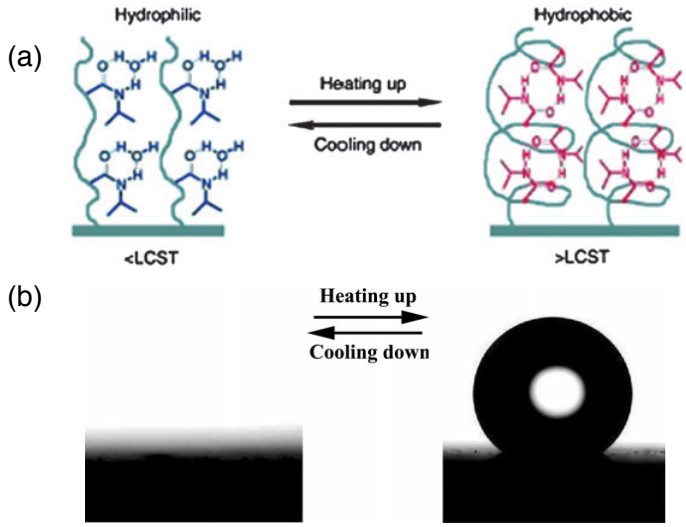


Fig. 1-25. (a) Représentation schématique de la compétition entre la liaison hydrogène inter- et intramoléculaire et le mécanisme moléculaire de la commutation réagissant à la température sur un film PNIPAAm. (b) Le profil de la goutte d'eau pour la commutation sensible à la chaleur entre superhydrophilie et superhydrophobie des surfaces Si micro et nanostructurées par PNIPAAm modifié à 25°C (gauche) et 40°C (droite).[143]

En plus des films souples de polymères, un ensemble de matériaux durs ont montré une réponse thermique. Des films durs poreux ont été préparés par condensation d'organo-triethoxysilane dans un mélange composé d'un solvant organique et d'eau.[144] Sur le substrat ainsi préparé, un comportement mouillant différent de celui des films de PNIPAAm modifié a été observé. Lorsque la température est élevée, la mouillabilité du substrat rugueux PNIPAAm modifié change de superhydrophile à superhydrophobe[143] tandis que pour les matériaux poreux durs, la mouillabilité change de superhydrophobe à superhydrophile (figure 1-26).

La raison de cette transition de mouillabilité est la réticulation réversible du squelette de silice, qui induit une redistribution des groupes organiques de la surface au cœur du matériau.



Fig. 1-26. Une goutte de phénolphtaléine dans l'eau déposée sur une mousse de triethoxysilane chauffée à 390°C (à gauche) et 400°C (à droite).[144]

III.3. Solvant

Traités avec différents solvants, certains matériaux, y compris les brosses hétérogènes (mixtes) de polymères (HPBs), les xérogels et siloles avec des structures spéciales, vont changer de morphologie moléculaire et faire varier la propriété de mouillage correspondante.[145-152]

Lorsque les brosses polymères mixtes contenant des composants hydrophobes et hydrophiles incompatibles sont fixés à un substrat, la surface de la morphologie et la composition des films peuvent être activés par l'exposition à différents solvants (figure 1-27), ce qui entraine à son tour des changements de l'énergie de surface et d'angle de contact à l'eau.[153,154]

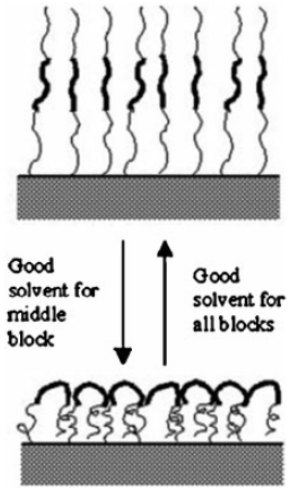


Fig. 1-27. Réponse réversible des copolymères en brosses à différents solvants.[148,149]

Pour vérifier cette hypothèse, des molécules en forme de Y composé de polystyrène (PS) hydrophobe et de poly(acide acrylique) (PAA) hydrophile ont été conçues et

greffées sur une surface de silicium.[155] Ensuite, le film a été traité avec du toluène, un bon solvant pour le PS, la couche supérieure de la surface a été enrichie avec les brins de PS, tandis que les brins de PAA ont coalescés en profondeur (figure 1-28).

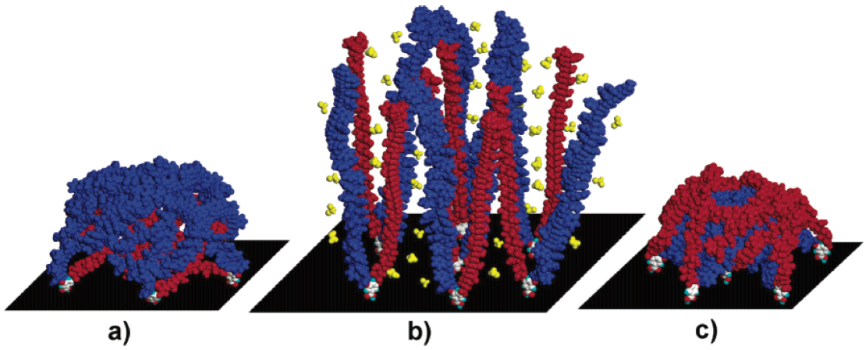


Fig. 1-28. Modèles moléculaires de la réorganisation structurelle proposée pour les brosses en forme de Y. Les micelles sont composées de sept molécules greffées PS-PAA espacées de 3,5 nm. Lors du traitement avec le toluène et le séchage qui suit, les brins de PS (bleu) forment une couronne couvrant le noyau de la micelle constituée de sept brins de PAA (en rouge). (b) Représentation des sept molécules gonflées dans un solvant non sélectif (jaune). (c) la structure en forme de cratère ouvert sur le sommet, contenant les sept brins de PS effondrés partiellement couverts par les sept chaînes de PAA.[147]

Par conséquent, la mouillabilité de la surface pourrait varier par l'intermédiaire d'un traitement avec un solvant choisi. De même, Minko et *al.*[145,156] ont greffé des chaines de polymères de PSF-COOH (PSF : pentafluorostyrène) et PVP-COOH (PVP : poly(N-vinylpyrrolidone)) sur des substrats de PTFE plats et rugueux fonctionnalisés avec des groupes hydroxyle et amino. Lors d'une exposition au toluène, la couche supérieure du film se compose principalement de PSF, alors que pour une exposition à l'eau (pH 3), le PSF forme des domaines ronds et se retrouve enseveli dans la matrice de PVP. Par conséquent, l'angle d'avancée à l'eau varie de manière réversible entre 118° et 25° sur un substrat lisse et entre 160° et 0° sur un substrat rugueux à deux niveaux de structuration.

III.4. Potentiel électrique

Le meilleur avantage d'utiliser le potentiel électrique comme stimulus externe est sa capacité à contrôler la chimie de surface et/ou la morphologie en quelques secondes ou moins. Par conséquent, il est considéré comme un stimulus externe simple, polyvalent et efficace pour les surfaces intelligentes à changement de mouillabilité.[158,159]

La réorientation de conformation des polyelectrolytes est un phénomène courant induit par le potentiel électrique. Choi et *al.*[1160] ont constaté qu'une monocouche auto-assemblée (SAM) d'acide (16-mercapto)hexadécanoique (MHA) déposée sur une surface d'or peut subir une transition entre les conformations moléculaires droites et courbées par l'action d'un potentiel électrique. Comme le montre la figure 1-29, les molécules sont hydrophiles dans la conformation rectiligne en raison de l'anion carboxylate sur la couche supérieure, tandis qu'ils affichent un caractère hydrophobe vers l'extérieur.

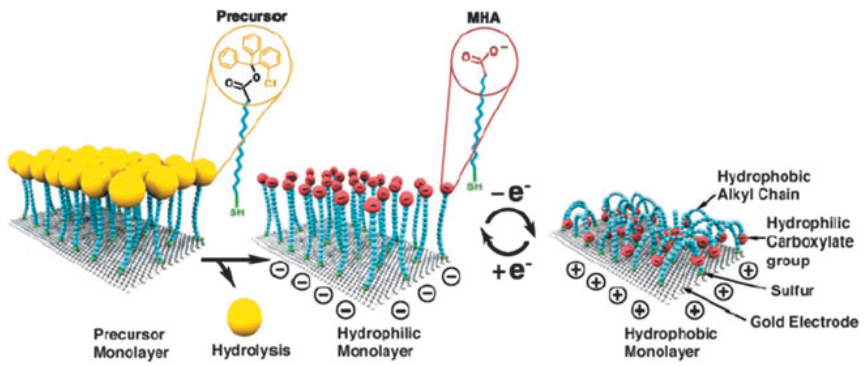


Fig. 1-29. Représentation idéalisée de la transition entre les conformations moléculaires droites (hydrophile) et courbées (hydrophobe).[160]

Les deux situations inverses rendent le changement de mouillabilité de surface dans la gamme d'angles de contact de 20 à 30°. Toutefois, dans le processus de réorientation de conformation, un espace suffisant est nécessaire pour assurer le pliage de l'alcanethiol. Par conséquent, le SAM doit être préparé en maintenant une faible densité. De même, les assemblages monocouches de protéines de faible densité à propriété réversible ont été préparés en 2004.[161] Par ailleurs, le potentiel électrique peut également induire une réaction d'oxydo-réduction (redox) des brosses de polyelectrolytes ou de leurs contre-ions électroactifs, qui entraine une variation chimique de la surface. Divers polymères conducteurs ont été étudiés pour la transition redox à changement électrique. Le polypyrrole (PPy) est largement utilisé en raison de ses propriétés optiques, électriques et mécaniques uniques.[162] Le film PPy oxydé montre une hydrophobie, tandis que le PPy neutre contenant des groupements pyrrole est légèrement hydrophile (figure 1-30).[163]

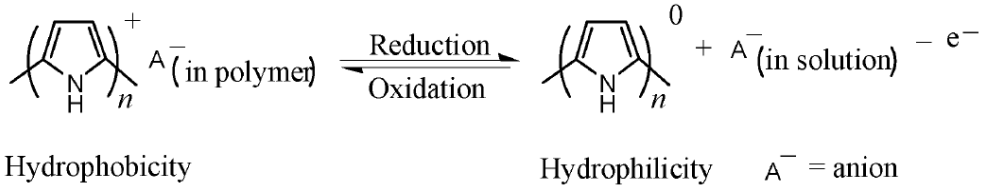


Fig. 1-30. Processus de réversibilité entre l'état oxydé et neutre du PPy.[163]

En général, le processus électrochimique produit uniquement l'électropolymérisation, en offrant une structure compacte. Toutefois, pour obtenir parfaitement des surfaces intelligentes électro-sensibles, une méthode élégante qui combine une surface possédant une structure poreuse et un dopant perfluoré a été conçue. En 2005, Yan

et *al.*[163] ont ajouté de petites quantités de FeCl3 à 0,1 M à une solution électrolytique de pyrrole pour conduire à la polymérisation chimique du pyrrole sur du verre recouvert d'or. Les résultats expérimentaux ont montré que la coexistence de processus de polymérisation chimique et d'électropolymérisation a joué un rôle clé pour la formation de films de PPy poreux. Lorsque le perfluorooctane sulfonate (SPFO) de faible énergie superficielle a été utilisé comme dopant, les films oxydés de PPy de faible rugosité ont montré un comportement superhydrophobe avec un angle de contact à l'eau de 152 ± 2°, tandis que les films neutre de PPy ont montré un comportement superhydrophile avec un angle de contact d'environ 0°.

La commutation des états redox peut être cyclée en ajustant le potentiel électrique (figure 1-31).

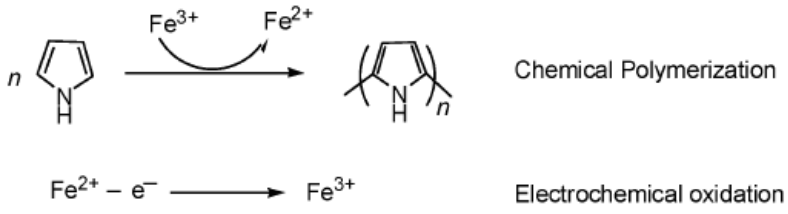


Fig. 1-31. Le procédé de polymérisation chimique catalytique.[163]

De même, des monocouches Ag^+-biphenyldithiol (BPDT) sur une électrode d'or peuvent être converties en nanoclusters Ag0-BPDT lors de l'application d'une alternance de potentiel électrique et la conversion de mouillabilité correspondant peut être répétée sur de nombreux cycles.[164]

De plus, les contre-anions électro-actifs peuvent également provoquer la commutation d'oxydoréduction par l'intermédiaire du processus électrochimique. Le Ferricyanide ($[Fe(CN)_6]^{3-}$) est un anion commun en électrochimie et il subit facilement la transition entre $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et $[Fe(CN)_6]^{4-}$ lors de l'application de potentiel

électrique.[165] Par exemple, à base de polycationique [2-(methacryloyloxy)-chlorure de trimethylammonium] (PMETAC), Huck[166] a constaté que les brosses coordonnées de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ avec un angle de contact = 41-44° se transformerait en brosses coordonnées $[Fe(CN)_6]^{4-}$ avec un angle de contact relativement hydrophile de 26-27° en utilisant un potentiel négatif tandis que la commutation réversible se produirait lors de l'application de potentiels positifs.

L'électromouillage est une autre méthode pour contrôler la mouillabilité de la surface en fonction des champs électriques externes (Fig. 1-32).[170-172] L'application d'une tension externe à travers l'interface solide / liquide conduira à accumuler des charges à la fois au niveau du côté liquide et solide à l'électrode, ce qui diminue la tension interfaciale liquide / solide. Il en résulte nécessairement une modification hydrophobe à un caractère hydrophile, sans modifier la composition de la surface.[173]

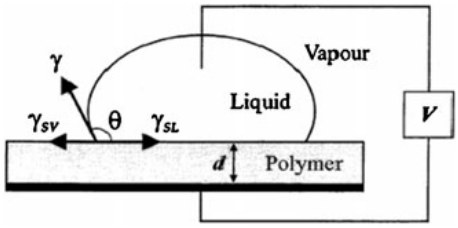


Fig. 1-32. Installation d'une goutte posée pour les mesures d'électromouillage.[174]

Bien que les études sur l'électromouillage aient été fait pendant de nombreuses années, il est encore difficile de produire l'électromouillage sur des surfaces superhydrophobes. Pour atteindre cet objectif, l'exploration de la rugosité de surface a été mise en évidence. En 2004, Krupenkin et *al.*[174] ont conçus des tranches de silicium nanostructurées, les surfaces qui ont subi le contrôle électrique dynamique

du comportement au mouillage de liquides. En combinant une modification chimique et des couches de polymère à faible énergie de surface minces, la commutation de la mouillabilité de la surface entre les états superhydrophobes / superhydrophiles et sur la base de l'électromouillage a été atteint pour la première fois. De plus, les NTC ont été des matériaux importants dans les applications électriques et magnétiques, et leur comportement électrochimique a été de plus en plus étudié. En 2006, Hess et *al*.[175] ont étudié l'électromouillage de films NTC alignées en utilisant la méthode de la goutte posée par la distribution de l'eau déminéralisée. La rugosité géométrique des NTC alignés induit aux surfaces la propriété superhydrophobe avec un angle de contact statique de 155° à zéro de tension externe. Avec l'augmentation de la tension externe, l'angle de contact à l'eau a été réduit à 98°. Actuellement, l'électromouillage des liquides ioniques a attiré beaucoup d'intérêt et des progrès ont été réalisés[176-183] qui aident à mouillabilité réversible commutable.

III.5. pH

Les polymères contenant des groupes fonctionnels acides ou basiques comme les amines et les groupes carboxyliques présentent habituellement un comportement au mouillage sensible au pH car leurs morphologies et/ou leurs charges peuvent être considérablement influencées par le pH de la solution.[184,185]

Le groupement carbonyle, à pH faible, est protoné (-COOH) montrant un caractère relativement hydrophobe, alors qu'à pH élevé, il se présente sous forme d'anion

carboxylate ($-COO^-$) avec un comportement relativement hydrophile.[186] Certains composés contenant un groupement carboxylique ont été largement utilisés pour concevoir des surfaces 'intelligentes' (smart surfaces).

En utilisant un dendron-thiol comme surface sous-jacente lors d'un auto-assemblage de monocouche (SAM), Zhang et al. ont conçu des substrats d'or rugueux à micro- et nano-échelle, sur lequel l'acide 2-(11-mercaptoundecanamido)benzoïque (MUABA) (fig. 1-33)[187] ou une monocouche mixte entre $HS(CH_2)_9CH_3$ et $HS(CH_2)_{10}COOH$[188] ont respectivement été fixés.

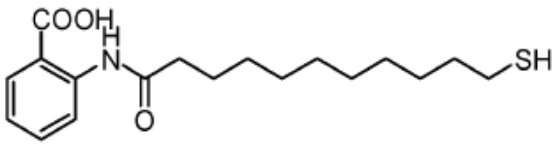


Fig. 1-33. Structure chimique du MUABA.[187]

Les conversions idéales du mouillage entre les deux extrêmes sont attribuées à une rugosité optimale et au changement de pH. Lorsque la structure mixte $HS(CH_2)_9CH_3$ et $HS(CH_2)_{10}COOH$ est utilisé comme agent de modification de la surface rugueuse, la mouillabilité est fortement impactée par sa composition. Sur la figure 1-34, avec χ_{COOH} = 0.2 ou 0.6 (fraction molaire de $HS(CH_2)_{10}COOH$ en solution utilisée pour la modification du substrat), la surface ne peut pas varier réversiblement entre la superhydophobie et la superhydrophilie. Toutefois, la structure mixte contenant 40% de $HS(CH_2)_{10}COOH$ (χ_{COOH} = 0.4) montre un comportement superhydrophobe / superhydrophile sensible au pH et les angles de contact peuvent varier réversiblement entre 154° (pH 1) et environ 0° (pH 13) par alternance de la valeur du pH.

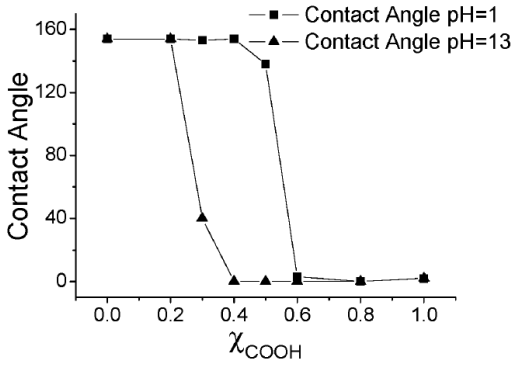


Fig. 1-34. Angles de contact en fonction de χ_{COOH} sur une surface rugueuse de $HS(CH_2)_9CH_3$ et $HS(CH_2)_{10}COOH$.[188]

Par ailleurs, la transition entre –COOH et $–COO^-$ peut ou pas affecter la formation de liaison hydrogène et conduire à un changement dans la composition chimique de surface. En 2006, le changement de mouillabilité par liaison hydrogène sur des films cristallins de poly(styrène- acide méthyl-méthacrylate-acrylique) (poly(St-MMAAA)) en présence de sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) a été décrit.[189] A pH 6, le groupement carboxylique est dans l'état protoné (-COOH), qui formerait des liaisons hydrogène avec le groupement SO_3^- du SDBS. Comme illustré en figure 1-35, dans ce cas, ses queues hydrophobes sont réparties vers l'extérieur, rendant les films cristallins rugueux superhydrophobes avec un angle de contact à l'eau de 150,4°. Après traitement avec une solution aqueuse d'ammoniaque (NH_3-H_2O, pH = 12), une déprotonation de –COOH en $–COO^-$ supprime les liaisons hydrogène. Les fonctions hydrophiles comme $–COO^-$ et $–SO_3^-Na^+$ sont exposées à la surface, induisant un caractère superhydrophile avec un angle de contact d'environ 0°.

De plus, divers polymères mixtes sensible au pH contenant un groupement carboxylique ont été rapporté, comme le dendrimère PAA/PAMAM (poly(amidoamine)),[190] le film multicouche de polymère étoilé PAA/PAH

(poly(allylamine hydrochloride)),[191] la surface microstructurée PAA/PVP,[192,193] le film multicouche de PVP/DEN-COOH (dendrimère polyether carboxyl-terminated)[194] etc. Tous ces matériaux permettent une inversion réversible de la topographie de surface et/ou de la charge avec un ajustement du pH, et la propriété mouillante est accordée en conséquence.

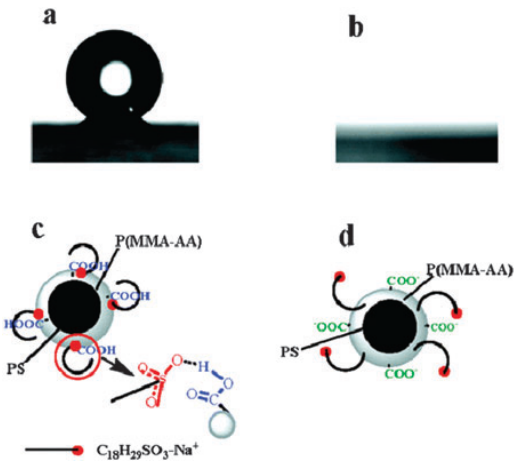


Fig. 1-35. (a et b) Photos de la forme de la goutte d'eau sur les films assemblés à partir de suspensions à pH 6 et 12 respectivement ; (c et d) agencement schématique des groupes poly(St-MMAAA) (la conformation des liaisons hydrogène proposée est indiquée par une flèche).[189]

Une autre classe de composés acides, les acides orthophosphoriques ($ROPO_3H_2$), affiche des propriétés analogues aux acides carboxyliques. Les acides orthophosphoriques sont des diacides avec un pK_{a1} allant de 1 à 2 et un pK_{a2} d'environ 6-7, et présentent trois états chimiques avec des changements de pH (figure 1-36).[195-197] Lorsque le pH > 8, les brosses de polymethacryloyl éthylène phosphate (PMEP) sont entièrement déprotonées et la répulsion électrostatique entre les chaînes de polymères chargés conduit à une forme gonflée avec une forte

hydrophilie, tandis que les brosses de PMEP sont entièrement protonées et dans un état affaissé, à propriété relativement hydrophobe lorsque le pH < 2.

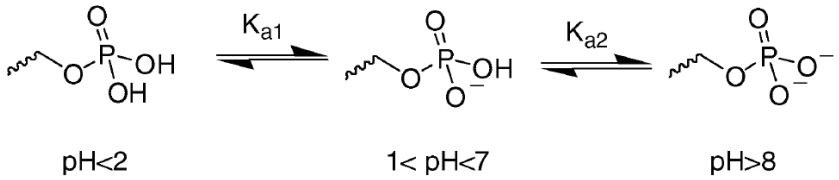


Fig. 1-36. Schéma des constantes d'équilibre association-dissociation de $ROPO_3H_2$ lors d'un contact avec des solutions à différents pH.[197]

Le changement de mouillabilité réversible des surfaces d'ADN a aussi été étudié. Les molécules d'ADN modifiés contenant des groupements hydrophobes fluorés ont été fixées sur une surface rugueuse d'or et un SAM d'ADN a été formé.[198] A pH faible, les molécules d'ADN ont adopté une structure repliée dans laquelle les groupes hydrophobes terminaux sont masqués dans le SAM des moteurs d'ADN, et les squelettes hydrophiles des brins d'ADN sont exposés à la surface. Par conséquent, la surface est hydrophile et l'angle de contact est de 8,8 ± 3,4°. A pH élevé, la destruction des paires de bases intramoléculaires non classiques convertie l'ADN simple brin en structures tendues, ce qui implique le phénomène de superhydrophobie (figure 1-37). En général, le pH est ajusté par une solution de HCl diluée, de NaOH ou de solutions tampons phosphatées. Cependant, une variété de surfaces sensibles à l'ammoniac a été mise au point. Par exemple, des tissus de polyaniline (PANI)[199] et des films $In(OH)_3$ possédant des micro- et nanostructures[200] peuvent montrer de façon altérée des structurations de surface et une énergie libre de surface dans une solution d'ammoniaque. En outre, en adoptant des méthodes

appropriées, la réversibilité à l'état initial peut être réalisée et le changement de mouillabilité entre la superhydrophobie et la superhydrophilie montre une excellente reproductibilité.[201,202]

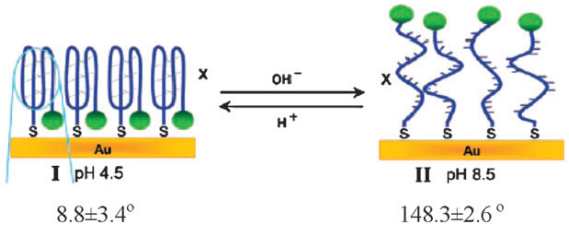


Fig. 1-37. Surface réversible modifiable entrainé par des nanodisositifs d'ADN et la valeur des angles de contact dans les différents états (les cercles verts indiquent les groupements hydrophobes fluorés).[198]

III.6. Modification chimique par greffage

Afin de présenter une sensibilité à un autre stimulus, il est possible de greffer des groupes fonctionnels sur la structure du monomère avant la polymérisation (ante-fonctionnalisation) ou directement sur les structures du polymère déposé sur surface (post-fonctionnalisation).

Godeau et *al.*[203] ont montré pour la première fois l'introduction de liaisons disulfure S-S[204,205] sur les polymères conducteurs afin d'obtenir des propriétés de mouillage commutables et réversibles par réponse redox (figure 1-38). Ces polymères portant des groupes azido ont été préparés par électrodéposition. Les groupes azido ont été réduits en groupes amino par réaction de Staudinger.[206]

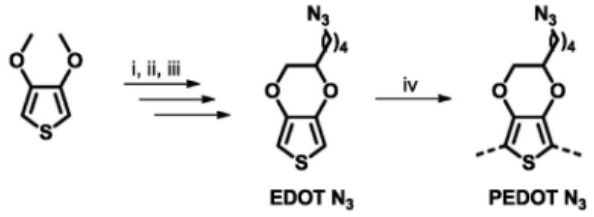


Fig. 1-38. Schéma réactionnel général pour obtenir PEDOT-N_3.[203]

Les groupes dithiolane ont été, par la suite, introduits par réaction avec de l'acide lipoïque également appelé acide thioctique (figure 1-39). L'hydrophobie / oléophobie de surface, la morphologie de surface ainsi que la réversibilité de la liaison covalente S-S ont été étudiés (figure 1-40).

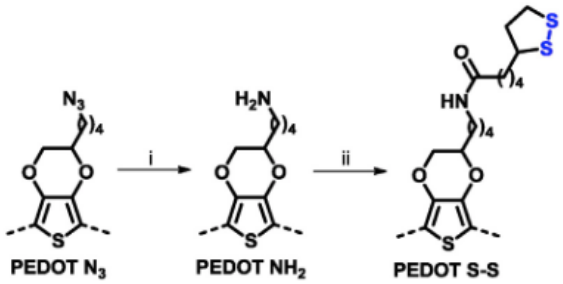


Fig. 1-39. Principe général pour l'obtention de PEDOT S-S.[203]

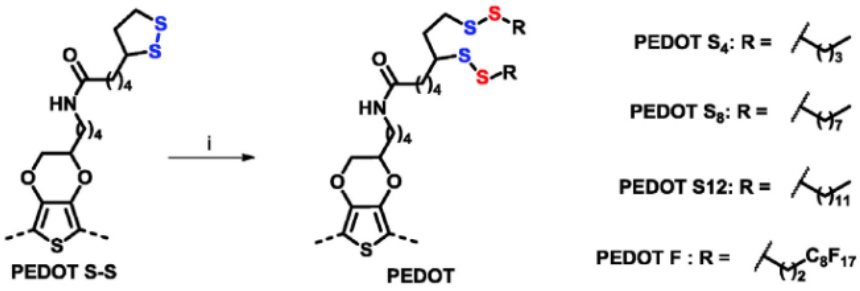


Fig. 1-40. Principe général pour la post-fonctionnalisation.[203]

Après réduction, le PEDOT-NH_2 est très hydrophile (θ_{eau} = 53°) et est cohérent avec la formation du groupe amino très polaire. Après l'action de l'acide lipoïque sur la

surface, la surface de dithiolane formé (PEDOT S-S) présente un θ_{eau} de 122° et est décrit comme étant hydrophobe. Les modifications de surface avec des chaînes alkyles (C_4H_9SH, et $C_8H_{17}SH$ $C_{12}H_{25}SH$) ont montré une augmentation significative de l'angle de contact à l'eau (θ_{eau} = 127,6° pour C_4H_9SH, 134,3° pour $C_6H_{13}SH$ et 134,4° pour $C_8H_{17}SH$). PEDOT-S12 ne donne pas des angles de contact significativement différent de PEDOT-S8. Ce résultat peut être corrélée par la saturation de la surface des chaînes hydrocarbonées en utilisant $C_{12}H_{25}SH$. Les surfaces fluorés PEDOT-F montrent des propriétés superhydrophobes (θ_{eau} = 151,3°, α = 6,4° et H = 2,8°). Les propriétés oléophobes ont également été étudiées. Le polymère de départ PEDOT-S-S, PEDOT-S4, PEDOT-S8 et PEDOT-S12 montrent un angle de contact au diiodométhane < 40°, seul le PEDOT-F est très oléophobe (θ_{diiodo} = 136,5°). Comme pour l'hydrophobie, l'oléophobie peut être inversée en utilisant la réduction avec du dithiothréitol (DDT). Les deux comportements réversibles hydrophobe et oléophobe sont illustrés en figure 1-41 et 1-42, pendant plusieurs cycles (fonctionnalisation / défonctionnalisation).

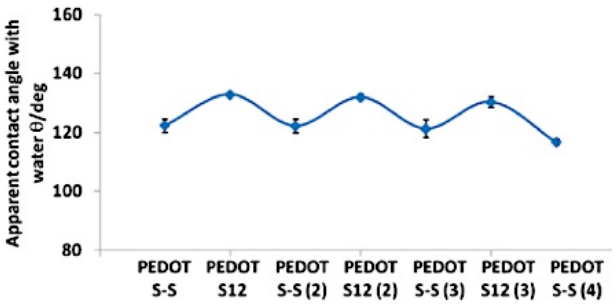


Fig. 1-41. Mesures de mouillabilité de surface pour la réversibilité de la fonctionnalisation de surface.[203]

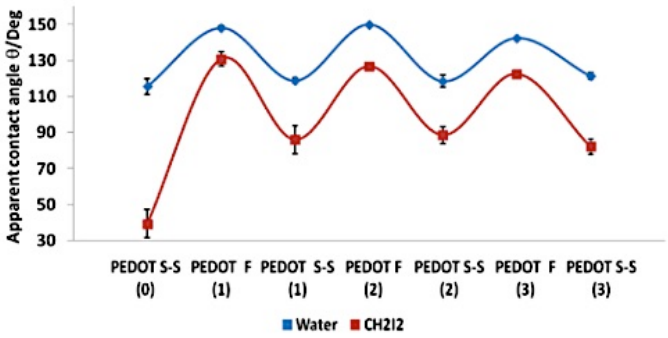


Fig. 1-42. Mesures d'angle de contact apparent pour la réversibilité de la fonctionnalisation de surface de PEDOT-F avec l'eau et le diiodométhane.[203]

III.7. Echange ionique

Depuis 2004, les chercheurs ont montré que la mouillabilité des liquides ioniques et des brosses polyélectrolytes peut être modifiée via des échanges appropriés de contre-ions. Par rapport à l'utilisation d'autres stimuli externes, la variation des angles de contact rend cette approche très limitée et la transformation entre la superhydrophilie et la superhydrophobie reste un défi.

III.7.1. Echange de contre-ions dans les liquides ioniques

Ces dernières années, les liquides ioniques à température ambiante ont attiré une grande attention de part leurs caractéristiques uniques, comme la pression de vapeur négligeable, une conductivité ionique relativement élevée, une bonne stabilité chimique et thermique, une non-inflammabilité et une large fenêtre de potentiel électrochimique.[207-210] Les liquides ioniques à température ambiante peuvent être

conçus aux structures désirées pour des applications spécifiques via la variation de cations et d'anions. Par conséquent, ils sont souvent désignés comme "liquides concepteurs". Par exemple, l'échange d'anions peut modifier considérablement la mouillabilité des liquides ioniques. Classiquement, les liquides ioniques à température ambiante avec des anions tels que Cl^-, Br^- et BF_4^- montrent un caractère hydrophile, et ceux avec PF_6^- et Tf_2N^- sont hydrophobes. La solubilité des liquides ioniques à température ambiante dans l'eau suit cet ordre : $Tf_2N^- > PF_6^- > BF_4^- > I^- > Cl^-$. Dans la chimie de surface, l'accordabilité des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques répond parfaitement à la demande de modification de surface pour moduler le comportement au mouillage de la surface. En 2004, Choi et al.[211,212] ont préparé des monocouches auto-assemblées d'ions terminaux imidazolium (SAMIMs) sur des surfaces Au et Si/SiO2 par des liaisons covalentes alcanethiols ou siloxanes, respectivement. Par la suite, Lu[213] a modifié des films de polyimide chargés négativement en utilisant des liquides ioniques et s'est basé sur un auto-assemblage électrostatique plutôt que par une approche covalente. Pour révéler l'effet des anions sur la mouillabilité de surface, Choi a étudié une série d'anions incluant Br^-, BF_4^-, PF_6^-, Tf_2N^-, OTf^-, ClO_4^- et NO_3^- (figure 1-43). Comme le montre la figure 1-43, le SAMIM-1 avec l'ion Br^- a une propriété relativement hydrophile (un angle de contact à l'eau d'environ 23 ± 1°), le SAMIM-7 avec $Tf2N^-$ donne l'angle de contact le plus élevé (65 ± 1°), tandis que d'autres SAMIMs portant différents anions ont donné des valeurs d'angles de contact intermédiaires. L'effet des anions sur l'hydrophobie des liquides ioniques à base d'imidazolium ont donné l'ordre suivant : $Tf_2N^- > PF_6^- > OTf^- > ClO_4^- > NO_3^- > BF_4^- > Br^-$.

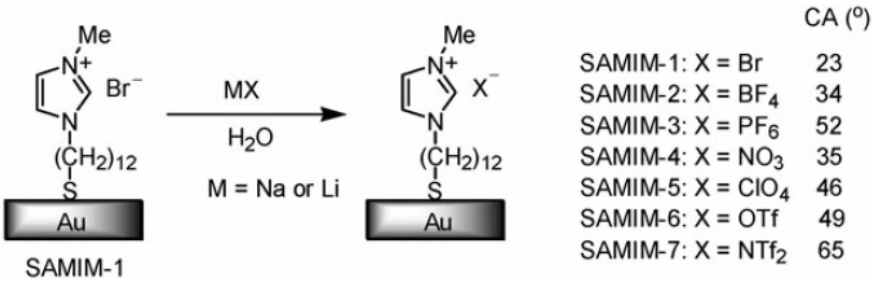


Fig. 1-43. La méthode de l'échange d'anions et les valeurs d'angles de contact des SAMIMs avec différents anions.[211]

Ceci est en accord avec la tendance de solubilité des liquides ioniques à température ambiante. Ce fut la première fois que la mouillabilité de surface a été modifiée de façon réversible en utilisant des liquides ioniques. Lu a élargi la gamme des liquides ioniques base d'ammonium et obtenu des résultats similaires. Une immersion directe dans une solution aqueuse contenant l'anion permettra d'obtenir un échange de contre-ion. Par exemple, par immersion dans une solution de $NaBF_4$ ou $NaPF_6$ pendant plusieurs heures, l'ion Br^- des sels d'imidazolium peut facilement être échangé avec BF_4^- ou PF_6^-. Un échange facile de contre-ion sur les surfaces SAMIM rend cette approche potentielle pour manipuler le comportement de mouillage de la surface. La propriété ajustable des liquides ioniques peut également être étendue pour contrôler les propriétés des matériaux à base de nanotubes de carbone (NTC). Ainsi, les nanotubes de carbone à paroi unique (SWNT)[214] et les nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT)[215] ont eu leur comportement au mouillage adapté par modification des liquides ioniques. Pour combiner les avantages des liquides ioniques et des polymères,[216-218] des liquides ioniques fonctionnalisés avec des polyélectrolytes (PFILs) (Fig. 1-44 (a))[219] et des brosses de poly(liquide ionique) (Fig. 1-44 (b))[220] ont été préparés sur des substrats lisses de silicium, dans lequel la mouillabilité accordable des liquides ioniques a été retenu.

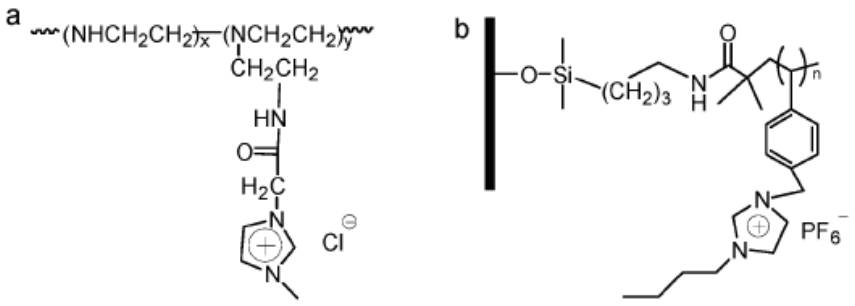


Fig. 1-44. Structure chimique (a) des liquides ioniques polyélectrolytes[218] et (b) [PVBIm][PF6][220]

Par exemple, les brosses de [PVBIm][PF_6] ([1-(4-vinylbenzyle)-3-butylimidazolium hexafluorophosphate]) ont été greffés à partir de la surface d'une tranche de silicium par l'intermédiaire d'une polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, et ont montré un comportement plutôt hydrophobe (CA = 95°). L'immersion dans une solution aqueuse 0,2 M de NaCl pendant 1 heure conduit à un échange des ions $PF6^-$ par Cl^-, entrainant un changement radical dans les propriétés de mouillage du substrat (CA = 41°).

Dans certains cas, l'effet des anions dans les liquides ioniques est déterminé par la taille des ions de charges opposées. Pour les liquides ioniques à long substituant tels que les sels de 1-octyl-3-méthylimidazolium ([omim]), les valeurs d'angles de contact étaient de 68, 72, et 75° pour Br^-, BF_4^- et Tf_2N^-, respectivement. Toutefois, pour les cations à substituants plus court tels que les sels de 1-benzyl-3-méthylimidazolium ([Bmim]) avec Br^-, $BF4^-$ ou $Tf2N^-$, l'angle de contact à l'eau est maintenu à une valeur constante de 56°. Lu et *al.*[213] ont expliqué que les anions dans les couches assemblées étaient présents pour les sels [omim] et absents pour les sels [bmim] en raison de la différence de comportement d'agrégation des cations des liquides ioniques. De plus, pour les surfaces composées de sel de 1-alkyl-3- (3-

triéthoxysilylpropyl) imidazolium ([C1tespim]) (Fig. 1.45), les angles de contact à l'eau des SAM Si/SiO2 possédant des anions Cl^-, $BF4^-$, et $PF6^-$ étaient de 24, 30 et 42°, respectivement, alors que les angles de contact à l'eau $[C_4tespim][X]$ étaient presque invariants (CA environ 51°). La raison est que les anions ont été incorporés dans les chaînes butyles et ne sont pas exposés aux couches les plus externes.[212]

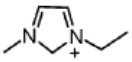
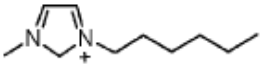
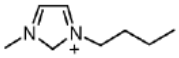
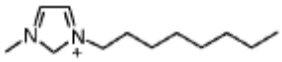
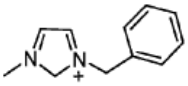
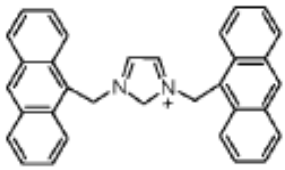


$[C_1tespim][Cl]$ $[C_4tespim][Cl]$

Fig. 1-45. Structure chimique de $[C_ntespim][Cl]$[212]

Comme les anions, le changement de cations dans les liquides ioniques a également la capacité de moduler la mouillabilité de surface. Comme le montre le tableau 1-2, les angles de contact à l'eau de $[C_2mim][br]$, $[C_4mim][br]$, $[C_6mim][br]$ et $[C_8mim][br]$ ont tendance à augmenter, ce qui indique que l'hydrophobie augmente avec l'augmentation de la longueur de chaîne des substituants pour un anion donné.

Tableau 1-2. L'effet des cations des liquides ioniques sur la mouillabilité de surface (angles de contact à l'eau).[213]

[$C_n$mim]	CA (°)	[$C_n$mim]	CA (°)
	27		63
	35		68
	56		80

L'ordre est tout à fait compatible avec la tension de surface (γ) et de la solubilité dans l'eau des liquides ioniques à température ambiante.[221,222] L'utilisation des liquides ioniques pour modifier les surfaces fournit une nouvelle stratégie pour le changement réversible entre hydrophobie et hydrophile. Toutefois, l'angle de contact maximal ne peut atteindre une valeur au delà de 95° et le changement le plus élevé d'angle de contact est inférieur à 45°. Aucune réversibilité entre superhydrophobie et superhydrophilie via l'échange de contre-ions de liquides ioniques n'a encore été rapportée. L'effet d'amplification de la rugosité n'a pas été introduit à des substrats modifiés par des liquides ioniques.

III.7.2. Échange de contre-ions dans les brosses de polyélectrolytes

Comme indiqué dans les sections précédentes, l'avantage essentiel des brosses de polyélectrolytes comme surfaces modifiables est que leurs morphologies et/ou leur chimie peuvent être facilement contrôlées via l'irradiation lumineuse,[110] le solvant,[149]

le potentiel électrochimique,[160] ou le pH.[195] Toutefois, une nouvelle voie permettant d'adapter leurs caractéristiques de surface est apparue se basant sur la nature des contre-ions eux mêmes.[223,224] Huck[223,224] a démontré que la mouillabilité des brosses de polyélectrolytes peut être modifiée en choisissant des contre-ions appropriés. Pour l'utilisation des polycations PMETAC (poly(2-methacrylolyloxyethyltrimethylammonium chloride)[225] et PDMAEMAC (poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate chloride)[226] portant des groupements ammoniums quaternaires (QA^+), l'effet des ions (Tf_2N^-, ClO_4^-, SCN^-, Cl^-, PO_4^{3-}) sur la mouillabilité des brosses de polyélectrolytes a été étudiée. Les différents ions environnants sont exposés à différentes interactions avec les groupes cationiques. En prenant l'exemple de la brosse PMETAC cationique, comparé à l'ion Cl^- hydraté, l'ion ClO_4^- est moins hydraté, plus volumineux et plus polarisable (tableau 1-3).

Tableau 1-3. L'effet des anions en fonction des polycations Q-PMETA et Q-PDMAEMA sur la mouillabilité de surface (angle de contact à l'eau).[226]

	Angle de contact (°)	
Anions	Q-PMETA	Q-PDMAEMA
pp	15	_
PO_4^{3-}	19	_
Cl^-	35	_
SCN^-	65	_
NO_3^-	_	52
ClO_4^-	79	73
$PF6^-$	_	87
Tf_2N^-	90	93

De plus, il interagit très fortement avec les ammoniums quaternaires par appariement d'ions et favorise une augmentation drastique de l'hydrophobie du substrat avec un angle de contact à 79°. L'ion perfluoré Tf_2N^- montre toujours la plus haute hydrophobie, donnant un angle de contact de 90°. Parmi les anions testés, le polyphosphate (pp) affiche l'angle de contact plus bas à 15° lorsqu'il est coordonné avec Q-PMETA. Comme prévu, avec l'échange d'anions, des transitions de conformation se produisent de façon synchronisée, affectant le comportement de mouillage.[205] Le caractère hydrophobe suit la tendance suivante : $Tf_2N^- > ClO_4^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > PO_4^{3-} >$ pp, ce qui est cohérent avec l'ordre de mouillage dans les liquides ioniques comme avancé par Choi.[211] De même, l'effet du dopant sur des films PPy a été rapporté. Des tensioactifs fluorés comme dopant tels que le perfluoroalkyéthyl sulfite[162,163] donne un comportement hydrophobe (angle de contact à l'eau > 90° lorsque la concentration en dopant est de 0,01 mol.L^{-1}). Cependant, le remplacement du dopant fluoré par TS^- (tosylate), DS^- (dodecyl sulfonate), Cl^- ou ClO_4^- dans les films PPy conduit à une diminution de l'angle de contact à respectivement 80 ± 5, 69,1 ± 5,9, 52,8 ± 3,2 et 51°.[227] L'échange des contre-ions peut être facilement réalisé en utilisant des moyens chimiques et électrochimiques. Le procédé chimique consiste à immerger une plaque contenant l'anion cible directement en solution aqueuse pendant plusieurs heures.[223] Le procédé électrochimique est une autre stratégie prometteuse et pratique. Par exemple, en utilisant des sels de $LiClO_4$, NH_4PF_6 et Tf_2NLi comme électrolytes,[226] le changement d'anions peut être facilement réalisé en un temps très court. D'autre part, le potentiel électrique va conduire la transition entre les états réduits et oxydés des polyélectrolytes ou contre-ions. L'utilisation de l'échange de contre-ion pour le

changement réversible de la mouillabilité ouvre une nouvelle méthode dans la science des surfaces. Cependant, comme le cas des liquides ioniques, l'angle de contact le plus élevé est seulement de 90° et la différence entre l'angle le plus élevé et le plus faible est de 75°, ce qui ne répond pas à la demande des dispositifs intelligents.

III.8. Déformation mécanique

Habituellement, la mouillabilité est contrôlée par le changement réversible de la composition chimique, mais il a été récemment reconnu que la mouillabilité des surfaces peut être modifiée par modification de la topographie ou rugosité de surface.

Zhang et *al.*[227] ont décrit une méthode pour générer un changement réversible de la mouillabilité. Le PTFE (polytétrafloroéthylène ou Téflon) est un des nombreux matériaux élastiques, avec un angle de contact à l'eau de 108°. Lorsqu'il est étiré dans la direction axiale avec un coefficient d'élongation ε de 5 à 190%, l'angle de contact à l'eau augmente de 118° à 165° (figure 1-46) et la mouillabilité change d'un caractère hydrophobe à superhydrophobe.[227] Cette variation est due au changement de densité des cristaux de PTFE durant l'élongation axiale comme le montre la figure 1-47.

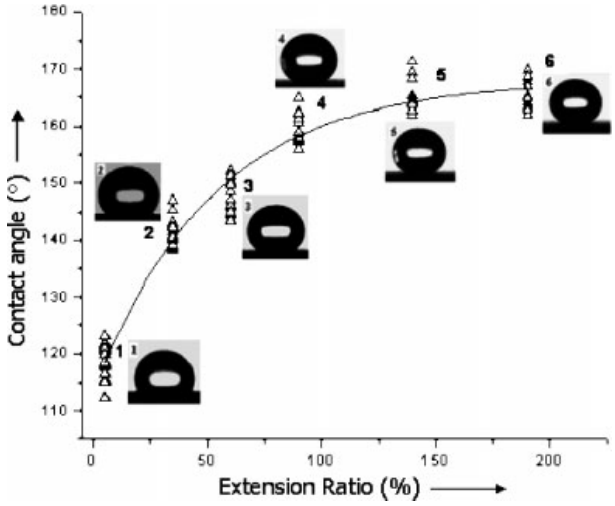


Fig. 1-46. Variation de l'angle de contact à l'eau en fonction de la déformation du film de Téflon.[227]

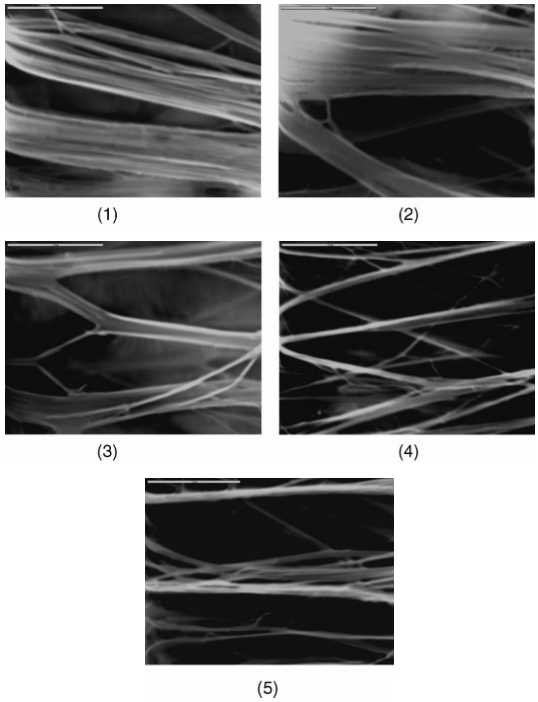


Fig. 1-47. Images MEB des fibres de PTFE à différents coefficients d'élongation : (1) $\varepsilon = 5 \pm 5\%$; (2) $\varepsilon = 35 \pm 5\%$; (3) $\varepsilon = 90 \pm 5\%$; (4) $\varepsilon = 140 \pm 5\%$; (5) $\varepsilon = 190 \pm 5\%$. Echelle : 5 μm.[227]

Zhang et *al.*[228] décrivent une nouvelle méthode pour générer un changement réversible de la mouillabilité entre superhydrophilie et superhydrophobie, par extension biaxiale d'un film élastique de polyamide avec une structure en forme de filet triangulaire composée de fibres d'environ 20 μm (figure 1-48).

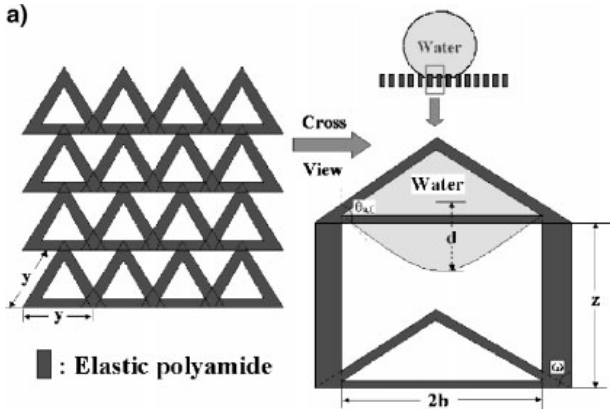


Fig. 1-48. Illustration schématique du réseau triangulaire du film et un grossissement d'une goutte d'eau suspendue à sa surface.[228]

La moyenne d'un côté du triangle de la structure est d'environ 200 μm avant extension biaxiale (avec un angle de contact à l'eau de 151,2°) et 450 μm après élongation de 120%. Lorsque le film de polyamide est étiré au delà de 120%, la goutte d'eau pénètre dans l'espace entre les fibres et l'angle de contact à l'eau est de 0 ± 1,2° (figure 1.49). Après relâchement, les microstructures de surface retrouvent leur état d'origine et la mouillabilité retrouve son caractère superhydrophobe. Ce phénomène peut être répété plus d'une vingtaine de cycles car le film possède une bonne élasticité.

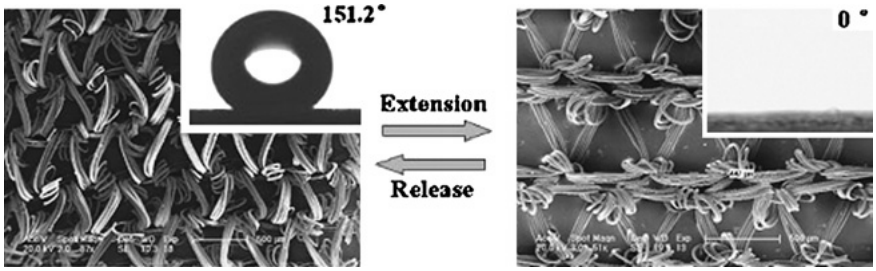


Fig. 1-49. Images MEB et des gouttes d'eau montrant le changement de mouillabilité d'un film élastique de polyamide avec une structure en forme de filet. A gauche, le film avant élongation biaxiale, à droite le film étiré.[228]

Dans ce chapitre, les différents stimuli externes utilisés pour modifier la rugosité et / ou l'énergie de surface ont été décrit. Les matériaux superhydrophobes peuvent être élaborées selon deux approches :

- l'approche 'Top down' dite descendante, consistant à fabriquer de la rugosité en creusant une surface brute.
- l'approche 'Bottom up' dite ascendante qui consiste à générer de la structuration en ajoutant des petites entités à la surface d'un matériau.

Pour nos travaux de thèse, la technique de la polymérisation électrochimique, technique classée Bottom up, sera utilisée pour générer des polymères conducteurs. Cette technique sera décrite dans le prochain chapitre.

IV. La polymérisation électrochimique

La polymérisation électrochimique est un moyen intéressant d'obtenir des polymères conducteurs superhydrophobes. Les polymères conducteurs sont d'un intérêt particulier car leur potentiel optique et leurs propriétés électriques sont appliquées dans divers domaines. Le principe de cette méthode consiste à oxyder un monomère dans une cellule électrochimique pour provoquer la polymérisation et le dépôt sur une électrode de travail (schéma 1-1). Le principal avantage de cette technique est que la formation et la structure du polymère peuvent être obtenues en une seule étape.

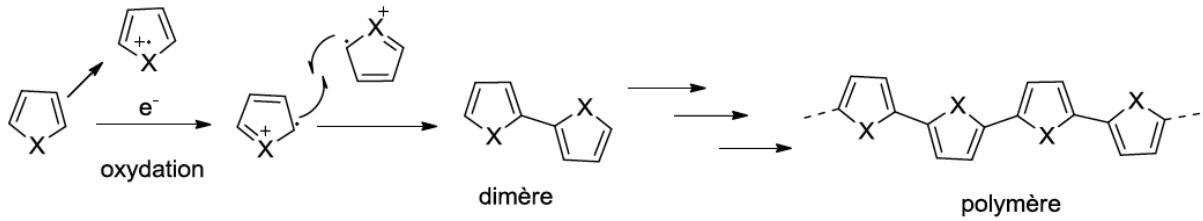


Schéma 1-1. Principe de l'électropolymérisation

En outre, l'électropolymérisation est une technique complexe car de nombreux paramètres influencent la morphologie du polymère. Ces paramètres comprennent la structure du monomère et sa concentration, le solvant, le sel ou la méthode de dépôt. Cette partie présentera la façon dont les principaux paramètres impactent sur la morphologie et donc sur la mouillabilité. Tout d'abord, des polymères conducteurs superhydrophobes peuvent facilement être obtenus si le monomère contient un substituant hydrophobe. Une des stratégies consiste à concevoir un monomère

approprié par greffage direct d'un substituant hydrophobe sur un noyau électropolymérisable. Cette partie hydrophobe peut être une chaîne hydrocarbonée ou fluorocarbonée. Les chaînes fluorocarbonées ou hydrocarbonées avec différentes longueurs greffées sur des noyaux électropolymérisables de pyrrole, thiophène, 3,4-éthylènedioxythiophène et 3,4-éthylènedioxypyrrole ont été étudiés. Avec différentes longueurs de chaîne, différentes morphologies ont été obtenues.[229-241] Par exemple, dans le cas des dérivés fluorés du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), l'augmentation de la longueur de la chaîne fluorée conduit à des structures très différentes : de structures fibreuses à des structures en choux-fleurs, y compris une morphologie en aiguilles.[231] Même si les morphologies sont très différentes, toutes les surfaces sont superhydrophobes (θ_{eau} = 160 ° et α < 3 °) et le meilleur caractère hydrophobe a été obtenu avec de courtes chaînes fluorées (C_4F_9). Ce résultat représente un progrès majeur car les longues chaînes fluorées sont bioaccumulables et représentent une toxicité potentielle pour l'environnement de sorte que leur utilisation doit être limitée.[242-245] Pour aller plus loin, il est possible de parvenir à des propriétés superhydrophobes avec chaînes hydrocarbonées remplaçant les fluorés.[231,235-237] L'ajout d'une unité méthylène dans la longueur du pont sur le noyau électropolymérisable 3,4-éthylènedioxypyrrole est responsable de la disparition de la nanoporosité dans la structure du film polymère présenté dans la figure 1-50.[238] En conséquence, seuls les films de polymère avec un pont éthylènedioxy sont nanoporeux et présentent des propriétés superoléophobes ($\theta_{hexadécane}$ > 140°). En outre, il est possible d'obtenir des propriétés superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées (C_4F_9) en réduisant leur mobilité par l'introduction d'un long

espaceur dodécyle et/ou des connecteurs de type amide,[239,240] qui interagissent par des liaisons Van der Waals et des liaisons hydrogène, respectivement.

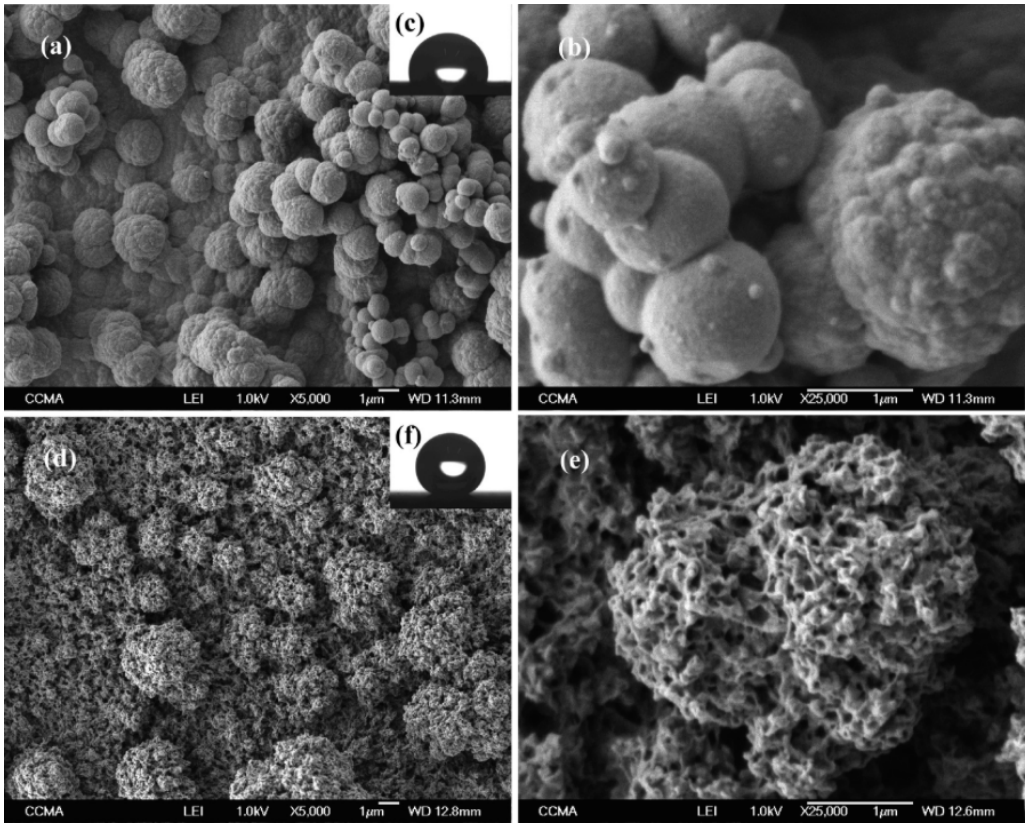


Fig. 1-50. Images MEB de PProDOP-F6 avec des grossissements de (a) x 5 000, (b) x 25 000 et PEDOT-F6 avec des grossissements de (d) x 5 000 et (e) x 25 000 (échelle: 1 um). (c) et (f): gouttes d'hexadécane sur la surface correspondante.[238]

De la même façon, le remplacement un atome de soufre par un atome d'oxygène dans la structure d'un monomère modifie fortement les structures de surface (figure 1-51).[241] Les deux surfaces présentés des angles θ_{eau} élevés mais le comportement de mouillabilité dynamique est différent. PEDOT-F4 a été caractérisé comme autonettoyant, alors que le poly(3,4-éthylèneoxythiathiophène) PEOTT-F4 avait une hystérésis et un angle de glisse relativement élevé (H = 25,4° et α = 17,6°).

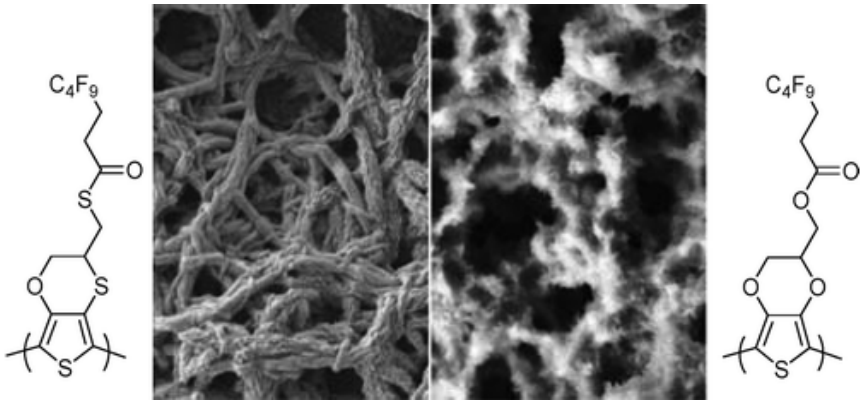


Fig. 1-51. Comparaison de la morphologie de surface entre PEOTT-F4 et PEDOT-F4, par électrodéposition dans les mêmes conditions.[241]

Parfois, le caractère hydrophobe du monomère n'est pas nécessaire pour atteindre les propriétés superhydrophobes avec des polymères conducteurs. En effet, les polymères conducteurs existent dans deux états : dopé et dédopé. Dans l'état dopé, le polymère est oxydé et comprend des contre-ions pour neutraliser le système. L'hydrophobie de ces agents dopants peut favoriser la superhydrophobie, si le polymère est assez structuré pendant l'électropolymérisation. Les surfaces superhydrophobes de polypyrrole ont été obtenues par polymérisation galvanostatique avec l'électrolyte perfluorooctanesulfonate de potassium.[246,247] Ces surfaces possèdent une capacité de commutation de mouillabilité réversible sur un procédé d'oxydation / réduction électrochimique. Des résultats similaires sont obtenus en remplaçant le pyrrole par l'aniline.[248]

Le processus électrochimique est également responsable de la morphologie des polymères électrolytiques. Li et *al.*[249] ont utilisé un procédé électrochimique biphasique 'chloroforme / eau' pour faire croître les nanofibres de polypyrrole sur une électrode de travail. La longueur des nanofibres a été contrôlée par le nombre de balayages de voltampérométrie cyclique en présence d'acide L-camphosulfonique

comme dopant (figure 1-52). Luo et *al.*[250] ont contrôlés la croissance de morphologie de PEDOT fluoré en utilisant différentes techniques de polymérisation électrochimique, telles que la voltammétrie cyclique ou le processus de potentiométrie à une ou deux étapes et la viscosité élevée du liquide ionique.[250] Avec cette stratégie, les films de PEDOT lisses ou structurés ont été formés.

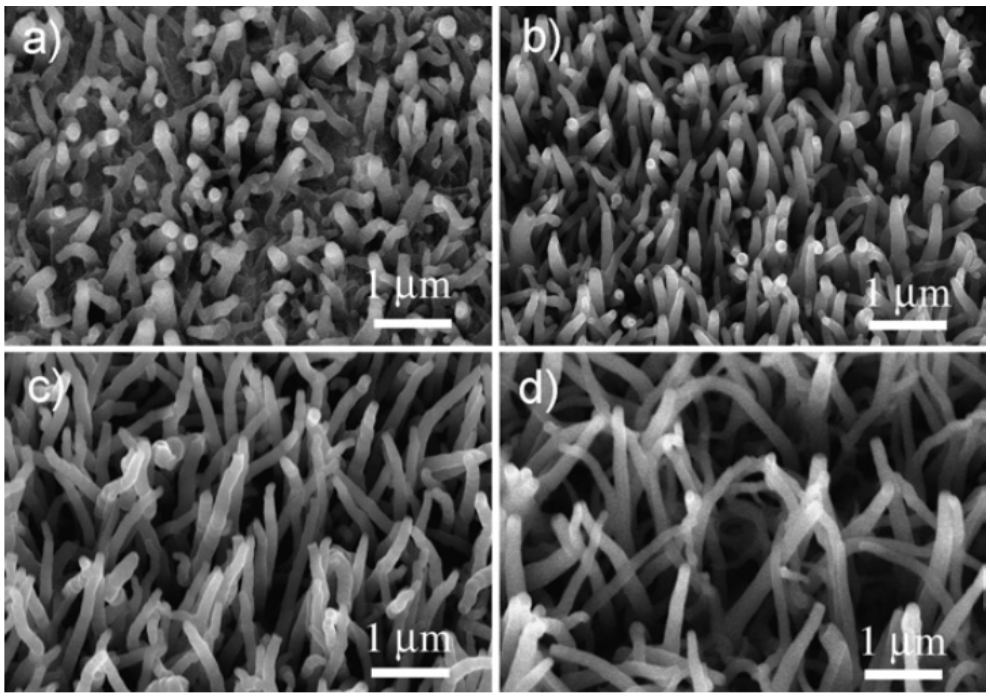


Fig. 1-52. Images SEM de nanofibres polypyrrole tableaux après (a) 10 (b) 20, (c) les cycles 30 et (d) 40 scans en voltammétrie cyclique.[249]

Dans certains cas, un post-traitement est nécessaire pour atteindre la superhydrophobie tel qu'un greffage de silane fluoré[251] ou une polymérisation radicalaire par transfert d'atome d'un monomère fluoré.[252] Pour cette technique, les propriétés de surface et en particulier la mouillabilité est directement liée à la structure chimique du monomère.

REFERENCES

Chapitre 1

Références

(1) T. P. Russel, *Science*, **2002**, 297, 964.

(2) J. Hu, H. Meng, G. Li and S. I. Ibekwe, *Smart Mater. Struct.*, **2012**, 21, 053001.

(3) E. Cabane, X. Zhang, K. Langowska, C. G. Palivan and W. Meier, *Biointerphases*, **2012**, 7, 9.

(4) P. Bawa, V. Pillay, Y. E. Choonara and L. C. du Toit, *Biomed. Mater.*, **2009**, 4, 022001.

(5) L. Sun, W. M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C. C. Wang, H. Purnawali and C. Tang, *Mater. Des.*, **2012**, 33, 577.

(6) F. Xia and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2842. 7

(7) B. Xin and J. Hao, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 769.

(8) W. Song, F. Xia, Y. Bai, F. Liu, T. Sun and L. Jiang, *Langmuir*, **2007**, 23, 327.

(9) M. Xiong, B. Gu, J.-D. Zhang, J.-J. Xu, H.-Y. Chen and H. Zhong, *Biosens. Bioelectron.*, **2013**, 50, 229.

(10) Y. Guo, F. Xia, L. Xu, J. Li, W. Yang and L. Jiang, *Langmuir*, **2010**, 26, 1024.

(11) A. C. Lima, W. Song, B. Blanco-Fernandez, C. Alvarez- Lorenzo and J. F. Mano, *Pharm. Res.*, **2011**, 28, 1294.

(12) P. G. De Gennes; F. Brochart-Wyart; D. Quere, *Capillarity, and Wetting Phenomena; Springer*: Berlin, **2003**.

(13) A. Marmur, *In Contact Angle, Wettability and Adhesion; VSP: Leiden*, The Netherlands, **2009**; pp. 3-18.

(14) D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1969**, 13, 1741.

(15) R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, 28, 988.

(16) A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 40, 546.

(17) S. Baxter and A. B. D. Cassie, *J. Text. Inst., Trans.* **1945**, 36, T67.

(18) J. Bico, U. Thiele and D. Quere, *Colloids Surf.*, A **2002**, 206, 41.

(19) K. Kurogi, H. Yan and K. Tsujii, *Colloids Surf.*, A **2008**, 317, 592.

(20) P. Letellier, A. Mayaffre and M. Turmine, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 314, 604.

(21) G. Whyman, E. Bormashenko and T. Stein, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 450, 355.

(22) E. Bormashenko, *Colloids Surf.*, A **2009**, 345, 163.

(23) L. Gao and T. J. McCarthy, *Langmuir*, **2009**, 25, 14105.

(24) E. Bormashenko, *Colloids Surf.*, A **2008**, 324, 47.

(25) C. Ishino, K. Okumura and D. Quere, *Europhys. Lett.* **2004**, 68, 419.

(26) N. A. Patankar, *Langmuir*, **2004**, 20, 7097.

(27) L. Barbieri, E. Wagner and P. Hoffmann, *Langmuir*, **2007**, 23, 1723.

(28) E. Bormashenko, *Philos. Trans. R. Soc*. A, **2010**, 368, 4695.

(29) S. Herminghaus, *Europhys. Lett*. **2000**, 52, 165.

(30) H.-J. Butt, C. Semprebon, P. Papadopoulos, D. Vollmer, M. Brinkmann and M. Ciccotti, *Soft Matter*, **2013**, 9, 418.

(31) E. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman, Y. Bormashenko and R. Pogreb, *Langmuir*, **2006**, 22, 9982.

(32) L. Cao, H.-H. Hu and D. Gao, *Langmuir*, **2007**, 23, 4310

(33) J. Wang, F. Liu, H. Chen and D. Chen, *Appl. Phys. Lett*. **2009**, 95, 084104-1.

(34) W. Barthlott, T. Schimmel, S. Wiersch, K. Koch, M. Brede, M. Barczewski, S. Walheim, A. Weis, A. Kaltenmaier, A. Leder and H. F. Bohn, *Adv. Mater*. **2010**, 22, 2325.

(35) C. W. Extrand, *Langmuir*, **2002**, 1, 7991.

(36) M. Nosonovsky, *Langmuir*, **2007**, 23, 3157.

(37) X. S. Cui and W. Li, *J. Colloid Interface Sci*. **2010**, 347, 156.

(38) A. Marmur, *Langmuir*, **2008**, 24, 7573.

(39) W. Choi, A. Tuteja, J. M. Mabry, R. E. Cohen and G. H. McKinley, *J. Colloid Interface Sci*. **2009**, 339, 208.

(40) G. Whyman and E. Bormashenko, *Langmuir*, **2011**, 27, 8171.

(41) J.-L. Liu, X.-Q. Feng, G. Wang and S.-W. Yu, *J. Phys. Cond. Matter*, **2007**, 19, 356002/1.

(42) S. Herminghaus, *Europhy. Lett*. **2000**, 52, 165.

(43) C. W. Extrand, *Langmuir,* **2002**, 18, 7991.

(44) W. Barthlott, C. Neinhuis and C. L. Schott, *Plata*, **1997**, 1.

(45) C. Neinhuis and W. Barthlott, *Ann. Bot*. **1997**, 667.

(46) T. Wagner, C. Neinhuis and W. Barthlott, *Acta Zool*. **1996**, 77, 213.

(47) Z. Cerman, B. Striffler, W. Barthlott and S. Gorb, *In Functional Surfaces in Biology; Ed.; Springer* Netherlands, **2008**; pp. 97-111.

(48) Z. Guo and W. Liu. *Plant Sci*. **2007**, 172, 1103.

(49) D. Byun, J. Hong, J. H. Ko, Y. J. Lee, H. C. Park, B.-K. Byun and J. R. Lukes, *J. Bionic Eng*. **2009**, 6, 63.

(50) J. Lin, Y. Cai, X. Wang, B. Ding, J. Yu and M. Wang, *Nanoscale*, **2011**, 3, 1258.

(51) A. Otten and S. Herminghaus, *Langmuir*, **2004**, 20, 2405.

(52) S.-H. Hsu, K. Woan and W. Sigmund, *Mater. Sci. Eng.*, R, **2011**, 72, 189.

(53) E. Bormashenko, Y. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman and E. Bormashenko, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 311, 212.

(54) G. S. Watson, B. W. Cribb and J. A. Watson, *ACS Nano*, **2010**, 4, 129.

(55) J. W. M. Bush, D. L. Hu and M. Prakash, *The Integument of Water-walking Arthropods: Form and Functions*; **2008**; Vol. 34.

(56) X. Gao and L. Jiang, *Nature*, **2004**, 432, 36.

(57) W. H. Thorpe and D. J. Crisp, *J. Exp. Biol*. **1947**, 24, 227.

(58) H. E. Hinton, *J. Insect Physiol*. **1976**, 22, 1529-1541; 1543.

(59) A. Marmur, *soft Matter*, **2012**, 8, 6867

(60) W. R. Hansen and K. Autumn, *Proc. Natl. Acad. Sci*. U. S. A., **2005**, 102, 385.

(61) H. Gao, X. Wang, H. Yao, S. Gorb and E. Arzt, *Mech. Mater*. **2005**, 37, 275.

(62) K. Koch, B. Bhushan and W. Barthlott, *Prog. Mater. Sci*., **2009**, 54 (2), 137.

(63) K. Koch, B. Bhushan and W. Barthlott, *Soft Matter,* **2008**, 4 (10), 1943.

(64) L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia and L. Jiang, *Langmuir*, **2008**, 24 (8), 4114.

(65) S. Choo, H.-J. Choi and H. Lee, *Mater. Lett.*, **2014**, 121, 170.

(66) J. B. K. Law, A. M. H. Ng, A. Y. He, H. Y. Low, *Langmuir*, **2014**, 30 (1), 325.

(67) D. Sameoto and C. Menon, *Smart Mater. Struct*., **2010,** 19 (10), 103001/1.

(68) B. Bhushan and M. Nosonovsky, *Philos. Trans. R. Soc. A* , **2010**, 368 (1929), 4713.

(69) J. Ju, H. Bai, Y. Zheng, T. Zhao, R. Fang and L. Jiang, *Nat. Commun*., **2012**, 3, 1247.

(70) M. Cao, J. Ju, K. Li, S. Dou, K. Liu and L. Jiang, *Adv. Funct. Mater*., **2014**, 24 (21), 3235.

(71) J. Ju, K. Xiao, X. Yao, H. Bai and L Jiang, *Adv. Mater*., **2013**, 25 (41), 5937.

(72) X. Heng, M. Xiang, Z. Lu and C. Luo, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2014**, 6 (11), 8032.

(73) G.D. Bixler and B. Bhushan, *Nanoscale*, **2013**, 17, 7685.

(74) B. Bhushan, Beilstein, *J. Nanotechnol*., **2011**, 2, 66.

(75) O.I. Vinogradova, A.L. Dubov, Mendeleev Commun., **2012**, 22, 229.

(76) S. Wang, Y. Song and L. Jiang, *J. Photochem. Photobiol*., C, **2007**, 8, 18.

(77) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, *Nature*, **1997**, 388, 431.

(78) N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *Langmuir*, **1998**, 14, 5918.

(79) N. Stevens, C. I. Priest, R. Sedev and J. Ralston, *Langmuir*, **2003**, 19, 3272.

(80) G. Caputo, C. Nobile, T. Kipp, L. Blasi, V. Grillo, E. Carlino, L. Manna, R. Cingolani, P. D. Cozzoli and A. Athanassiou, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 701.

(81) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1028.

(82) Z. Gu, A. Fujishima and O. Sato*, Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2067.

(83) K. Tadanaga, J. Morinaga, A. Matsuda and T. Minami, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 590.

(84) X. Feng, J. Zhai and L. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 5115.

(85) W. Sun, S. Zhou, P. Chen and L. Peng, *Chem. Commun.*, **2008**, 603.

(86) X. Zhang, M. Jin, Z. Liu, S. Nishimo, H. Saito, T. Murakami and A. Fujishima, *Langmuir*, **2006**, 22, 9477.

(87) X. Zhang, M. Jin, Z. Liu, D. A. Tryk, S. Nishimoto, T. Murakami and A. Fujishima, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 14521.

(88) X. Zhang, H. Kono, Z. Liu, S. Nishimoto, D. A. Tryk, T. Murakami, H. Sakai, M. Abe and A. Fujishima, *Chem. Commun.*, **2007**, 4949.

(89) R. D. Sun, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1984.

(90) M. Miyauchi, A. Shimai and Y. Tsuru, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13307.

(91) M. Li, J. Zhai, H. Liu, Y. Song, L. Jiang and D. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 9954.

(92) X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 62.

(93) X. Zhang, O. Sato and A. Fujishima, *Langmuir*, **2004**, 20, 6065.

(94) H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang and D. Zhu, *Langmuir*, **2004**, 20, 5659.

(95) E. L. Papadopoulou, M. Barberoglou, V. Zorba, A. Manousaki, A. Pagkozidis, E. Stratakis and C. Fotakis, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 2891.

(96) S. Wang, X. Feng, J. Yao and L. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 1264.

(97) H. S. Lim, D. Kwak, D. Y. Lee, S. G. Lee and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 4128.

(98) W. Zhu, X. Feng, L. Feng and L. Jiang, *Chem. Commun.*, **2006**, 2753.

(99) A. M. Kietzig, S. G. Hatzikiriakos and P. Englezos, *Langmuir*, **2009**, 25, 4821.

(100) B. Yan, J. Tao, C. Pang, Z. Zheng, Z. Shen, C. Huan and T. Yu, *Langmuir*, **2008**, 24, 10569.

(101) Y. Kwon, B. M. Weon, K. H. Won, J. H. Je, Y. Hwu and G. Margaritono, *Langmuir*, **2009**, 25, 1927.

(102) N. Delorme, J. F. Bardeau, A. Bulou and F. Poncin-Epaillard, *Langmuir*, **2005**, 21, 12278.

(103) R. Rosario, D. Gust, M. Hayes, F. Jahnke, J. Springer and A. A. Garcia, *Langmuir*, **2002**, 18, 8062.

(104) C. G. F. Cooper, J. C. MacDonald, E. Soto and W. G. McGimpsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1032.

(105) P. F. Driscoll, N. Purohit, N. Wanichacheva, C. R. Lambert and W. G. McGimpsey, *Langmuir*, **2007**, 23, 13181.

(106) S. Abbott, J. Ralston, G. Reynolds and R. Hayes, *Langmuir*, **1999**, 15, 8923.

(107) K. Ichimura, S. K. Oh and M. Nakagawa, *Science*, **2000**, 288, 1624.

(108) S. K. Oh, M. Nakagawa and K. Ichimura, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2262.

(109) W. Jiang, G. Wang, Y. He, X. Wang, Y. An, Y. Song and L. Jiang, *Chem. Commun.*, **2005**, 3550.

(110) L. M. Siewierski, W. J. Brittain, S. Petrash and M. D. Foster, *Langmuir*, **1996**, 12, 5838.

(111) C. Feng, Y. Zhang, J. Jin, Y. Song, L. Xie, G. Qu, L. Jiang and D. Zhu, *Langmuir*, **2001**, 17, 4593.

(112) H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14458.

(113) D. Prescher, T. Thiele, R. Ruhmann and G. Schulz, *J. Fluorine Chem.*, **1995**, 74, 185.

(114) R. Rosario, D. Gust, A. A. Garcia, M. Hayes, J. L. Taraci, T. Clement, J. W. Dailey and S. T. Picraux, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 12640.

(115) A. Athanassiou, M. I. Lygeraki, D. Pisignano, K. Lakiotaki, M. Varda, E. Mele, C. Fotakis, R. Cingolani and S. H. Anastasiadis, *Langmuir*, **2006**, 22, 2329.

(116) D. M. Jones, J. R. Smith, W. T. Huck and C. Alexander, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1130.

(117) L. Huang, S. P. Lau, H. Y. Yang, E. S. P. Leong, S. F. Yu and S. Prawer, *J. Phys. Chem. B,* **2005**, 109, 7746.

(118) Y. Li, W. P. Cai, G. T. Duan, B. Q. Cao, F. Q. Sun and F. Lu, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 287, 634.

(119) S. Yin and T. Sato, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4584.

(120) H. Irie, T. S. Ping, T. Shibata and K. Hashimoto, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, D23.

(121) C. Takei, M. Nonogi, A. Hibara, T. Kitamori and H. B. Kim, *Lab on Chip,* **2007**, 7, 596.

(122) E. Balaur, J. M. Macak, L. Taveira and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 1066.

(123) Y. Coffinier, S. Janel, A. Addad, R. Blossey, L. Gengembre, E. Payen and R. Boukherroub, *Langmuir*, **2007**, 23, 1608.

(124) L. Liang, X. Feng, J. Liu, P. C. Rieke and G. E. Fryxell, *Macromolecules*, **1998**, 31, 7845.

(125) H. Yim, M. S. Kent, S. Mendez, S. S. Balamurugan, S. Balamurugan, G. P. Lopez and S. Satija, *Macromolecules*, **2004**, 37, 1994.

(126) H. Yim, M. S. Kent, D. L. Huber, S. Satija, J. Majewski and G. S. Smith, *Macromolecules*, **2003**, 36, 5244.

(127) S. Kidoaki, S. Ohya, Y. Nakayama and T. Matsuda, *Langmuir*, **2001**, 17, 2402.

(128) D. M. Jones, J. R. Smith, W. T. S. Huck and C. Alexander, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1130.

(129) L. Liang, P. C. Rieke, G. E. Fryxell, J. Liu, M. H. Engelhard and K. L. Alford, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 11667.

(130) Q. Fu, G. V. R. Rao, S. B. Basame, D. J. Keller, K. Artyushkova, J. E. Fulghum and G. P. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8904.

(131) F. Xia, L. Feng, S. Wang, T. Sun, W. Song, W. Jiang and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 432.

(132) W. Yuan, G. Jiang, J. Wang, G. Wang, Y. Song and L. Jiang, *Macromolecules*, **2006**, 39, 1300.

(133) M. Zhang, L. Liu, C. Wu, G. Fu, H. Zhao and B. He, *Polymer*, **2007**, 48, 1989.

(134) T. Sun, H. Liu, W. Song, X. Wang, L. Jiang, L. Li and D. Zhu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 4663.

(135) H. Vihola, A. Laukkanen, L. Valtola, H. Tehnhu and J. Hirnoven, *Biomaterials,* **2005**, 26, 3055.

(136) J. F. Lutz, O. Akdemir and A. Hoth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 13046.

(137) L. Wan, H. Lei, Y. Ding, L. Fu, J. Li and Z. Xu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 92.

(138) S. Inoue, H. Kakikawa, N. Nakadan, S. Imabayashi and M. Watanabe, *Langmuir*, **2009**, 25, 2837.

(139) J. Zhang, L. Xue and Y. Han, *Langmuir*, **2005**, 21, 5.

(140) A. M. Jonas, K. Glinel, R. Oren, B. Nysten and W. T. S. Huck, *Macromolecules*, **2007**, 40, 4403.

(141) D. L. Huber, R. P. Manginell, M. A. Samara, B. I. Kim and B. C. Bunke, *Science*, **2003**, 301, 352.

(142) M. Motornov, S. Minko, K. J. Eichhorn, M. Nitschke, F. Simon and M. Stamm, *Langmuir*, **2003**, 19, 8077.

(143) T. L. Sun, G. J. Wang, L. Feng, B. Q. Liu, Y. M. Ma, L. Jiang and D. B. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2004**, 43, 357.

(144) N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry and P. Roach, *Chem. Commun.*, **2005**, 3135-3137

(145) S. Minko, M. MuÅN ller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke and M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3896.

(146) Q. Fu, G. V. Rama Rao, S. B. Basame, D. J. Keller, K. Artyushkova, J. E. Fulghum and G. P. Lopez, *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, 126, 8904.

(147) D. Julthongpiput, Y. Lin, J. Teng, E. R. Zubarev and V. V. Tsukruk, *Langmuir*, **2003**, 19, 7832.

(148) S. G. Boyes, W. J. Brittain, X. Wang and S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, **2002**, 35, 4960.

(149) G. K. Jennings and E. L. Brantley, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1983.

(150) Y. Zhou, T. Yi, T. Li, Z. Zhou, F. Li, W. Huang and C. Huang, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2974.

(151) L. Heng, Y. Dong, J. Zhai, B. Tang and L. Jiang, *Langmuir*, **2008**, 24, 2157.

(152) K. Liao, H. Fu, A. Wan, J. Batteas and D. E. Bergbreiter, *Langmuir*, **2009**, 25, 26.

(153) B. Zhao and W. J. Brittain, *Macromolecules*, **2000**, 33, 8813.

(154) H. Tan, T. L. Sun, J. H. Li, M. Guo, X. Y. Xie, Y. P. Zhong, Q. Fu and L. Jiang, *Macromol. Rapid Commun*. **2005**, 26, 1418.

(155) D. Julthongpiput, Y. H. Lin, J. Teng, E. R. Zubarev and V. V. Tsukruk, *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, 125, 15 912.

(156) A. Sidorenko, S.Minko, K. Schenk-Meuser, H. Duschner, M. Stamm, *Langmuir*, **2000**, 16, 8349.

(157) Y. G. Jiang, Z. Q. Wang, X. Yu, F. Shi, H. P. Xu and X. Zhang, *Langmuir,* **2005**, 21, 1986.

(158) I. Choi and Y. S. Chi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 4894.

(159) X. Wang, E. Katz and I. Willner, *Electrochem. Commun.*, **2003**, 5, 814.

(160) J. Lahann, S. Mitragotri, T. N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai and R. Langer, *Science*, **2003**, 299, 371.

(161) Y. Liu, L. Mu, B. Liu, S. Zhang, P. Yang and J. Kong, *Chem. Commun.*, **2004**, 1194.

(162) D. Mecerreyes, V. Alvaro, I. Cantero, M. Bengoetxea, P. A. Calvo, H. Grande, J. Rodriguez and J. A. Pomposo, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 749.

(163) L. Xu, W. Chen, A. Mulchandani and Y. Yan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 6009.

(164) M. Riskin, B. Basnar, V. I. Chegel, E. Katz, I. Willner, F. Shi and X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1253.

(165) X. Wang, Z. Gershman, A. B. Kharitonov, E. Katz and I. Willner, *Langmuir*, **2003**, 19, 5413.

(166) E. Spruijt, E. Y. Choi and W. T. S. Huck, *Langmuir*, **2008**, 24, 11253.

(167) X. Wang, A. B. Kharitonov, E. Katz and I. Willner, *Chem. Commun.*, **2003**, 1542.

(168) E. Katz, O. Lioubashevsky and I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15520.

(169) B. C. Bunker, D. L. Huber, J. G. Kushmerick, T. Dunbar, M. Kelly, C. Matzke, J. Cao, J. O. Jeppesen, J. Perkins, A. H. Flood and J. F. Stoddart, *Langmuir*, **2007**, 23, 31.

(170) J. Isaksson, C. Tengstedt, M. Fahlman, N. Robinson and M. Berggren, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 316.

(171) R. A. Hayes and B. J. Feenstra, *Nature*, **2003**, 425, 383.

(172) T. B. Jones, *Langmuir*, **2002**, 18, 4437.

(173) A. Quinn, R. Sedev and J. Ralston, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1163.

(174) T. N. Krupenkin, J. A. Taylor, T. M. Schneider and S. Yang, *Langmuir*, **2004**, 20, 3824.

(175) L. Zhu, J. Xu, Y. Xiu, Y. Sun, D. W. Hess and C. P. Wong, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 15945.

(176) S. Millefiorini, A. H. Tkaczyk, R. Sedev, J. Efthimiadis and J. Ralston, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3098.

(177) H. L. Ricks-Laskoski and A. W. Snow, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12402.

(178) Y. Wang, W. Jiang, T. Yan and G. A. Voth, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 1193.

(179) N. L. Abbott, C. B. Gorman and G. M. Whitesides, *Langmuir,* **1995**, 11, 16.

(180) W. J. J. Welters and L. G. J. Fokkink, *Langmuir,* **1998**, 14, 1535.

(181) H. J. J. Verheijen and M. W. J. Prins, *Langmuir*, **1999**, 15, 6616.

(182) E. Katz, L. Sheeney-Haj-Ichia, B. Basnar, I. Felner and I. Willner, *Langmuir,* **2004**, 20, 9714.

(183) Y. Zhu, J. C. Zhang, J. Zhai and L. Jiang, *Thin Solid Films*, **2006**, 510, 271.

(184) A. J. Khopade and F. Caruso, *Langmuir*, **2002**, 18, 7669.

(185) S. R. Holmes-Farley, C. D. Bain and G.M. Whitesides, *Langmuir*, **1988**, 4, 921.

(186) M. D. Wilson and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8718.

(187) Y. Jiang, Z. Wang, X. Yu, F. Shi, H. Xu and X. Zhang, *Langmuir*, **2005**, 21, 1986.

(188) X. Yu, Z. Q. Wang, Y. G. Jiang, F. Shi and X. Zhang, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1289.

(189) J. Wang, J. Hu, Y. Wen, Y. Song and L. Jiang, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 4984.

(190) B. Y. Kim and M. L. Bruening, *Langmuir*, **2003**, 19, 94.

(191) L. A. Connal, Q. Li, J. F. Quinn, E. Tjipto, F. Caruso and G. Qiao, *Macromolecules*, **2008**, 41, 2620.

(192) A. Synytska, M. S. Diez and L. Lonov, *Langmuir*, **2007**, 23, 5205.

(193) Y. Fu, S. L. Bai, S. Cui, D. Qiu, Z. Wang and X. Zhang, *Macromolecules*, **2002**, 35, 9451.

(194) H. Zhang, Y. Fu, D. Wang, L. Wang, Z. Wang and X. Zhang, *Langmuir*, **2003**, 19, 8497.

(195) F. Zhou, W. Shu, M. E. Welland and W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5326.

(196) X. Dai, F. Zhou, N. Khan, W. T. S. Huck and C. F. Kaminski, *Langmuir*, **2008**, 24, 13182.

(197) F. Zhou and W. T. S. Huck, *Chem. Commun.*, **2005**, 5999.

(198) S. Wang, H. Liu, D. Liu, X. Ma, X. Fang and L. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 3915.

(199) Y. Zhu, J. Li, H. He, M. Wan and L. Jiang, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 2230.

(200) W. Zhu, J. Zhai, Z. Sun and L. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 8338.

(201) J. Genzer and K. Efimenko, *Science*, **2000**, 290, 2130.

(202) J. Zhang, X. Lu, W. Huang and Y. Han, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26, 477.

(203) G. Godeau, T. Darmanin and F. Guittard, *React. Funct. Polym.*, **2015**, 96, 44.

(204) R. Sahli, C. Fave, N. Raouafi, K. Boujlel, B. Schöllhorn and B. Limoges, *Langmuir*, **2013**, 29, 5360.

(205) Y. Li, S. Wang, D. Zhu, Y. Shen, B. Du, X. Liu and Y. Zheng, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 20025.

(206) H. Saneyoshi, T. Ochikubo, T. Mashimo, K. Hatano, Y. Ito and H. Abe, *Org.Lett.*, **2014**, 16, 30.

(207) T. Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071.

(208) J. Dupont, R. F. de Souza and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667.

(209) C. C. Tzschucke, C. Markert, W. Bannwarth, S. Roller, A. Hebel and R. Haag, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 3964.

(210) J. S. Wilkes, *Green Chem.*, **2002**, 4, 73.

(211) B. S. Lee, Y. S. Chi, J. K. Lee, I. S. Choi, C. E. Song, S. K. Namgoong and S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 480.

(212) Y. S. Chi, J. K. Lee, S. G. Lee and I. S. Choi, *Langmuir*, **2004**, 20, 3024.

(213) Y. Zhao, M. Li and Q. Lu, *Langmuir*, **2008**, 24, 3937.

(214) Y. Zhang, Y. Shen, J. Yuan, D. Han, Z. Wang, Q. Zhang and L. Niu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 5867.

(215) M. J. Park, J. K. Lee, B. S. Lee, Y. W. Lee, I. S. Choi and S. G. Lee, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1546.

(216) M. Dobbelin, R. Marcilla, C. Tollan, J. A. Pomposo, J.-R. Sarasua and D. Mecerreyes, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 5354.

(217) M. Dobbelin, R. Tena-Zaera, R. Marcilla, J. Iturri, S. Moya, J. A. Pomposo and D. Mecerreyes, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 3326.

(218) M. Dobbelin, C. Pozo-Gonzalo, R. Marcilla, R. Blanco, J. L. Segura, J. A. Pomposo and D. Mecerreyes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 3010.

(219) Y. Shen, Y. Zhang, Q. Zhang, L. Niu, T. You and A. Ivaska, *Chem. Commun.*, **2005**, 4193.

(220) X. He, W. Yang and X. Pei, *Macromolecules*, **2008**, 41, 4615.

(221) G. Law and P. P. Watson, *Langmuir*, **2001**, 17, 6138.

(222) P. J. Carvalho, M. G. Freire, I. M. Marrucho, A. J. Queimada and J. A. P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, 53, 1346.

(223) O. Azzaroni, A. A. Brown and W. T. S. Huck, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 151.

(224) L. Wang, Y. Lin, B. Peng and Z. Su, *Chem. Commun.*, **2008**, 5972.

(225) O. Azzaroni, S. Moya, T. Farhan, A. A. Brown and W. T. S. Huck, *Macromolecules*, **2005**, 38, 10192.

(226) F. Zhou, H. Y. Hu, B. Yu, V. L. Osborne, W. T. S. Huck and W. M. Liu, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 176.

(227) A. Azioune, M. M. Chehimi, B. Miksa, T. Basinska and S. Slomkowski, *Langmuir*, **2002**, 18, 1150.

(228) J. L. Zhang, J. Li and Y. C. Han, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1105.

(229) J. L. Zhang, X. Y. Lu, W. H. Huang and Y. C. Han, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 477.

(230) T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 1378.

(231) T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy and F. Guittard, *Macromolecules*, **2010**, 43, 9365.

(232) T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *Langmuir*, **2010**, 26, 17596.

(233) T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *J. Fluorine Chem.* **2012**, 134, 85.

(234) H. Bellanger, T. Darmanin and F. Guittard, *Langmuir*, **2012**, 28, 186.

(235) A. Zenerino, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *Langmuir*, **2010**, 26, 13545.

(236) H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama and K. Tsuiji, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2005**, 44, 3453.

(237) T. Darmanin and F. Guittard, *Macromol. Chem. Phys*. **2012**, 213, 2492.

(238) T. Darmanin and F. Guittard, *Soft Matter*, **2013**, 9, 1500.

(239) T. Darmanin and F. Guittard, *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, 131, 7928.

(240) H. Bellanger, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy and F. Guittard, *RSC Adv*. **2013**, 3, 5556.

(241) T. Darmanin and F. Guittard, *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, 133, 15627.

(242) M. Houde, J. W. Martin, R. J. Letcher, K. R. Solomon and D. C. G. Muir, *Environ. Sci. Technol*. **2006**, 40, 3463.

(243) J. P. Giesy and K. Kannan, *Environ. Sci. Technol*. **2001**, 35, 1339.

(244) N. Kudo and Y. Kawashima, *J. Toxicol. Sci*. **2003**, 28, 49.

(245) J. M. Conder, R. A. Hoke, W. De Wolf, M. H. Russel and R. C. Buck, *Environ. Sci. Technol*. **2008**, 42, 995.

(246) L. B. Xu, W. Chen, A. Mulchandani and Y. S. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2005**, 44, 6009.

(247) J. H. Chang and I. W. Hunter, *Macromol. Rapid Commun*. **2011**, 32, 718.

(248) L. B. Xu, W. Chen, A. Mulchandani and Y. S. Yan, *Macromol. Rapid Commun*. **2008**, 29, 832.

(249) M. Li, Z. Wei and L. Jiang, *J. Mater. Chem*. **2008**, 18, 2276.

(250) S.-C. Luo, S. S. Liour and H. Yu, *Chem. Commun*. **2010**, 46, 4731.

(251) W. Yu, T. Yao, X. Li, T. Wang, H. Gao, J. Zhang and B. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1052.

(252) E. L. Foster, A. C. C. De Leon, J. Mangadlao and R. Advincula, *J. Mater. Chem*. **2012**, 22, 11025.

Chapitre 2

De la conception de monomères aux propriétés de surface

Le développement de matériaux dits "intelligents", en particulier ceux sensibles à des stimuli extérieurs,[1-6] connaît une croissance exponentielle pour leurs diverses applications potentielles dans le domaine biomédical,[7,8] des capteurs,[9] des membranes de séparation,[10] des textiles[11] ou des matériaux à mémoire de forme.[12]

Nous avons vu dans le chapitre précédent que pour obtenir des surfaces superhydrophobes, caractérisées par des angles de contact apparent supérieur à 150°, il était nécessaire de produire des surfaces structurées.[13-16] La meilleure stratégie pour obtenir ces matériaux est de structurer la surface à une échelle micro et / ou nanométrique et d'avoir des matériaux intrinsèquement hydrophobes à l'extrême surface. Dans le cadre de nos études, pour obtenir des polymères conducteurs, l'un des meilleurs moyens est d'utiliser l'électrodéposition en contrôlant les paramètres électrochimiques et la structure des monomères. Cette méthode a permis la production de polymères structurés avec différentes morphologies de surface, y compris des fibres, des structures sphériques, des structures ressemblant à des fleurs ou des structures en choux-fleurs.[17-24]

L'objectif de ce travail est d'élaborer des surfaces par électrodéposition, répondant à des stimuli externes.

I. Choix des monomères

Notre stratégie consiste à électrocopolymériser deux monomères différents, un monomère possédant une chaine fluorée pour obtenir des propriétés superhydro / oléophobes et un autre qui permettra le changement de mouillabilité à l'eau et à l'huile par échange d'ion grâce à la fonction ammonium.

Le groupement ammonium a été choisi lors de nos études car il présente d'une part la possibilité d'obtenir un polymère sensible aux échanges ioniques et d'autre part, la possibilité de concevoir, dans le futur, des surfaces présentant des propriétés antibactériennes. En effet, les ammoniums quaternaires sont les agents antibactériens les plus étudiés.[25-30] Ces biocides polycationiques pénètrent directement à travers la membrane cytoplasmique de la bactérie, ce qui entraine une désorganisation de la membrane et une perte du matériel intracellulaire, puis une éventuelle lyse de la cellule, ce qui permet d'éviter la formation du biofilm (figure 2-1).

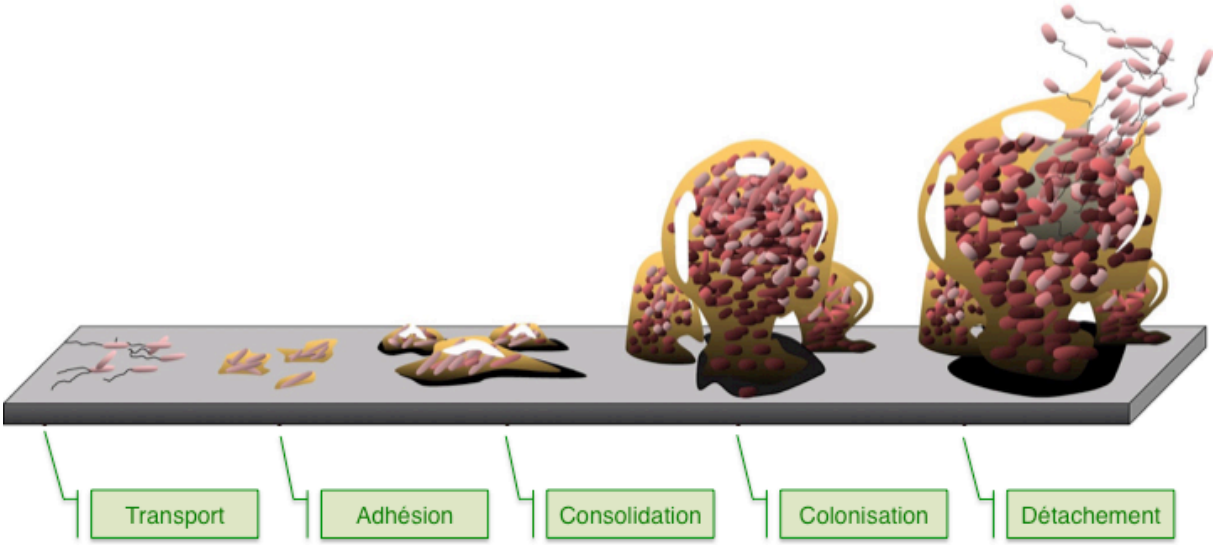


Fig. 2-1. Mécanisme de formation du biofilm.

Différents monomères fonctionnalisés par des groupements ammonium (figure 2-2) et des chaines fluorés (figure 2-3) ont été synthétisés.

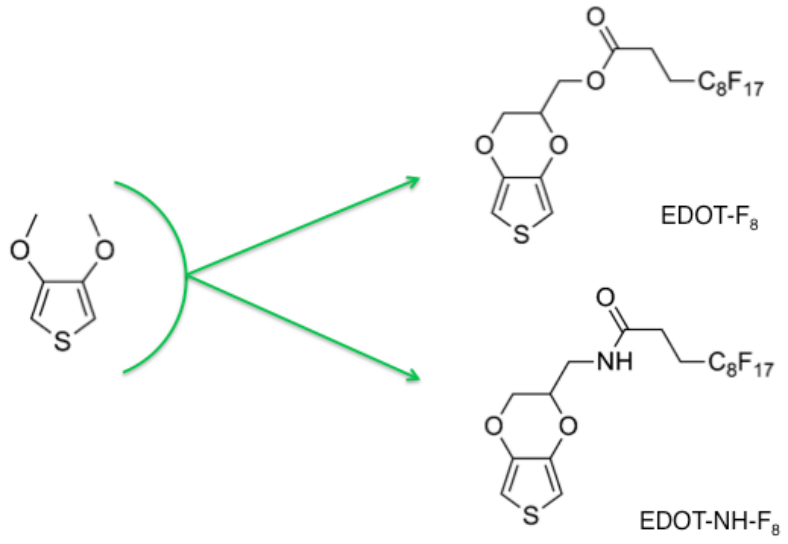


Fig.2-2. Monomères fluorés étudiés.

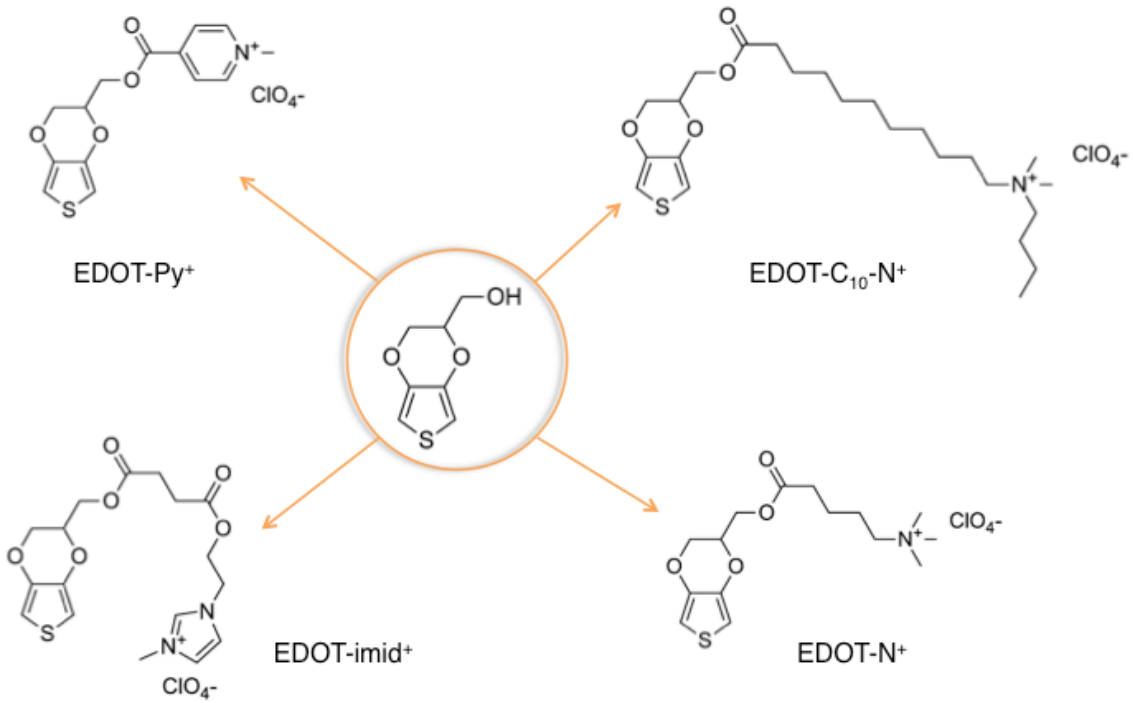


Fig.2-3. Monomères fonctionnalisés ammonium étudiés.

I.1. Synthèse des monomères fluorés

I.1.1. EDOT-F_8

Le monomère EDOT-F_8 est synthétisé en utilisant un protocole décrit dans la littérature, en partant du monomère EDOT-OH commercial (schéma 2-1).[31]

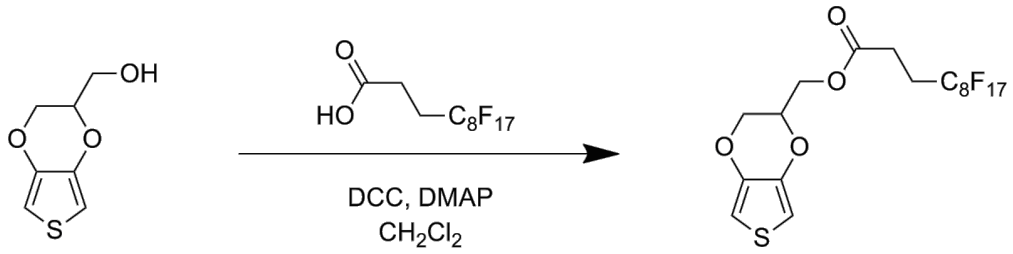


Schéma 2-1. Chemin réactionnel du monomère EDOT-F_8

I.1.2. EDOT-NH-F_8

Le monomère EDOT-NH-F_8 a été synthétisé en trois étapes en partant du 3,4-dimethoxythiophène, comme reporté dans la littérature (schéma 2-2).[39]

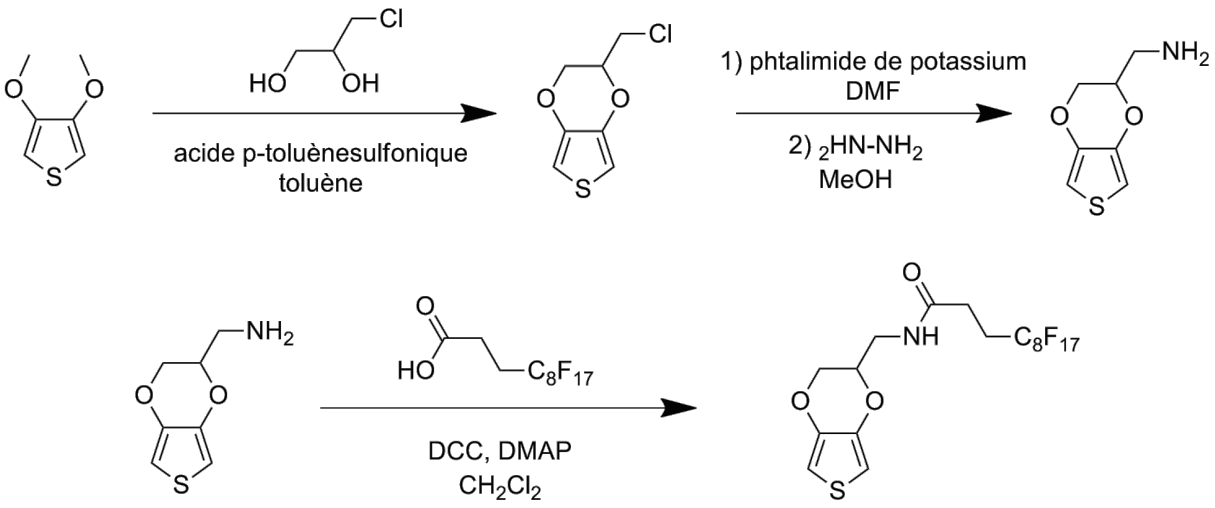


Schéma 2-2. Chemin réactionnel du monomère EDOT-NH-F_8

I.2. Synthèse des monomères fonctionnalisés ammonium

I.2.1. EDOT-N$^+$

Le monomère EDOT-N$^+$ a été synthétisé en utilisant le protocole suivant (schéma 2-3).

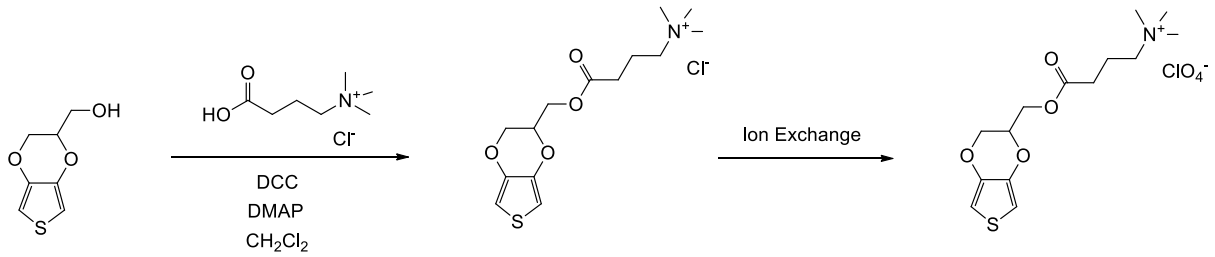


Schéma. 2-3. Chemin réactionnel du monomère EDOT-N$^+$

10 mL de dichlorométhane contenant 0,55 g de chlorure de (3-carboxypropyl) triméthylammonium (3,0 mmol, 1 eq), 0,72 g de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (3,4 mmol, 1,2 eq.) et 10 mg de 4-diméthylaminopyridine a été agité pendant 30 min à température ambiante. Ensuite, 500 mg de (2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl) methanol (3,4 mmol, 1,2 eq.) ont été ajoutés et la solution a été agitée pendant 24 heures à 50° C. Par la suite, de l'eau a été ajoutée et le produit a été extrait avec du dichlorométhane. Après filtration et évaporation du solvant, le produit a été lavé avec de l'acétate d'éthyle. Ensuite, les contre-ions chlorure des fonctions ammonium ont été modifiés avec des ions chlorate à l'aide d'une résine échangeuse d'ions Amberlite IRA96. Ici, il est nécessaire de remplacer les ions chlorures par des ions stables dans la plage de potentiel utilisée pour l'électrodéposition.

Le monomère a été caractérisé par IR, ESI-SM, RMN du proton et RMN du carbone. Les caractérisations RMN sont résumées dans les tableaux suivants (2-1 et 2-2).

EDOT-N$^+$: 4-((2,3-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)methoxy)-*N*,*N*,*N*-trimethyl-4-oxobutan-1-aminium perchlorate.

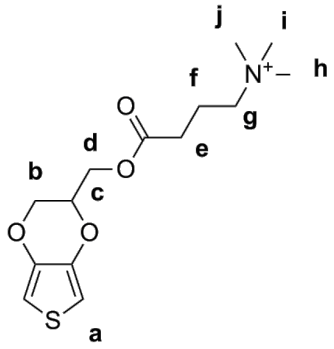


Fig. 2-4. Attribution des protons pour EDOT-N^+

Tableau 2-1. Données RMN ^1H ($CDCl_3$) de EDOT-N^+

Proton	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Constante de couplage
a_1	6,35	1H	d	$^3J_{HH}$ = 3,9 Hz
a_2	6,33	1H	d	$^3J_{HH}$ = 3,9 Hz
b_1	4,24	1H	dd	$^3J_{HH}$ = 11,7 Hz $^3J_{HH}$ = 2,4 Hz
c	4,23	1H	m	
b_2	4,09	1H	dd	$^3J_{HH}$ = 11,7 Hz $^3J_{HH}$ = 8,2 Hz
d	3,85	2H	m	
g	3,61	2H	m	
h + i + j	3,48	9H	s	
e	2,52	2H	t	$^3J_{HH}$ = 6,6 Hz
f	2,08	2H	m	

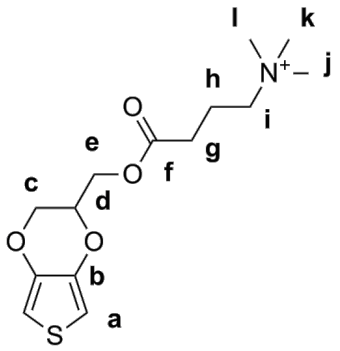


Fig. 2-5. Attribution des carbones pour EDOT-N^+

Tableau 2-2. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) de EDOT-N^+

Carbone	δ (ppm)
f	170,81
b_1	141,49
b_2	141,44
a	99,56
d	74,12
c + i	65,84
e	61,13
j + k + l	56,79
g	44,97
h	27,19

I.2.2. EDOT-Py⁺

Le monomère EDOT-Py$^+$ a été synthétisé en utilisant le protocole suivant (Schéma 2-4).

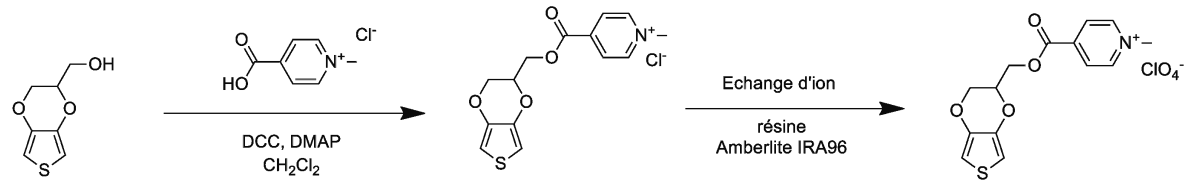


Schéma 2-4. Chemin réactionnel du monomère EDOT-Py$^+$

Ce monomère original a été synthétisé de la façon suivante : 20 mL de dichlorométhane contenant 0,21 g de chlorure de 4-carboxy-1-méthylpyridinium (1,21 mmol, 1 eq.), 0,30 g de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (1,45 mmol, 1,2 eq.) et 10 mg de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) a été agité pendant 30 min à température ambiante. Ensuite, 250 mg de (2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]yl-2-dioxine)méthanol (1,45 mmol, 1,2 eq.) ont été ajoutés et la solution a été agitée pendant 24h à 50° C. Par la suite, de l'eau a été ajoutée et le produit a été extrait avec du dichlorométhane. Après filtration et évaporation du solvant, le produit a été lavé avec de l'acétate d'éthyle. Ensuite, les contre-ions chlorure des fonctions pyridinium ont été modifiées avec des ions chlorate à l'aide d'une résine échangeuse d'ions Amberlite IRA96.

Le monomère a été caractérisé par RMN du proton et RMN du carbone. Les caractérisations sont résumées dans les tableaux suivants (2-3 et 2-4).

EDOT-Py$^+$: 4-(((2,3-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)methoxy) carbonyl)-1-methylpyridin-1-ium perchlorate

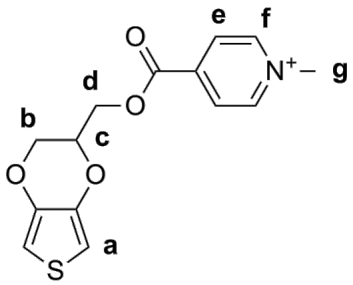


Fig. 2-6. Attribution des protons pour EDOT-Py$^+$

Tableau 2-3. Données RMN ^{1}H ($CDCl_3$) de EDOT-Py$^+$

Proton	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Constante de couplage
f	9,73	2H	d	$^3J_{HH}$ = 6,5 Hz
e	8,42	2H	d	$^3J_{HH}$ = 6,4 Hz
a	6,35	2H	s	
g	4,84	3H	s	
b	4,31	2H	m	
c	4,11	1H	m	
d	3,82	2H	d	$^3J_{HH}$ = 4,1 Hz

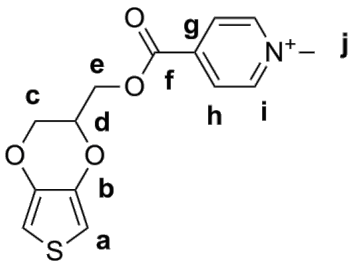


Fig. 2-7. Attribution des carbones pour EDOT-Py^+

Tableau 2-4. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) de EDOT-Py^+

Carbone	δ (ppm)
f	161,83
b	147,46
i	146,91
g	131,43
h	127,54
a	99,63
d	74,05
c	65,81
e	61,26
j	49,03

I.2.3. EDOT-C_{10}-N^+

Le monomère EDOT-C_{10}-N^+ a été synthétisé en utilisant le protocole suivant (schéma 2-5).

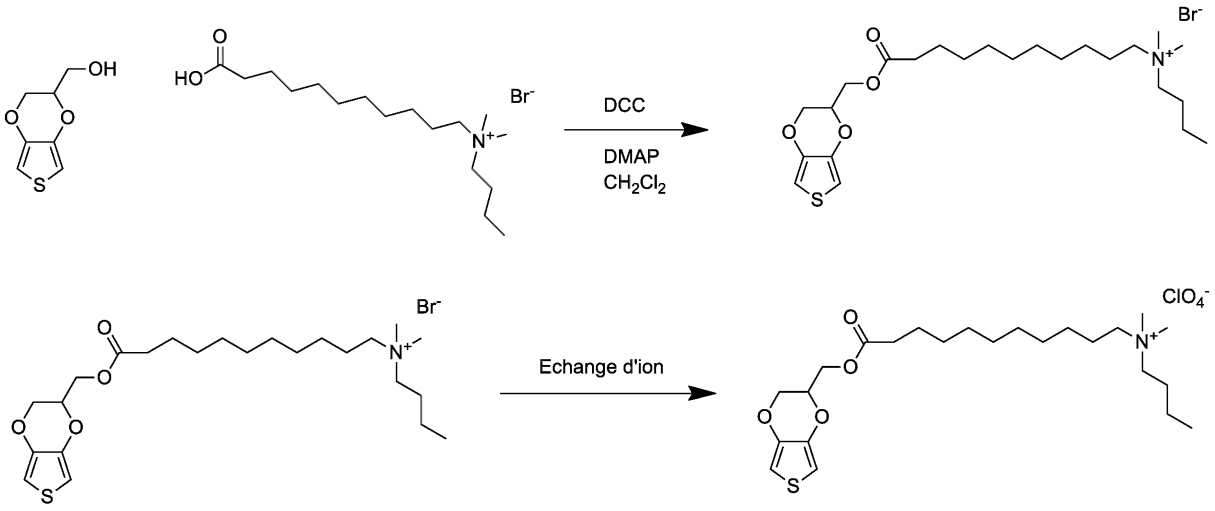


Schéma. 2-5. Chemin réactionnel du monomère EDOT-C_{10}-N^+

10 mL de dichlorométhane contenant 0,14 g de bromure de butyl-(10-carboxydécyl)-diméthylammonium (0,4 mmol, 1 eq), 0,1 g de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (0,5 mmol, 1,3 eq.) et 10 mg de 4-diméthylaminopyridine a été agité pendant 30 min à température ambiante. Ensuite, 85 mg de (2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl) methanol (0,5 mmol, 1,3 eq.) ont été ajoutés et la solution a été agitée pendant 24 heures à 50° C. Par la suite, de l'eau a été ajoutée et le produit a été extrait avec du dichlorométhane. Après filtration et évaporation du solvant, le produit a été lavé avec de l'acétate d'éthyle. Ensuite, les contre-ions chlorure des fonctions ammonium ont été modifiés avec des ions chlorate à l'aide d'une résine échangeuse d'ions Amberlite IRA96. Le monomère a été caractérisé par RMN du proton et RMN du carbone. Les caractérisations sont résumées dans les tableaux suivants (tableaux 2-5 et 2-6).

EDOT-C_{10}-N^+ : N-butyl-11-((2,3-dihydrothiéno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)méthoxy)-N,N-diméthyl-11-oxoundécan-1-ammonium perchlorate.

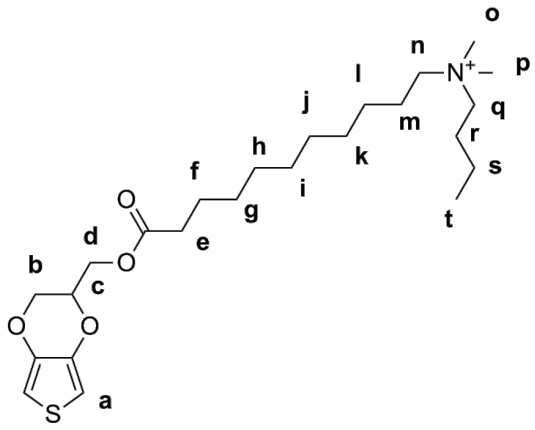


Fig. 2-8. Attribution des protons pour EDOT-C_{10}-N^+

Tableau 2-5. Données RMN ^1H ($CDCl_3$) de EDOT-C_{10}-N^+

Proton	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Constante de couplage
a	6,33	2H	s	
c	4,42	1H	m	
b	4,24	2H	m	
d	4,09	2H	m	
q + n	3,39	4H	m	
o + p	3,24	6H	s	
e	2,30	2H	m	
f + m + r	1,69	6H	m	
g + h + i + j + k + l + s	1,28	14H	m	
t	1,00	3H	t	$^3J_{HH}$ = 7,9 Hz

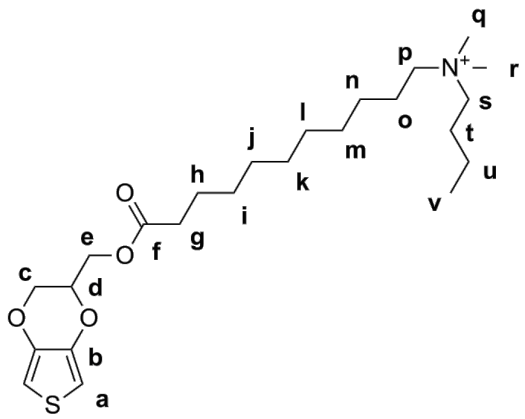


Fig. 2-9. Attribution des carbones pour EDOT-C_{10}-N^+

Tableau 2-6. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) de EDOT-C_{10}-N^+

Carbone	δ (ppm)
f	174,1
b_1	141,35
b_2	141,30
a	99,37
d	73,91
c + p	65,71
e + s	60,91
q	51,21
r	50,87
g	28,96
i + j + k + l + m + n	28,86
o	25,37
h	24,72
t	22,47
u	19,36
v	15,31

I.2.4. EDOT-imid$^+$

Le monomère EDOT-imid$^+$ a été synthétisé en utilisant le protocole suivant (schéma 2-6).

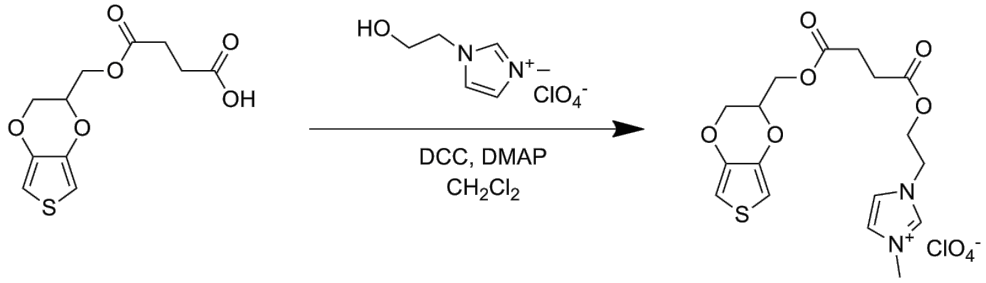


Schéma. 2-6. Chemin réactionnel du monomère EDOT-imid$^+$

Les contre-ions dicyanamides des fonctions ammoniums ont été modifiés avec des ions chlorates à l'aide d'une résine échangeuse d'ions Amberlite IRA96. Ensuite, 10 mL de dichlorométhane contenant 0,24 g de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium (1,2 mmol, 1,2 eq), 0,25 g de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (1,2 mmol, 1,2 eq.) et 10 mg de 4-diméthylaminopyridine ont été agités pendant 30 min à température ambiante. Ensuite, 250 mg de EDOT-COOH (0,9 mmol, 1 eq.) a été ajouté et la solution a été agitée pendant 24 heures à 50° C. Par la suite, une solution aqueuse de NaOH a été ajoutée et le produit a été extrait avec du chloroforme. Après filtration et évaporation du solvant, le produit a été lavé avec de l'acétate d'éthyle. Ensuite, les contre-ions chlorate des fonctions ammonium ont été modifiés avec des ions pechlorate à l'aide d'une résine échangeuse d'ions Amberlite IRA96.

Le monomère a été caractérisé par RMN du proton et RMN du carbone. Les caractérisations sont résumées dans les tableaux suivants (2-7 et 2-8).

EDOT-imid$^+$: 1-(2-((4-((2,3-dihydrothiéno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)méthoxy)-*4*-oxobutanoyl)oxy)éthyl)-3-méthylimidazolium perchlorate.

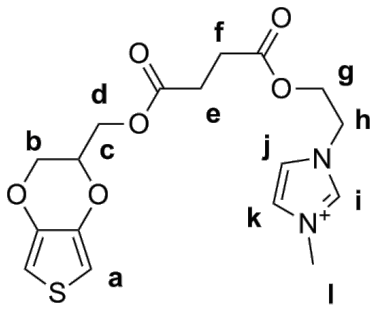


Fig. 2-10. Attribution des protons pour EDOT-imid$^+$

Tableau 2-7. Données RMN ^{1}H ($CDCl_3$) de EDOT-imid$^+$

Proton	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Constante de couplage
i	9,34	1H	s	
j	7,53	1H	d	$^3J_{HH}$ = 7,3 Hz
k	7,51	1H	d	$^3J_{HH}$ = 7,3 Hz
a	6,35	2H	s	
g + h	4,57	4H	m	
b + c + d	4,36	5H	m	
l	4,03	3H	s	
e + f	2,71	4H	m	

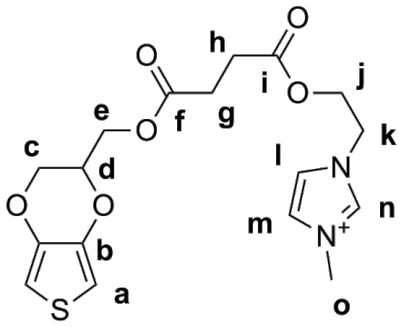


Fig. 2-11. Attribution des carbones pour EDOT-imid$^+$

Tableau 2-8. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) de EDOT-imid$^+$

Carbone	δ (ppm)
f + i	173,93
b_1	140,55
b_2	140,50
n	138,57
m	121,17
l	121,03
a	98,64
d	75,39
c	69,54
e	64,89
j	60,21
k	50,87
o	33,90
g + h	32,89

Les rendements totaux et aspects des produits sont donnés dans le tableau suivant (tableau 2-9).

Tableau 2-9. Caractéristiques des monomères synthétisés et rendement total de synthèse.

Monomère	Rendement (%)	Aspect
EDOT-F_8	50	solide blanc
EDOT-NH-F_8	33	solide blanc
EDOT-N^+	81	solide coloré
EDOT-C_{10}-N^+	75	solide coloré
EDOT-Py^+	78	huile colorée
EDOT-$imid^+$	66	solide coloré

I.3. Electrodéposition et caractérisation des monomères

I.3.1. Dépôt électrochimique

Les expériences d'électrodéposition ont été réalisées avec un potentiostat Autolab de Metrohm (Annexe 2). Une cellule en verre purgée avec de l'argon est remplie avec 10 mL d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de tetrabutylammonium perchlorate (Bu_4NClO_4) et 0,01 M de monomère. La connexion est réalisée grâce un système à trois électrodes composé d'une plaque d'or comme électrode de travail, une en carbone comme contre-électrode et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Le potentiel d'oxydation du monomère est déterminé par voltamétrie cyclique (tableau 2-10). Les dépositions sont réalisées à potentiel constant et une charge de dépôt (Qs) de 100 $mC.cm^{-2}$.

Tableau 2-10. Valeurs des potentiels d'oxydation pour chaque polymère PEDOT déposé.

Monomère	E^{ox} (V)	$E^{ox,opt}$ (V)
EDOT-F_8	1,48	1,45
EDOT-NH-F_8	1,45	1,42
EDOT-N^+	1,52	1,49
EDOT-Py^+	1,45	1,43
EDOT-$imid^+$	1,80	1,76
EDOT-C_{10}-N^+	1,75	1,70

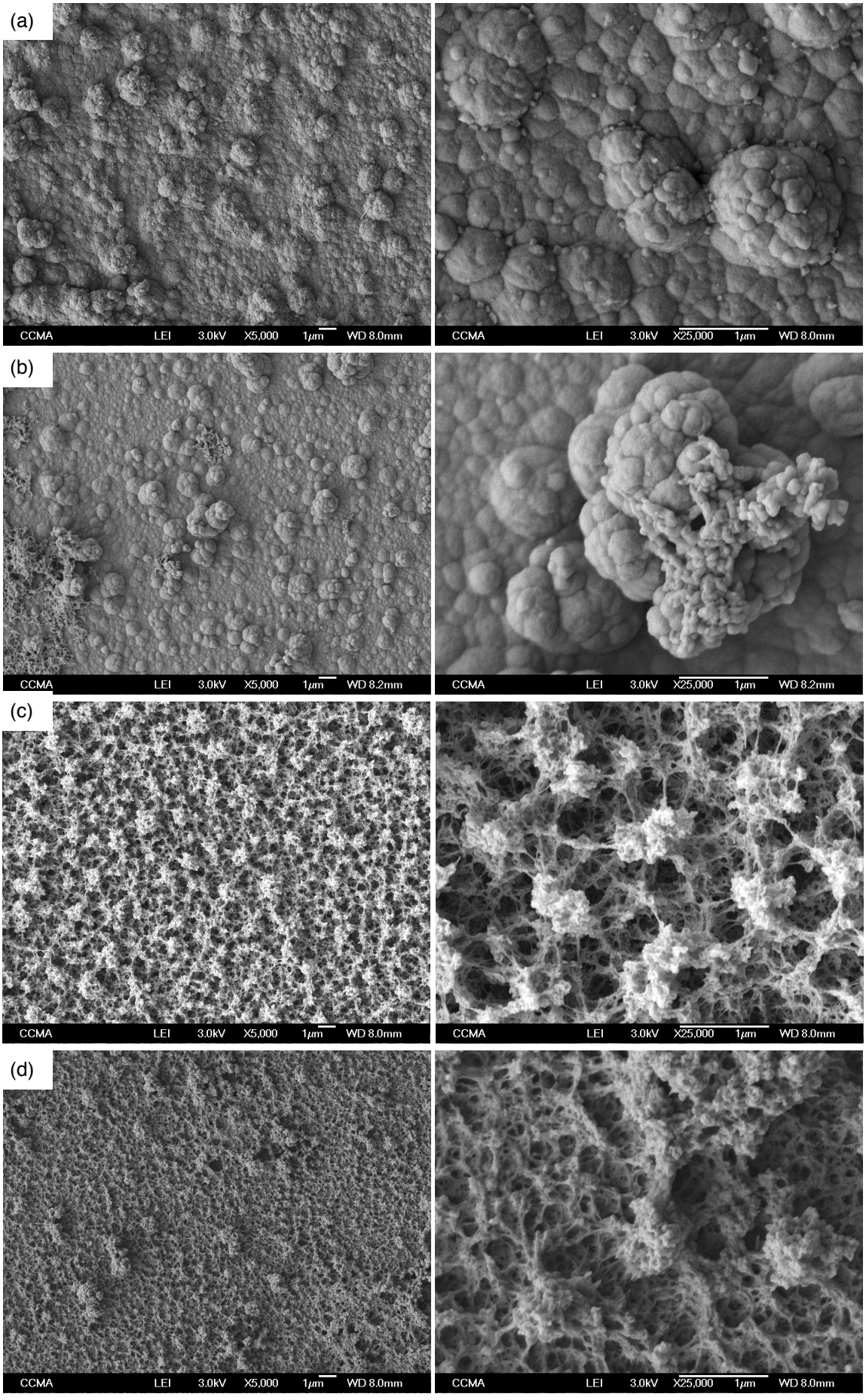
*Toutes les données électrochimiques sont en V vs SCE

Il est important d'avoir quasiment le même potentiel d'oxydation (la différence de potentiel ne doit pas être ≥ 0,05 V) pour provoquer l'oxydation et la polymérisation des monomères, des deux en même temps.

I.3.2. Morphologie de surface

La morphologie de surface est étudiée par microscopie électronique à balayage à l'aide du microscope JEOL 6700F. Les images MEB sont données en figure 2-12.

Les homopolymères PEDOT-F_8 et PEDOT-NH-F_8 sont composés de structures en forme de choux-fleurs tandis que les polymères PEDOT-N^+, PEDOT-Py^+, PEDOT-$imid^+$ et PEDOT-C10-N^+ présentent des structures fibreuses. PEDOT-$imid^+$ présente une micro et nanostructuration de surface et une grande porosité.


(a)
CCMA LEI 3.0kV X5,000 1μm WD 8.0mm
CCMA LEI 3.0kV X25,000 1μm WD 8.0mm
(b)
CCMA LEI 3.0kV X5,000 1μm WD 8.2mm
CCMA LEI 3.0kV X25,000 1μm WD 8.2mm
(c)
CCMA LEI 3.0kV X5,000 1μm WD 8.0mm
CCMA LEI 3.0kV X25,000 1μm WD 8.0mm
(d)
CCMA LEI 3.0kV X5,000 1μm WD 8.0mm
CCMA LEI 3.0kV X25,000 1μm WD 8.0mm

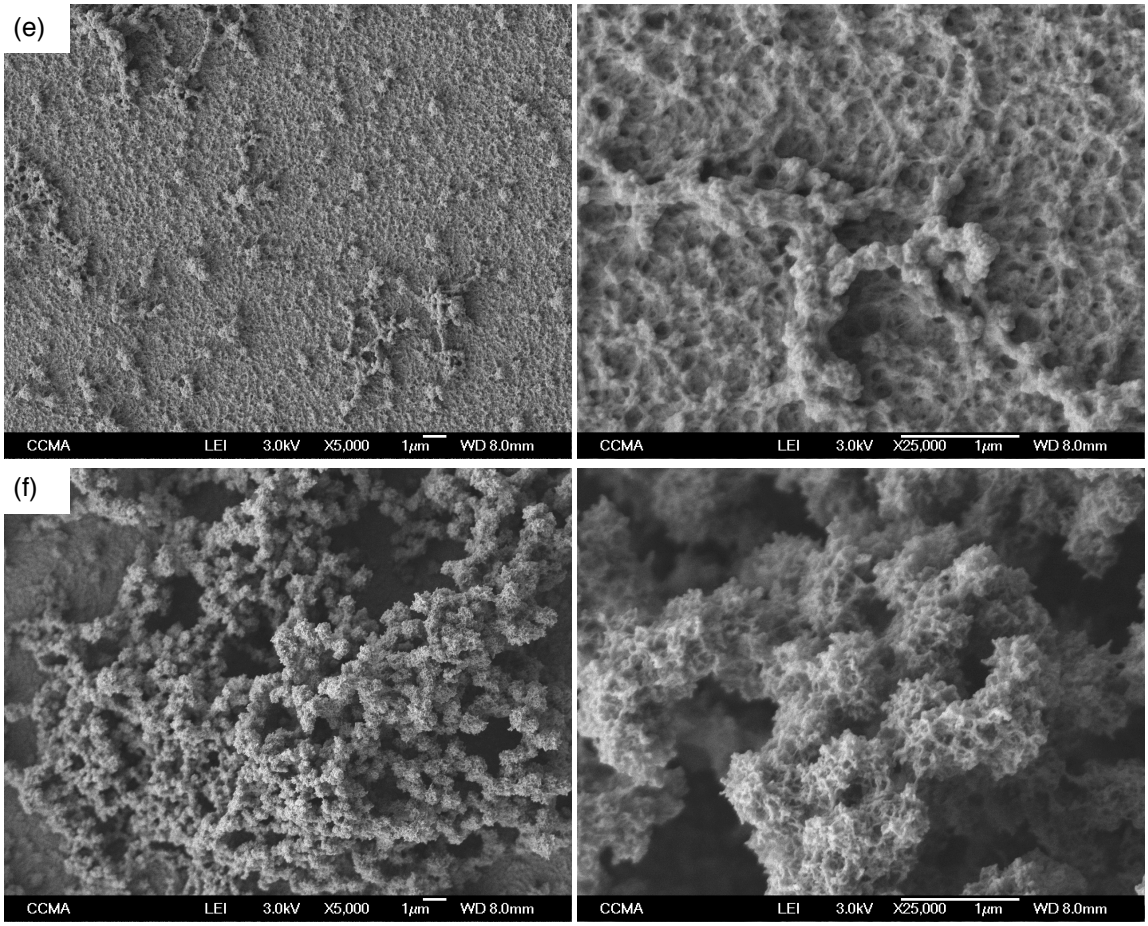


Fig. 2-12. Images MEB des polymères (a) PEDOT-F_8, (b) PEDOT-NH-F_8, (c) PEDOT-N^+, (d) PEDOT-Py^+, (e) PEDOT-C_{10}-N^+, (f) PEDOT-$imid^+$;
Grossissement : × 5 000 (gauche) et × 25 000 (droite) ; Qs = 100 mC.cm^{-2}.

La moyenne arithmétique (R_a) et quadratique (R_q) de la rugosité de surface sont donnés dans le tableau 2-11.

Tableau 2-11. Paramètres de rugosité (R_a et R_q) en fonction de chaque polymère PEDOT déposé (valeurs en nm)

	Polymère					
	PEDOT-F_8	**PEDOT-NH-F_8**	**PEDOT-N^+**	**PEDOT-Py^+**	**PEDOT-$imid^+$**	**PEDOT-C_{10}-N^+**
R_a	583 ± 5	165 ± 15	130 ± 10	140 ± 8	810 ± 10	149 ± 12
R_q	949 ± 15	300 ± 35	237 ± 30	230 ± 20	1409 ± 30	209 ± 25

Il a été observé que les surfaces PEDOT-N^+, PEDOT-Py^+ et PEDOT-C_{10}-N^+ possèdent des valeurs de rugosité de surface très similaire. PEDOT-F_8 est bien plus rugueux que PEDOT-NH-F_8 et les surfaces PEDOT-$imid^+$ sont celles qui possèdent la valeur de rugosité la plus élevée.

I.3.3. Mouillabilité de surface

La mouillabilité de surface est déterminée en mesurant les angles de contact apparent et dynamique à l'aide d'un goniomètre. Les mesures sont faites avec trois liquides sondes : l'eau (γ_L = 72,8 mN/m), le diiodométhane (γ_L = 50,0 mN/m) et l'hexadécane (γ_L = 27,6 mN/m). L'eau est utilisé comme liquide sonde pour l'hydrophobie de surface et l'hexadécane pour l'oléophobie de surface, le diiodométhane possède une tension de surface intermédiaire. Les angles de contact apparents (θ) sont obtenus avec la méthode de dépôt de la goutte (sessile drop) et les angles de contact dynamiques par la méthode d'inclinaison de la goutte (tilted-drop). Cette dernière méthode permet de déterminer les angles d'avancée et de

retrait et en conséquence de l'hystérèse (H) par inclinaison de la surface juste avant qu'une goutte, déposée sur la surface, glisse. L'angle d'inclinaison nécessaire est nommé angle de glisse (α).

Les angles de contact apparent (θ) en fonction du liquide sonde (eau, diiodométhane et hexadécane) et de la nature du polymère sont donnés sur le tableau 2-12.

Tableau 2-12. Angle de contact apparent de chaque polymère PEDOT déposé.

Polymère	θ_{eau} (°)	θ_{diiodo} (°)	$\theta_{Hexadécane}$ (°)
PEDOT-F_8	135,5	85,0	72,5
PEDOT-NH-F_8	115,1	92,7	59,2
PEDOT-N^+	< 10	< 10	< 10
PEDOT-Py^+	< 10	< 10	< 10
PEDOT-$imid^+$	< 10	< 10	< 10
PEDOT-C_{10}-N^+	38,1	< 10	< 10

Les polymères PEDOT-F_8 et PEDOT-NH-F_8 ont un comportement hydrophobe avec un angle θ_{eau} plus élevé pour PEDOT-F_8. Les polymères ammoniums donnent des propriétés hydrophiles pour PEDOT-C_{10}-N^+ et superhydrophiles dans les cas de PEDOT-N^+, PEDOT-Py^+ et PEDOT-$imid^+$ (θ_{eau} < 10°). On observe que les polymères ammoniums ont une forte affinité avec les huiles (diiodométhane et hexadécane) avec des angles de contact θ_{diiodo} et $\theta_{hexadécane}$ < 10 °.

Ici, EDOT-F_8 et EDOT-N^+ ont un potentiel d'oxydation très proche, de même pour EDOT-NH-F_8 et EDOT-Py^+. Ces monomères seront copolymérisés pour nos études.

II. EDOT-F_8 + EDOT-N^+

Ici, nous reportons la possibilité d'obtenir des propriétés superhydrophobes à mouillabilité réversible avec l'eau mais aussi à l'huile par copolymérisation électrochimique de deux monomères représentés en figure 2-13 et dérivés du 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). Alors que le monomère EDOT-F_8 est utilisé pour atteindre des propriétés superhydrophobes dû à la présence de la chaîne fluorée, le monomère EDOT-N^+ permet de changer la mouillabilité de l'eau et de l'huile par échange ionique grâce à la fonction ammonium dont la nature du contre-ion peut être modifiée. Nous reportons la caractérisation de la mouillabilité, de la morphologie et de la rugosité en fonction du pourcentage molaire de EDOT-N^+ après électrodéposition ainsi qu'après réduction électrochimique (pour supprimer les anions dopants) et l'échange ionique grâce aux fonctions ammoniums.

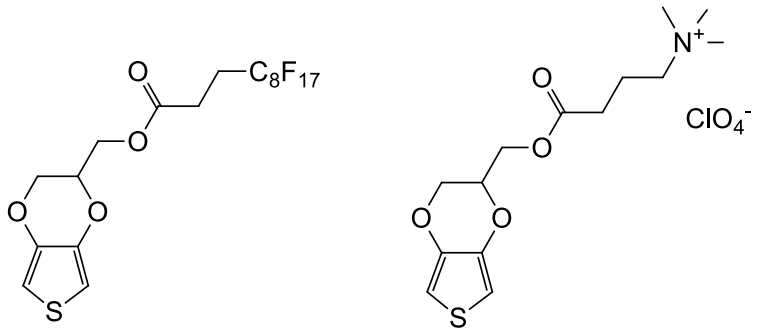


Fig. 2-13. Monomères utilisés pour cette étude

II.1. Matériel et méthode

Les expériences d'électrodéposition ont été réalisées avec un potentiostat Autolab de Metrohm (Annexe 2). Les dépositions sont réalisées à potentiel constant et une charge de dépôt (Qs) de 100 $mC.cm^{-2}$ (tableau 2-13). Cette charge de dépôt permet d'atteindre des propriétés superhydrophobes avec EDOT-F_8 seul.

Tableau 2-13. Valeurs des potentiels d'oxydation pour chaque polymère PEDOT déposé.

% EDOT-N^+	E^{ox} (V*)
0	1,45
25	1,49
32,5	1,47
50	1,45
62,5	1,46
75	1,48
100	1,49

*Toutes les données électrochimiques sont en V vs SCE

La morphologie de surface est étudiée par microscopie électronique à balayage et la mouillabilité de surface est déterminée en mesurant les angles de contact apparent et dynamique à l'aide d'un goniomètre.

II.2. Résultats et discussions

II.2.1. Morphologie de surface

Les images MEB sont données en figure 2-14. Les homopolymères PEDOT-F_8 et PEDOT-N^+ sont composés respectivement de structures en choux-fleurs et de structures fibreuses. Une morphologie de surface différente a été observée pour un % d'EDOT-N^+ entre 25 et 75%. L'incorporation de groupements ammoniums induit un changement dans la morphologie de surface de structures de choux-fleurs à des particules sphériques contenant des petites fibrilles minces sur leur surface, ce qui conduit à une rugosité multi-échelle.[32,33]

Cette modification de la morphologie de surface est probablement due à la variation de l'hydrophilie du polymère par la présence de groupements ammoniums et est assez similaire à la modification de la morphologie de la surface observée en diminuant la longueur de la chaîne fluorée.[31,34] En effet, il a été démontré que le facteur principal dans le changement de la morphologie de surface de polymères électrodéposés est la solubilité des oligomères formés dans les premiers instants de la polymérisation.[35] Ici, parce qu'un solvant très polaire est utilisé (acétonitrile), la solubilité des oligomères devrait augmenter avec le pourcentage d'EDOT-N^+.

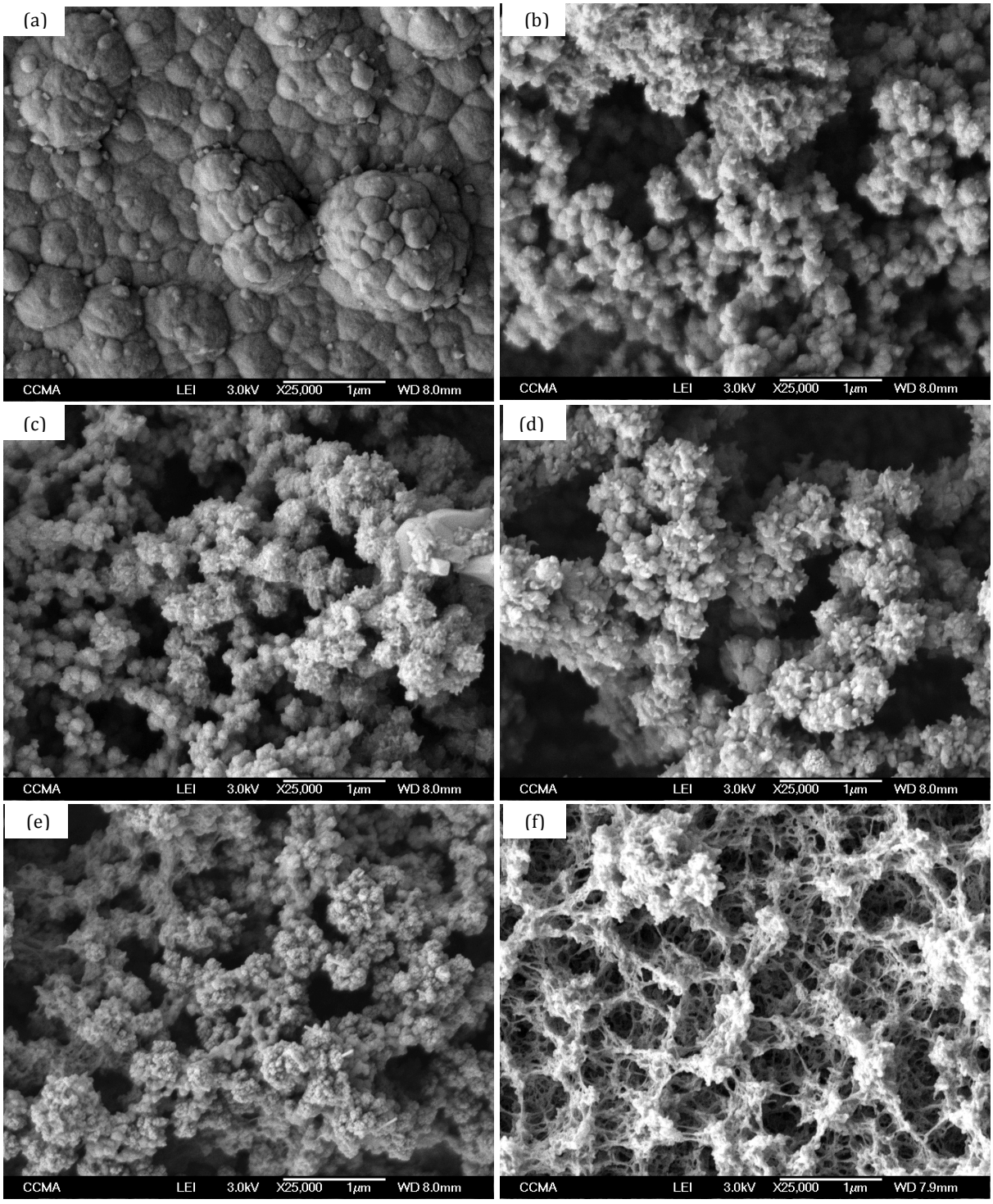


Fig. 2-14. Images MEB des copolymères en fonction du % d'EDOT-N^+ vs. EDOT-F_8 : (a) 0%, (b) 25%, (c) 37,5%, (d) 50%, (e) 75%, (f) 100% ; Grossissement : × 25 000 ; Qs = 100 mC.cm^{-2}.

La moyenne arithmétique (R_a) et quadratique (R_q) de la rugosité de surface sont donnés dans le tableau 2-14.

Tableau 2-14. Paramètres de rugosité (R_a et R_q) en fonction du % d'EDOT-N^+ vs. EDOT-F_8 (valeurs en nm).

	% EDOT-N^+						
	0	**25**	**37,5**	**50**	**62,5**	**75**	**100**
R_a	583 ± 5	1123 ± 40	209 ± 18	401 ± 25	129 ± 28	134 ± 23	130 ± 10
R_q	949 ± 15	1982 ± 100	488 ± 40	919 ± 70	359 ± 73	290 ± 61	237 ± 30

Il a été observé que les surfaces avec la rugosité de surface la plus élevée sont les copolymères 25% d'EDOT-N^+. Ensuite, l'introduction d'EDOT-N^+ dans PEDOT-F_8 ou inversement induit une diminution de la rugosité de surface jusqu'à atteindre une valeur minimale (Ra = 129 nm) de proportion d'EDOT-N^+ de 62,5 à 75%.

II.2.2. Mouillabilité de surface

L'angle de contact apparent (θ) en fonction du liquide sonde (eau, diiodométhane et hexadécane) et du % d'EDOT-N^+ est donnée à la figure 2-15. Alors que les homopolymères PEDOT-F_8 et PEDOT-N^+ étaient fortement hydrophobe et superhydrophile, respectivement, de manière surprenante des propriétés superhydrophobes ont été obtenues pour un % d'EDOT-N^+ entre 25 et 50%. Une augmentation de l'angle de contact à l'eau de 135,5° jusqu'à 152,3° pour un % d'EDOT-N^+ entre 25 et 50% a été mesurée par introduction de groupes hydrophiles.

Pour mieux comprendre cet effet, des polymères lisses ont été produits en utilisant un dépôt de charge Qs de 1 $mC.cm^{-2}$. Les angles de contact des polymères lisses sont donnés dans la figure 2-3. Ici, pour un % d'EDOT-N^+ entre 0 et environ 40 à 50%, θ^Y_{eau} sont > 90°, ce qui indique que les polymères sont intrinsèquement hydrophobes. En conséquence, l'homopolymère PEDOT-F_8 est saturé en fluor et l'introduction de fractions hydrophile EDOT-N^+ jusqu'à 50% n'a pas d'influence significative sur le caractère hydrophobe intrinsèque du polymère. Par conséquent, l'augmentation de θ_{eau} pour un % d'EDOT-N^+ entre 25 et 50% est due à la modification de la morphologie de surface mais aussi à la double échelle de structuration micro/nano. A partir d'un % d'EDOT-N^+ de 50%, la diminution de θ_{eau} est surtout due à la diminution de l'hydrophobie du polymère et le passage d'intrinsèquement hydrophobe (θ^Y_{eau} > 90°) à intrinsèquement hydrophile (θ^Y_{eau} < 90°), tel que décrit par l'équation de Wenzel.[36] En outre, une augmentation a été également observée avec le diiodométhane et l'hexadécane. Les angles de contact dynamiques à l'eau sont rassemblés dans le tableau 2-15. La mesure a montré la très forte adhérence entre une goutte d'eau et l'homopolymère PEDOT-F_8, mais l'adhérence est fortement réduite dans le cas des copolymères avec un % d'EDOT-N^+ entre 25 et 50%. Cette différence d'adhérence peut être expliquée par les équations de Wenzel ($\cos\theta = r\cos\theta^Y$ avec r le paramètre de rugosité et θ^Y l'angle de Young) et Cassie-Baxter ($\cos\theta = \Phi_s \cos\theta^Y + \Phi_s - 1$ avec Φ_s la fraction solide et $(1 - \Phi_s)$ la fraction de l'air). En effet, lorsque la goutte dans l'état de Wenzel indique qu'elle mouille complètement la surface, mais dans l'état de Cassie-Baxter,[37] elle est suspendue au-dessus des aspérités et de l'air présent entre la goutte et la surface, ce qui réduit fortement l'hystérésis et l'angle de glisse. L'augmentation des angles de

contact peut être aisément expliquée par la modification de la morphologie de surface.

Tableau 2-15. Angle de contact apparent et dynamique à l'eau en fonction du % d'EDOT-N^+.

% EDOT-N^+	θ_{eau}	α	H
0	135.5	Comportement collant	
25	152.0	1.0	0.9
37.5	152.3	2.7	2.1
50	150.4	2.1	2.7
62.5	122.4	25.2	25.7
75	114.1	Comportement collant	
100	2.0	Comportement collant	

Ici, la morphologie de la surface avec une rugosité multi-échelle des copolymères induite de meilleures propriétés hydrophobes et une plus faible adhérence en comparaison avec les structures en choux-fleurs de PEDOT-F_8.

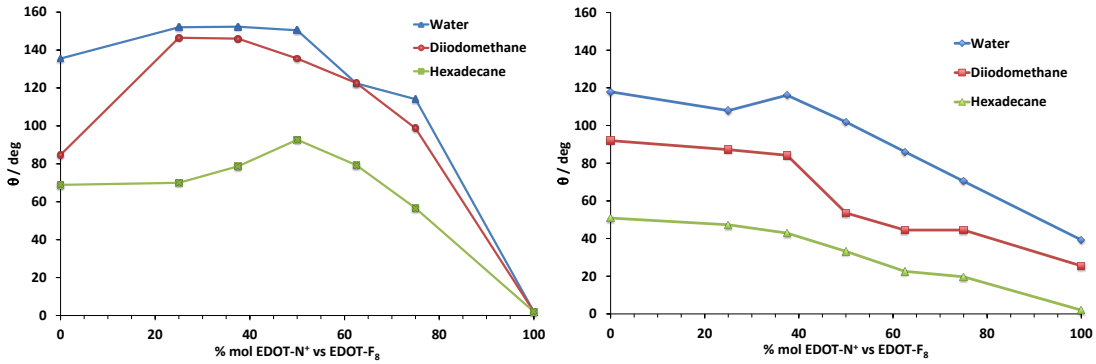


Fig. 2-15. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition en fonction du % d'EDOT-N^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}).

L'obtention de ces angles de contact θ^Y avec trois liquides sondes a également permis le calcul de l'énergie libre de surface (γ_{SV}) et ses composantes dispersive (γ^D_{SV}) et polaire (γ^P_{SV}) en utilisant les équations Owens-Wendt. Les données sont présentées dans le tableau 2-16. Ces données montrent des augmentations prévues de γ_{SV} avec le % d'EDOT-N^+. En outre, γ^P_{SV} est extrêmement faible pour l'homopolymère PEDOT-F_8 et augmente avec le % d'EDOT-N^+. Pour l'homopolymère PEDOT-N^+, γ^P_{SV} est égale à γ^D_{SV}.

Tableau 2-16. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après électrodéposition.

% EDOT-N^+	0	25	37,5	50	62,5	75	100
θ^Y_{eau}	117,9	107,9	116,1	101,9	86,1	70,4	39,3
θ^Y_{diiodo}	92,0	87,2	84,2	53,6	44,5	44,5	25,5
$\theta^Y_{hexadécane}$	50,9	47,3	42,9	33,2	22,6	19,7	2,0
γ_{SV}	15,38	17,15	18,51	27,63	33,04	39,34	60,08
γ^D_{SV}	15,37	16,44	18,51	27,16	29,25	28,00	29,97
γ^P_{SV}	0,01	0,71	0,00	0,46	3,79	11,34	30,11

Par électrodéposition à potentiel constant, les polymères ont été obtenus à l'état dopé. Les polymères contiennent des charges positives (environ 1 pour 3-4 unités EDOT) qui ont été stabilisées par des anions de l'électrolyte (ici, ClO_4^-). Les polymères ont ensuite été réduits pour former des polymères dédopés, à basse tension. Pour bien séparer l'effet de l'échange d'anions de celui de la tension, les polymères ont d'abord été réduits à un potentiel constant de -1 V par rapport à SCE pour obtenir des polymères neutres. Les angles de contact apparent après réduction sont donnés dans la figure 2-16. Des changements significatifs dans les angles de contact ont été observés en particulier avec l'hexadécane. Le dédopage augmente l'angle de contact à hexadécane pour le copolymère avec un % d'EDOT-N^+ < 50% et une diminution de l'angle de contact à l'hexadécane pour le copolymère avec un % d'EDOT-N^+ > 50%. Ici, la mesure des angles de contact des polymères lisses après

la réduction a montré une légère augmentation de l'hydrophobie et de l'oléophobie, qui a amplifié les effets de la structuration de surface.

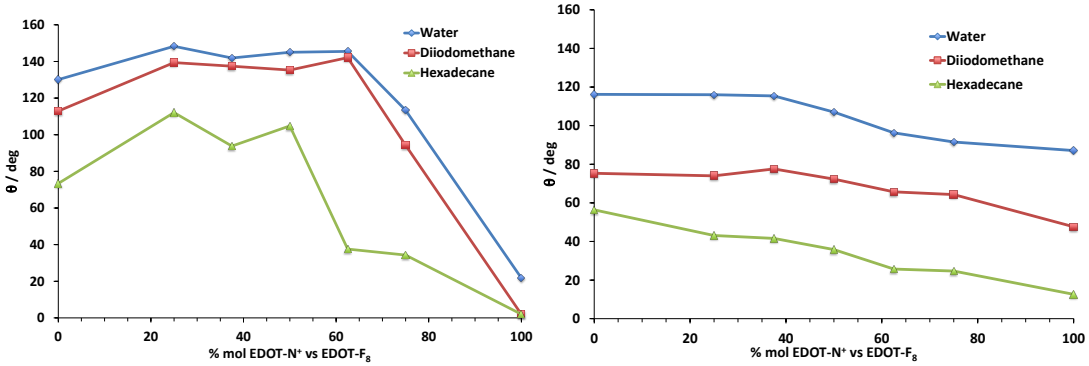


Fig. 2-16. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et héxadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique en fonction du % d'EDOT-N^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}).

Tableau 2-17. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après réduction par voltage.

% EDOT-N^+	0	25	37,5	50	62,5	75	100
θ^Y_{eau}	116,2	116,0	115,4	107,0	96,3	91,5	87,1
θ^Y_{diiodo}	75,3	74,0	77,6	72,3	65,7	64,3	47,6
$\theta^Y_{hexadécane}$	56,4	43,1	41,6	35,8	25,7	24,7	12,6
γ_{SV}	18,51	21,26	20,45	22,40	26,05	27,38	32,83
γ^D_{SV}	18,51	21,24	20,45	22,13	24,34	24,40	29,48
γ^P_{SV}	0,00	0,02	0,00	0,28	1,70	2,98	3,35

Ensuite, les contre-ions perchlorate (ClO_4^-) des fonctions ammoniums ont été remplacés par des ions tétrafluoroborate (BF_4^-), bis(trifluorométhane)sulfonamide (Tf_2N^-) ou perfluorooctanesulfonate ($C_8F_{17}SO_3^-$), par un procédé de simple immersion. Ici, des anions extrêmement stables ont été utilisés pour l'échange. En outre, $C_8F_{17}SO_3^-$ et Tf_2N^- ont été choisis parce qu'ils ont été utilisés dans la littérature pour augmenter l'hydrophobie de surface.[38] En utilisant des ions $C_8F_{17}SO_3^-$, une forte augmentation des angles de contact à l'eau et au diiodométhane a été observée uniquement pour l'homopolymère PEDOT-N^+, tandis qu'une forte diminution de l'angle de contact à l'hexadécane a été mesurée quel que soit le % d'EDOT-N^+ (fig. 2-17). En utilisant les ions Tf_2N^-, la diminution de l'angle de contact à l'hexadécane est fortement dépendante du % d'EDOT-N^+. Ici, les propriétés oléophobes les plus élevés ont été obtenues avec des anions inorganiques BF_4^- et ClO_4^- pour les surfaces structurées.

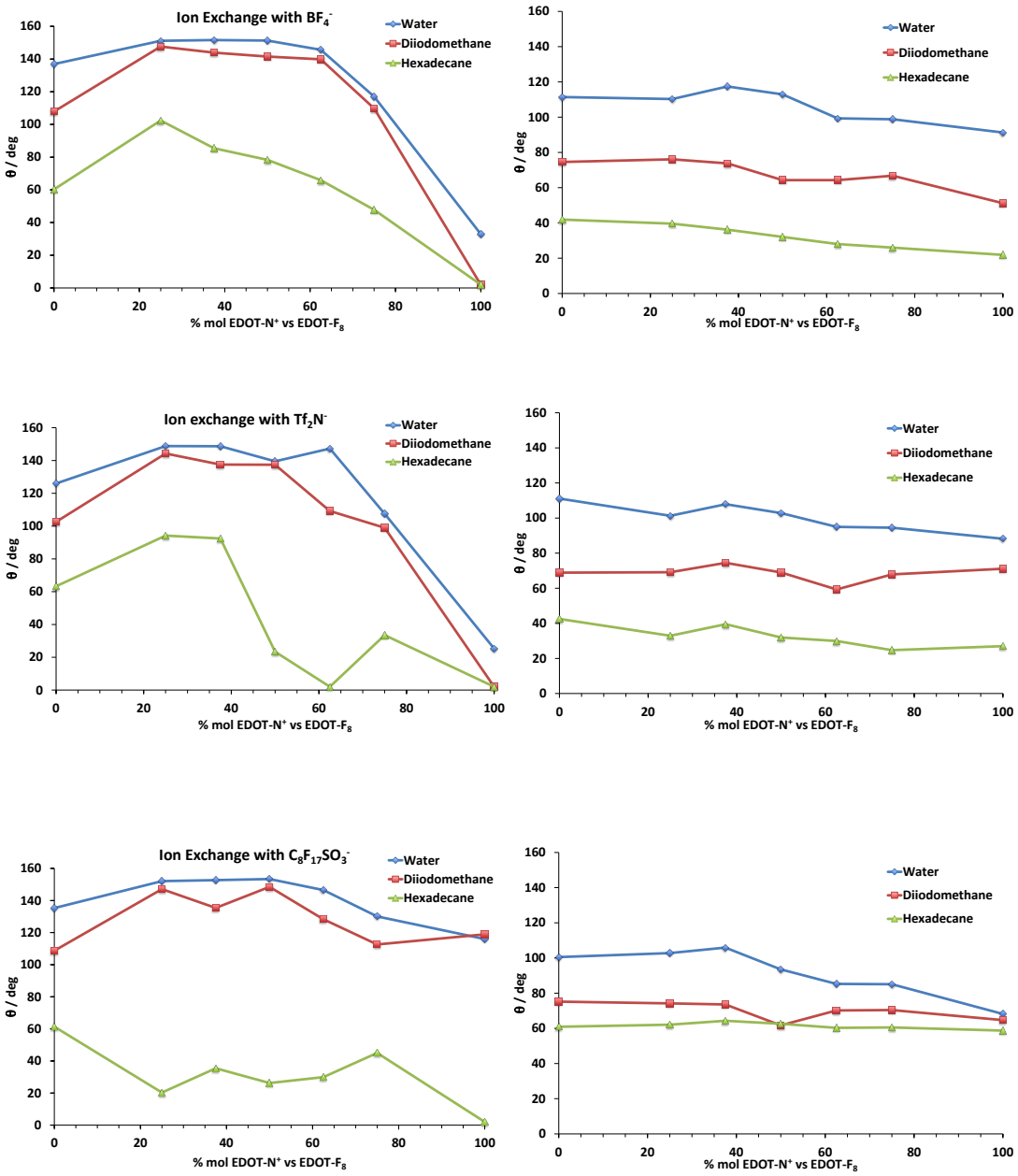


Fig. 2-17. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et héxadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique et d'un échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par Tf_2N^-, BF_4^- ou $C_8F_{17}SO_3^-$ en fonction du % d'EDOT-N^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}).

Tableau 2-18. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par Tf_2N^-.

% EDOT-N^+	0	25	37,5	50	62,5	75	100
θ^Y_{eau}	111,1	101,3	107,9	102,8	95,0	94,5	88,2
θ^Y_{diiodo}	68,9	69,1	74,5	69,0	59,3	67,9	71,1
$\theta^Y_{hexadécane}$	42,5	32,9	39,5	31,9	29,9	24,7	27
γ_{SV}	22,39	23,86	21,31	23,89	27,33	25,92	26,64
γ^D_{SV}	22,35	22,94	21,03	23,23	25,46	23,67	21,96
γ^P_{SV}	0,04	0,93	0,28	0,66	1,87	2,25	4,68

Tableau 2-19. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par BF_4^-.

% EDOT-N^+	0	25	37,5	50	62,5	75	100
θ^Y_{eau}	111,4	110,3	117,4	112,9	99,3	98,8	91,3
θ^Y_{diiodo}	74,6	76,1	73,8	64,3	64,3	66,8	51,2
$\theta^Y_{hexadécane}$	41,9	39,6	36,2	32,1	28,0	26,0	21,9
γ_{SV}	20,97	20,89	22,63	25,45	25,79	25,42	30,56
γ^D_{SV}	20,91	20,77	22,51	25,42	24,74	24,23	28,20
γ^P_{SV}	0,06	0,11	0,12	0,03	1,05	1,19	2,36

Tableau 2-20. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$.

% EDOT-N^+	0	25	37,5	50	62,5	75	100
θ^Y_{eau}	100,5	102,8	105,9	93,5	85,3	85,1	68,2
θ^Y_{diiodo}	75,2	74,2	73,6	61,7	70,2	70,4	64,7
$\theta^Y_{hexadécane}$	60,9	62,1	64,3	62,6	60,3	60,5	58,7
γ_{SV}	18,84	18,44	17,78	22,89	24,85	24,90	35,55
γ^D_{SV}	16,50	16,69	16,64	18,89	16,65	16,55	16,96
γ^P_{SV}	2,34	1,75	1,14	4,00	8,20	8,34	18,58

Afin de mieux visualiser l'effet des structures de surface (partie physique) ainsi que les propriétés intrinsèques de répulsion de liquide (partie chimique) sur l'angle de contact apparent, nous avons calculé ces deux parties après chaque traitement. La partie chimique correspond à l'angle θ^Y et la partie physique à la différence entre l'angle mesuré θ et θ^Y ($\theta - \theta^Y$). La figure 2.18 montre ces effets pour l'eau et la figure 2-19 pour le diiodométhane. Dans le cas de l'eau, pour PEDOT-N^+, l'effet des structures de surface est négatif après électrodéposition et réduction, et devient positif après échange d'ions.

Tableau 2-21. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après électrodéposition.

% EDOT-N^+	θ_{eau} (100 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	135,5	117,9	17,6
25	152,0	107,9	44,1
37,5	152,3	116,1	36,2
50	150,4	101,9	48,5
62,5	122,4	86,1	36,3
75	114,1	70,4	43,7
100	2,0	39,3	-37,3

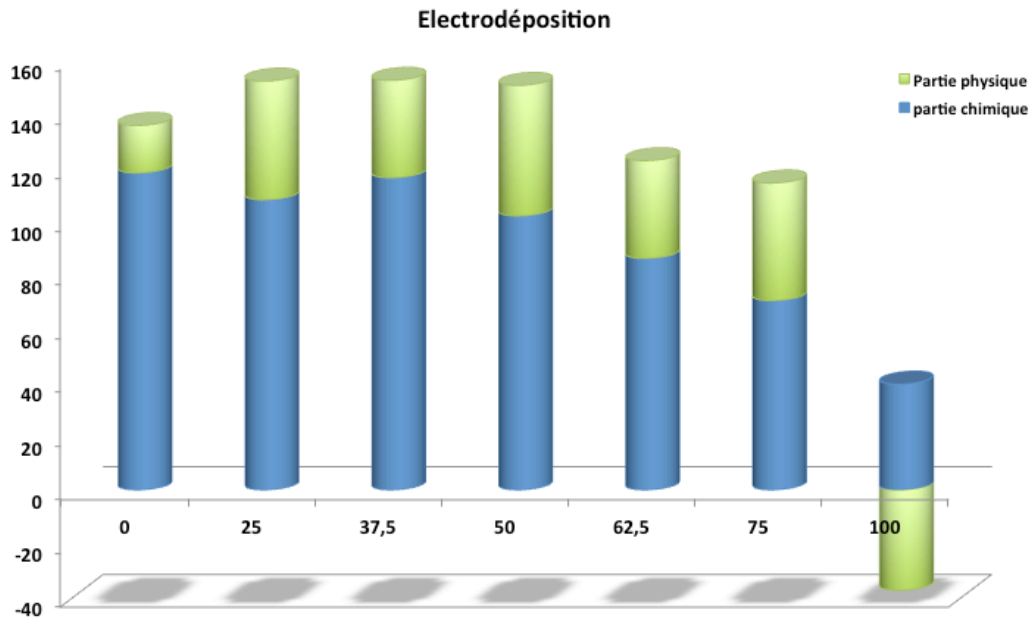


Tableau 2-22. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après réduction par voltage.

% EDOT-N^+	θ_{eau} (100 $mC.cm^{-2}$)	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	130,1	116,2	13,9
25	148,3	116,0	32,3
37,5	141,9	115,4	26,5
50	145,0	107,0	38,0
62,5	145,5	96,3	49,2
75	113,4	91,5	21,9
100	21,8	87,1	-65,3

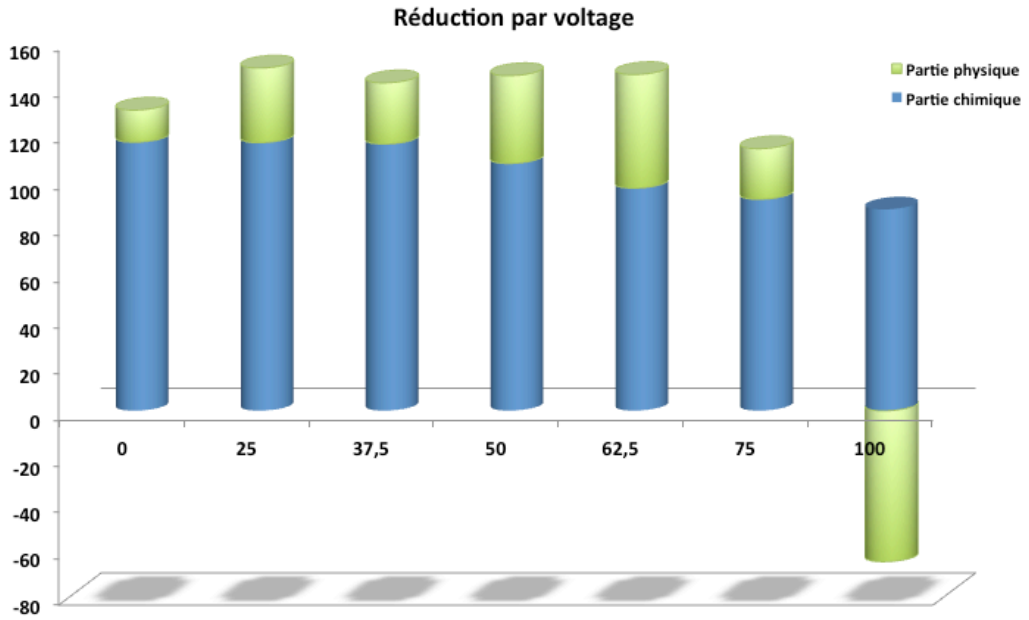


Tableau 2-23. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$.

% EDOT-N^+	θ_{eau} (100 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	135,3	100,5	34,8
25	152,1	102,8	49,3
37,5	152,7	105,9	46,8
50	153,4	93,5	59,9
62,5	146,5	85,3	61,2
75	130,1	85,1	45,0
100	116,0	68,2	47,8

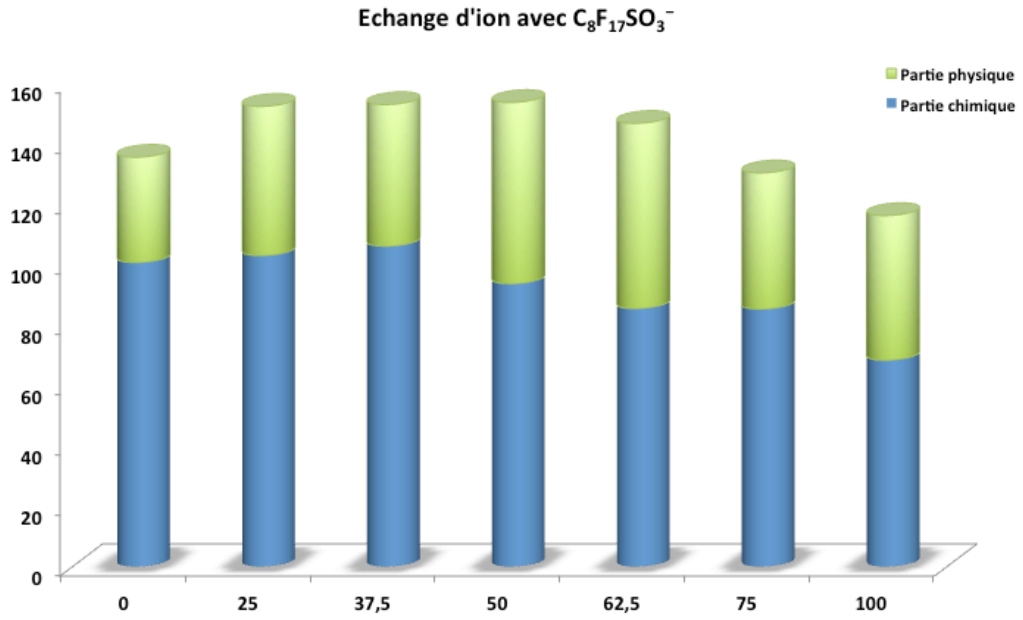


Fig. 2-18. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après chaque traitement.

Dans le cas du diiodométhane, pour PEDOT-F_8 et PEDOT-N^+, l'effet des structures de surface est négatif après électrodéposition. Elle devient positive après réduction et échange d'ions pour PEDOT-F_8 et positive après échange d'ions pour PEDOT-N^+.

Tableau 2-24. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après électrodéposition.

% EDOT-N^+	θ_{diiodo} (100 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	84,7	92,0	-7,3
25	146,5	87,2	59,3
37,5	146,0	84,2	61,8
50	135,5	53,6	81,9
62,5	122,6	44,5	78,1
75	98,7	44,5	54,2
100	2,0	25,5	-23,5

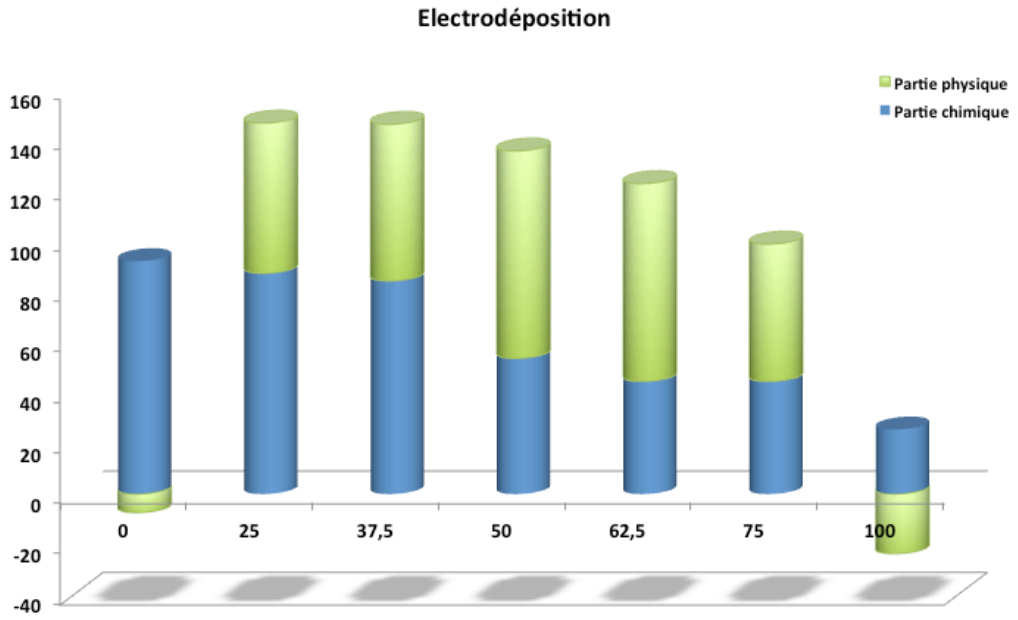


Tableau 2-25. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après réduction par voltage.

% EDOT-N^+	θ_{diiodo} (100 $mC.cm^{-2}$)	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	112,9	75,3	37,6
25	139,4	74,0	65,9
37,5	137,4	77,6	59,8
50	135,3	72,3	63,0
62,5	142,1	65,7	76,4
75	94,3	64,3	30,0
100	2,0	47,6	-45,6

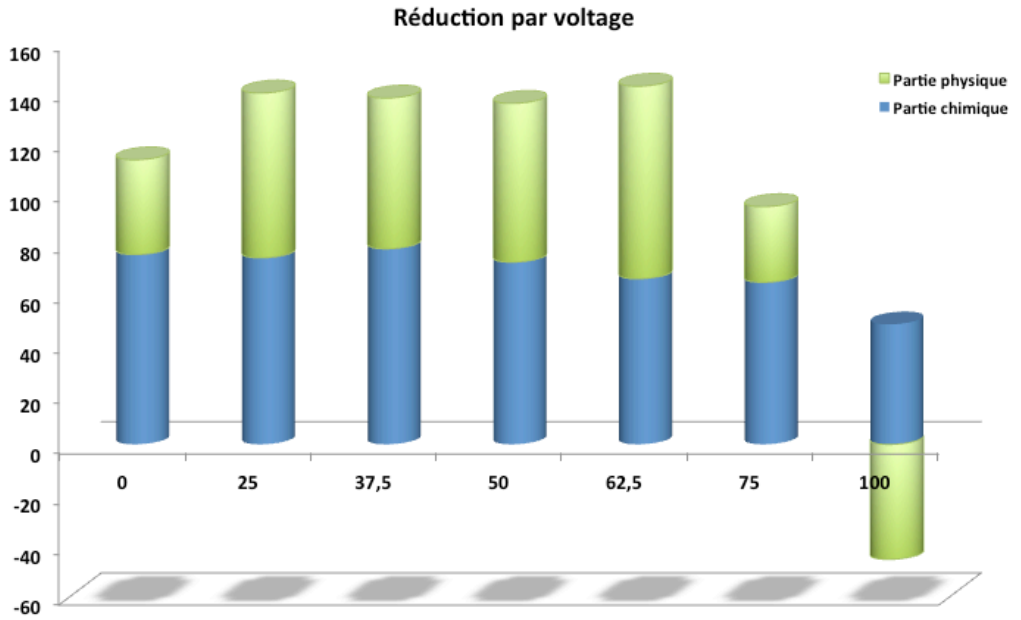


Tableau 2-26. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$.

% EDOT-N^+	θ_{diiodo} (100 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	108,7	75,2	33,5
25	147,1	74,2	72,9
37,5	135,4	73,6	61,8
50	148,5	61,7	86,8
62,5	128,3	70,2	58,1
75	112,6	70,4	42,2
100	118,9	64,7	54,2

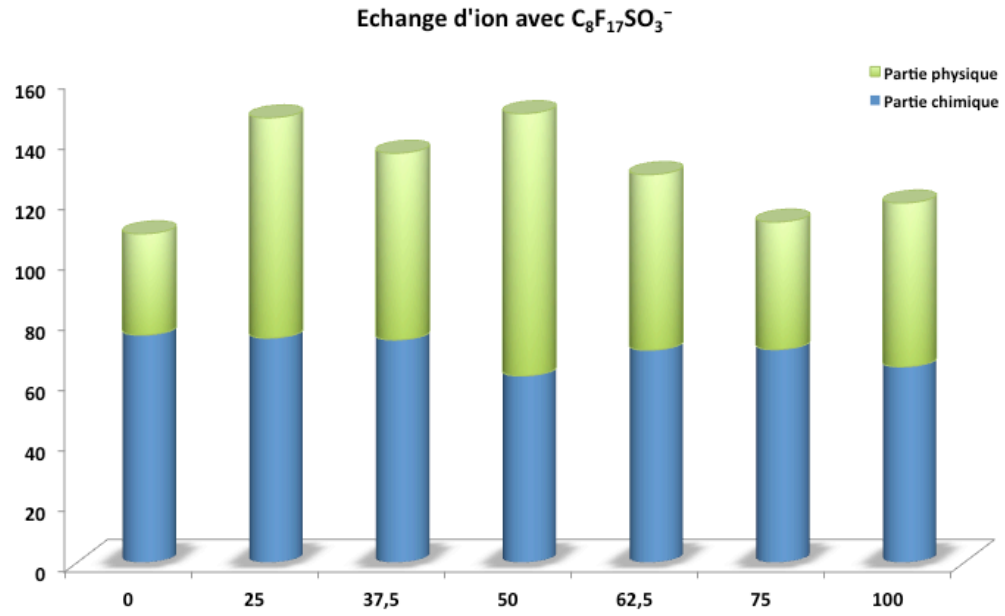


Fig. 2-19. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après chaque traitement.

II.3. Conclusion de l'étude

Ici, nous avons montré la possibilité de produire des polymères superhydrophobes réversibles pour des liquides sondes, eau et huile, par électrocodéposition simultanée de deux monomères : un monomère fluoré (EDOT-F_8) pour atteindre les propriétés superhydrophobes et un monomère contenant une fonction ammonium (EDOT-N^+) permettant de modifier la mouillabilité de la surface par échange d'ions. L'étude de l'évolution de la mouillabilité de surface a également été réalisée par dédopage en utilisant une tension différente. Nous avons montré la possibilité d'obtenir des propriétés superhydrophobes par introduction du monomère hydrophile EDOT-N^+, en raison d'un changement dans la morphologie de surface et l'obtention d'une rugosité multi-échelle. Par dédopage et échange d'ions (ClO_4^- par BF_4^-, Tf_2N^- ou $C_8F_{17}SO_3^-$), les propriétés oléophobes des copolymères ont été particulièrement affectées. Ici, les propriétés oléophobes les plus élevées ont été obtenues avec les ions inorganiques (ClO_4^- et BF_4^-).

III. EDOT-NH-F_8 + EDOT-Py^+

Ici, nous rapportons la possibilité d'obtenir des polymères sensibles par la tension et l'échange d'ions, en introduisant des groupements pyridiniums. Les films ont été obtenus en utilisant les monomères par electrocodéposition représentés sur la figure 2-20. Ici, le monomère EDOT-NH-F_8 a été sélectionné pour augmenter le caractère oléophobe dû à la présence du connecteur amide.[39] Nous avons étudié les propriétés hydrophobes ainsi que des propriétés oléophobes (en utilisant le diiodométhane et l'hexadécane) après électrodéposition, la réduction du polymère en changeant la tension et d'échange d'ions par divers contre-ions. Nous montrons pour la première fois que les propriétés de surface peuvent être modifiées de superhydrophobe à hydrophile tandis que les propriétés oléophobes restent inchangées menant à des matériaux ayant à la fois des propriétés oléophobes (avec le diiodométhane) et des propriétés hydrophiles.

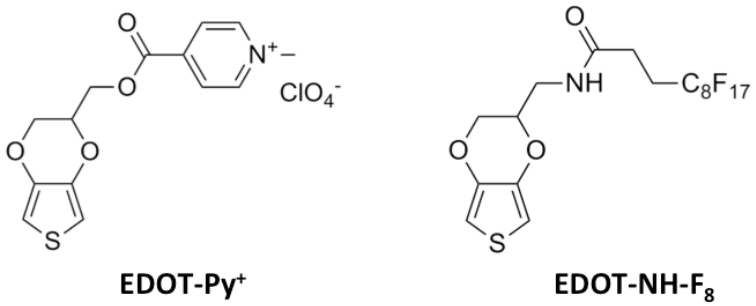


Fig. 2-20. Monomères utilisés pour cette étude.

III.1. Matériel et méthodes

Les monomères EDOT-Py^+ et EDOT-NH-F_8 ont été déposés en utilisant le même protocole décrit précédemment. Pour déterminer le potentiel d'oxydation nécessaire à la déposition (les deux monomères ont tout à fait le même potentiel d'oxydation), nous avons effectué une expérience de voltamétrie cyclique. Ici, pour l'électro-copolymérisation, il est important d'avoir le même potentiel d'oxydation pour provoquer l'oxydation et la polymérisation des monomères, des deux en même temps. Pour nos deux monomères, le potentiel d'oxydation est pratiquement le même parce que les substituants sont suffisamment loin de l'hétérocycle EDOT (tableau 2-27). Des exemples de voltamogrammes cycliques sont donnés dans la figure 2-21.

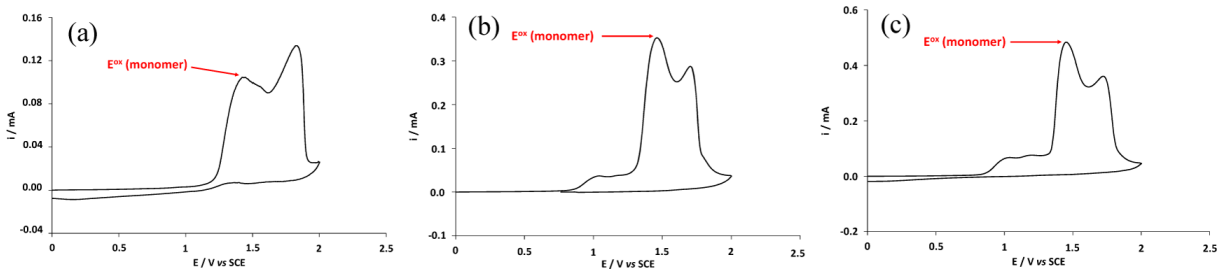


Fig. 2-21. Voltamétrie cyclique (1 scan) en fonction du % d'EDOT-Py^+ vs EDOT-NH-F_8 : (a) 0, (b) 50 et (c) 100%.

Tableau 2-27. Valeurs des potentiels d'oxydation pour chaque polymère PEDOT déposé.

% EDOT-Py^+	E^{ox} (V*)
0	1,42
25	1,43
32,5	1,43
50	1,43
62,5	1,43
75	1,42
100	1,43

*Toutes les données électrochimiques sont en V vs SCE

Le potentiel d'oxydation a été pris un peu avant le maximum du pic. Ensuite, les dépôts ont été effectués à potentiel constant et en utilisant une charge de dépôt (Qs) de 100 $mC.cm^{-2}$, déterminée comme étant la meilleure valeur. Les polymères sont obtenus à l'état dopé. On a fait varier la concentration molaire de EDOT-Py^+ par rapport à EDOT-NH-F_8 de 0 à 100%.

La stabilité des films a également été étudiée par voltammogramme cyclique. Par exemple, la figure 2-22 montre deux exemples de voltamogramme cyclique (10 balayages à 20 $mV.s^{-1}$) du copolymère à 50% d'EDOT-Py^+ vs EDOT-NH-F_8 après électrodéposition et d'échange d'ions avec Tf_2N^-.

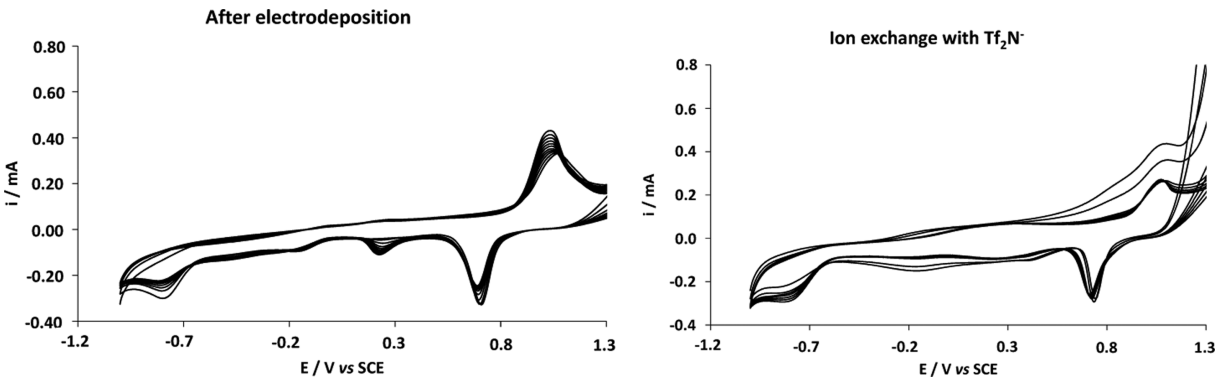


Fig. 2-22. Voltammogramme cyclique (10 balayages à 20 mV s-1) pour le copolymère de 50% d'EDOT-Py^+ vs. EDOT-NH-F_8 après électrodéposition (en solution aqueuse à 0,1 M $NaClO_4$) et l'échange d'ions avec Tf_2N- (dans 0,1 M $LiTf_2N$ solution aqueuse).

Ici, nous avons observé une stabilité plus élevée après électrodéposition qu'après échange d'ions avec Tf_2N^-, qui est due à une perte d'une petite fraction de polymère après chaque balayage. Cependant, il est prévu que la stabilité doit augmenter avec la diminution d'EDOT-Py^+ parce que le solvant est fortement polaire (eau).[35]

Après le dépôt à potentiel constant, les polymères étaient dans leur état dopé (oxydé), ce qui signifie qu'ils contiennent des charges positives et contre-ions de l'électrolyte (ici ClO_4^-) pour les stabiliser. Parce que les polymères contiennent des anions perchlorate dans leur état dopé, il était d'abord nécessaire de réduire le polymère (commutation par la tension) avant d'étudier les échanges d'anions grâce aux groupements pyridinium. Par conséquent, les polymères ont été réduits à un potentiel constant de -1 V par rapport à SCE et pendant 30 min dans une solution aqueuse de perchlorate de sodium ($NaClO_4$). Ensuite, les échanges d'anions ont été réalisés par immersion du substrat dans une solution à 0,1 mol dans de l'eau Milli-Q pour changer les anions ClO_4^- avec BF_4^-, Tf_2N^-, et 0,1 mol de solution dans MeOH pour $C_8F_{17}SO_3^-$.

III.2. Résultats et discussions

III.2.1. Morphologie de surface

Les images MEB en fonction du pourcentage molaire (% mol) de chaque monomère est donnée à la figure 2-23. Le film de l'homopolymère PEDOT-NH-F_8 (figure 2-23 (a)) est composé spécialement de grandes structures en choux-fleurs et contiennent également quelques petites particules. A l'inverse, l'homopolymère PEDOT-Py^+ (figure 2-23 (d)) est composé de petites nanofibres formant un structure poreuse. En faisant varier la proportion de EDOT-Py^+ par rapport à EDOT-NH-F_8, un changement de structure a été observé de choux-fleurs à des structures poreuses comme dans le cas précédent. Par exemple, le copolymère à 25% de EDOT-Py^+ (figure 2-23 (b)) contenant particulièrement des petites nanoparticules avec l'apparition de porosité a été observée à partir de 37,5% de EDOT-Py^+.

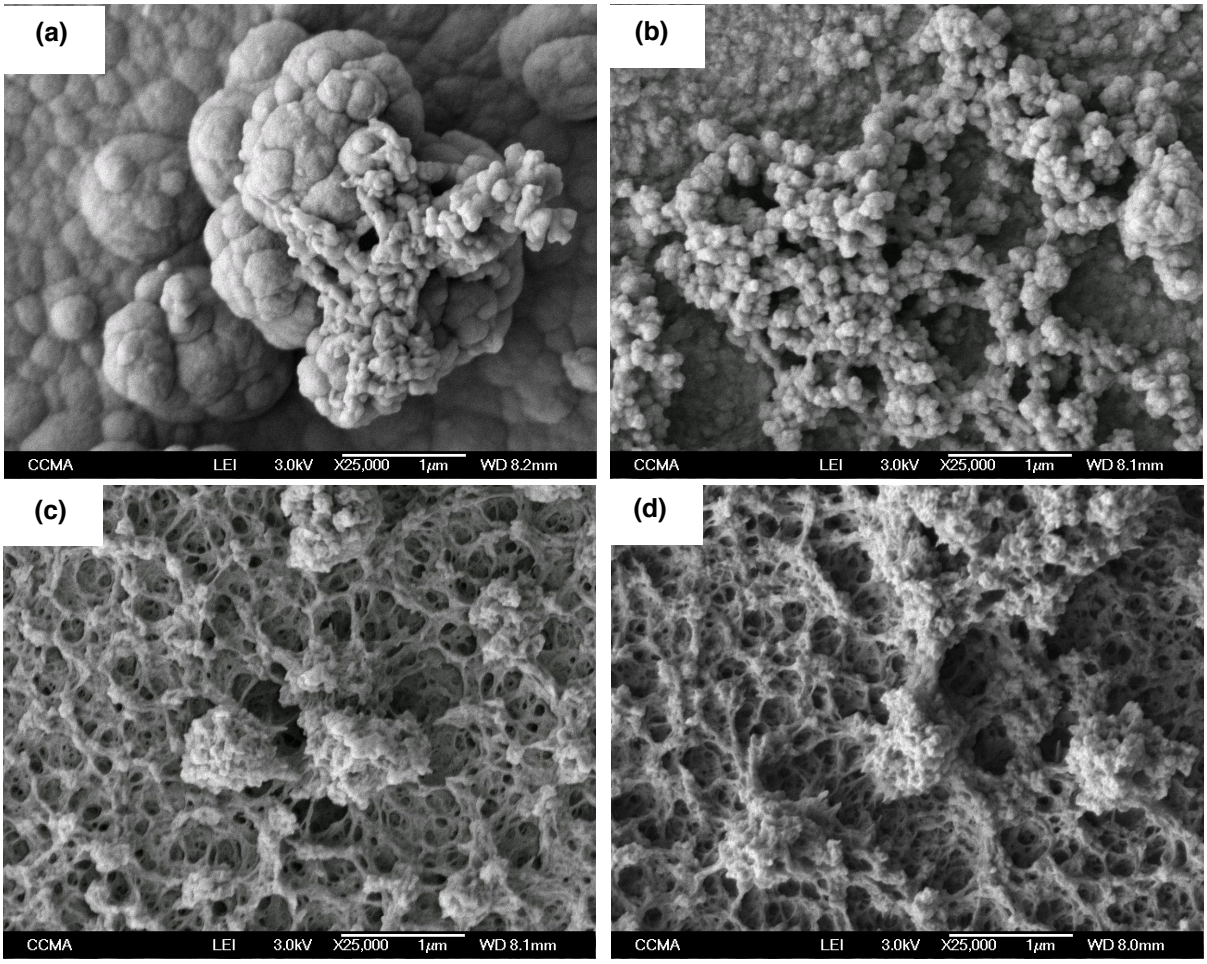


Fig. 2-23. Images MEB des copolymères en fonction du % d'EDOT-Py^+ vs. EDOT-NH-F_8 : (a) 0%, (b) 25%, (c) 75%, (d) 100% ;
Grossissement : × 25 000

La moyenne arithmétique (R_a) et quadratique (R_q) de la rugosité de surface sont donnés dans le tableau 2-28.

Tableau 2-28. Paramètres de rugosité (R_a et R_q) en fonction du % d'EDOT-Py^+ vs. EDOT-NH-F_8 (valeurs en nm)

	% EDOT-Py^+						
	0	**25**	**37,5**	**50**	**62,5**	**75**	**100**
R_a	165 ± 15	90 ± 18	65 ± 12	45 ± 13	45 ± 11	55 ± 8	140 ± 8
R_q	300 ± 35	160 ± 31	130 ± 24	90 ± 21	90 ± 23	110 ± 25	230 ± 20

Il a été observé que les surfaces avec la rugosité de surface la plus élevée sont les homopolymères PEDOT-NH-F_8 et PEDOT-Py^+. Ensuite, l'introduction d'EDOT-Py^+ dans PEDOT-NH-F_8 ou inversement induit une diminution de la rugosité de surface jusqu'à atteindre une valeur minimale (Ra = 45 nm) de proportion d'EDOT-Py^+ de 50 à 62,5%.

III.2.2. Mouillabilité de surface

L'influence du % d'EDOT-Py^+ sur l'angle de contact apparent (θ) à l'eau, au diiodométhane et à l'hexadécane est représentée sur la figure 2-24. De façon surprenante, les plus hauts angles de contact θ ne sont pas obtenus avec l'homopolymère PEDOT-NH-F_8 mais avec l'introduction de 25% de EDOT-Py^+ (une molécule très hydrophile et oléophile comme le montre la figure 2-20 (gauche) pour 100% de EDOT-Py^+) induit une augmentation de θ pour chaque liquide sonde. En outre, les surfaces superhydrophobes à faible hystérésis (H) et l'angle de glisse (α) ont été obtenues uniquement pour cette proportion. En effet, pour 25% d'EDOT-Py^+, θ_{eau} = 155,1° ; H = 1,9° et α = 1,8°. Par conséquent, les propriétés

superhydrophobes les plus élevées n'ont pas été obtenues avec les surfaces les plus rugueuses.

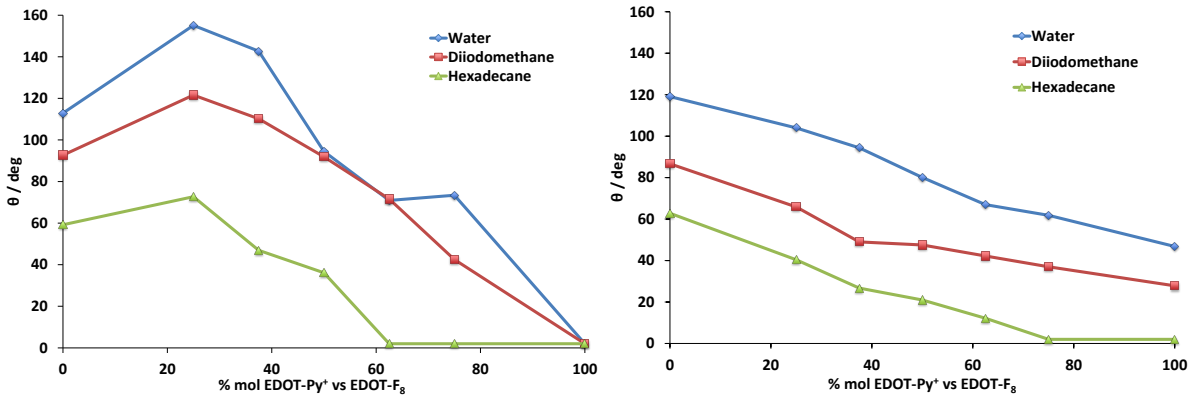


Fig. 2-24. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition en fonction du % d'EDOT-Py$^+$ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}).

Cet effet peut être expliqué avec les équations de Wenzel ($\cos\theta = r\cos\theta^Y$ avec r le paramètre de rugosité et θ^Y l'angle de Young) et Cassie-Baxter ($\cos\theta = \Phi_s \cos\theta^Y + \Phi_s - 1$ avec Φ_s la fraction solide et $(1 - \Phi_s)$ la fraction de l'air), qui donnent la possibilité d'atteindre les propriétés superhydrophobes dans certaines conditions.[36,37] Dans ces équations, l'angle de Young[40] correspond à l'angle de contact apparent avec les mêmes matériaux mais lisse (sans structuration de surface). Dans l'état Wenzel,[36] l'interface de la goutte d'eau pénètre entièrement dans la rugosité de surface. En conséquence, il est possible d'atteindre des surfaces superhydrophobes, mais seulement avec un haut H et α. En outre, cette possibilité est possible uniquement si les matériaux sont intrinsèquement hydrophobes ($\theta^Y_{eau} > 90°$).

Dans l'état Cassie-Baxter,[37] la goutte se trouve au sommet de la rugosité de surface et sur l'air emprisonné entre la surface et la goutte. La présence de cet air peut permettre d'obtenir des surfaces superhydrophobes avec un très faible H et α et même si les matériaux sont intrinsèquement hydrophiles ($\theta^{Y}_{eau} < 90°$). Ce dernier cas possible est la ligne de contact à trois phases qui est fortement épinglé par les structures de surface.[41,42] Par conséquent, le fait que la surface plus rugueuse ne corresponde pas aux propriétés hydrophobes élevées peut être expliquée par le fait que la rugosité, ou plus particulièrement le facteur r de rugosité, est un paramètre important lorsque la goutte est dans l'état Wenzel mais pas dans l'état Cassie-Baxter, pour lequel la quantité d'air piégée au-dessous de la goutte est plus important.

Par conséquent, il était d'abord nécessaire de déterminer θ^{Y} pour les trois liquides et pour chaque proportion de EDOT-Py^{+} vs EDOT-NH-F_8. La figure 2-24 (droite) donne cet effet. Comme prévu, la figure 2-24 (droite) montre que l'angle θ^{Y} diminue pour chaque liquide avec le % d'EDOT-Py^{+} et également avec la tension de surface de la sonde de liquide ($\theta^{Y}_{eau} > \theta^{Y}_{diiodo} > \theta^{Y}_{hexadecane}$). En outre, les copolymères sont intrinsèquement hydrophobes ($\theta^{Y}_{eau} > 90°$) pour un % d'EDOT-Py^{+} < 50% et intrinsèquement oléophiles (θ^{Y}_{diiodo} et $\theta^{Y}_{hexadecane} < 90°$) quel que soit le % d'EDOT-Py^{+}. Par conséquent, l'augmentation de l'angle θ pour le polymère à 25% de EDOT-Py^{+} n'était pas due à une augmentation de l'angle θ^{Y} mais était due à une modification de la morphologie de surface. Ici, le changement de structure en choux-fleurs (figure 2-23 (a)) à de petites nanoparticules (figure 2-23 (b)) induit cet effet, car la présence de petites nanoparticules favorise l'état Cassie-Baxter pour chaque liquide sonde. L'obtention de ces angles de contact θ^{Y} avec trois liquides a également permis le calcul de l'énergie libre de surface (γ_{SV}) et ses composantes

dispersive (γ^{D}_{SV}) et polaire (γ^{P}_{SV}) en utilisant les équations Owens-Wendt. Les données sont présentées dans le tableau 2-29. Ces données montrent des augmentations prévues de γ_{SV} avec le % d'EDOT-Py^{+}. En outre, γ^{P}_{SV} est extrêmement faible pour l'homopolymère PEDOT-NH-F_8 et augmente avec le % d'EDOT-Py^{+}. Pour l'homopolymère PEDOT-Py^{+}, γ^{P}_{SV} est légèrement plus faible que γ^{D}_{SV}.

Tableau 2-29. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après électrodéposition.

% EDOT-Py^{+}	0	25	37,5	50	62,5	75	100
θ^{Y}_{eau}	119,1	104,0	94,4	80,1	67,0	61,8	46,8
θ^{Y}_{diiodo}	86,7	65,9	49,0	47,5	42,2	37,0	27,8
$\theta^{Y}_{hexadécane}$	62,8	40,4	26,7	21,0	12,2	2,0	2,0
γ_{SV}	14,68	23,48	30,09	34,51	41,74	45,44	55,38
γ^{D}_{SV}	14,67	22,91	28,51	28,10	28,79	29,73	30,15
γ^{P}_{SV}	0,01	0,57	1,57	6,41	12,95	15,71	25,23

Pour étudier l'effet de la tension, les polymères conducteurs ont été réduits à un potentiel négatif de -1 V par rapport à SCE pendant 30 min. Ici, le dédopage permet de réduire les polymères et par conséquent aussi d'éliminer les anions perchlorate étant présent à l'intérieur du polymère pour le stabiliser. Les angles θ après réduction sont représentés sur la figure 2-25. Étonnamment, la réduction induit une diminution

élevé de θ_{eau} à faible % d'EDOT-Py^+ et une forte augmentation de θ_{eau} à haut % d'EDOT-Py^+, alors que θ_{diiodo} et $\theta_{hexadecane}$ restent assez stable. Par conséquent, il a été possible, pour un % compris entre 25% ≤ EDOT-Py^+ ≤ 50%, d'obtenir $\theta_{diiodo} > \theta_{eau}$. Ce cas est extrêmement rare dans la littérature, mais, il a été signalé dans des travaux avec des matériaux contenant à la fois des parties hydrophobe / oléophobe (chaînes fluorés, par exemple) et hydrophile / oléophile (des espèces chargées, par exemple).[43-48] En effet, plusieurs travaux ont décrit la possibilité d'obtenir des propriétés hydrophiles et superoléophobes "sous l'eau",[49-54] superoléophobes à la fois dans l'air et dans l'eau,[55] des surfaces superoleophobes 'sous l'eau' commutables,[56] ou des surfaces superoléophobes commutables,[57,58] mais il y a peu de travaux qui reportent une oléophobie plus élevé que l'hydrophobie lorsque le milieu est de l'air.[43-48] En fait, cet effet peut être expliqué par le changement d'une goutte d'eau d'un état Cassie-Baxter[37] à un état Wenzel.[36] Parce que le polymère contient des groupes fortement polaires en raison de la présence de groupes pyridinium et les contre-ions perchlorate, seule la mouillabilité d'une goutte d'eau a été fortement affectée. En outre, les connecteurs de type amide entre le polymère et les chaînes fluorées peuvent également être attirés quand un liquide polaire (eau) est présent sur la surface et réduire la présence des chaînes fluorées à l'extrême surface (réarrangements de surface).

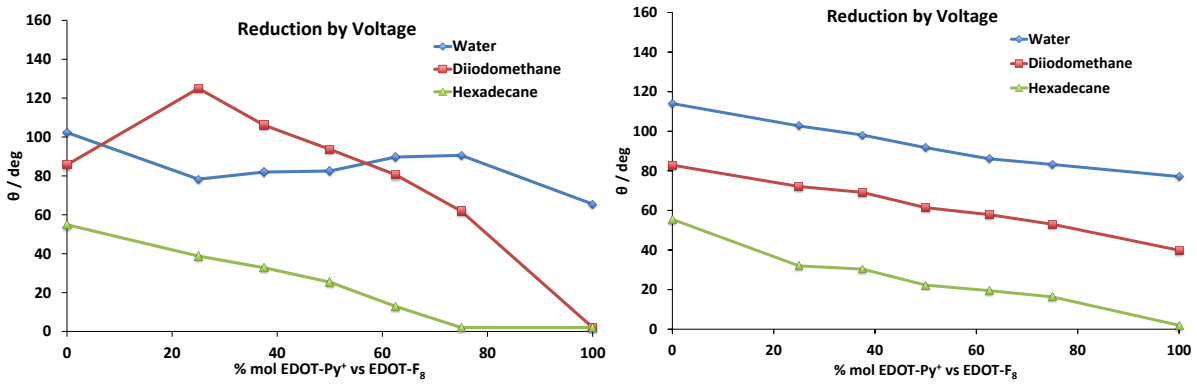


Fig. 2-25. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique en fonction du % d'EDOT-Py$^+$ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}).

Tableau 2-30. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après réduction par voltage.

% EDOT-Py$^+$	0	25	37,5	50	62,5	75	100
θ^Y_{eau}	114,0	102,7	98,1	91,7	86,1	83,2	77,1
θ^Y_{diiodo}	82,9	72,1	69,1	61,4	57,9	53,0	39,9
$\theta^Y_{hexadécane}$	55,5	32,0	30,4	22,3	19,5	16,3	2,0
γ_{SV}	16,70	23,10	24,51	28,18	30,57	32,67	37,62
γ^D_{SV}	16,57	22,34	22,98	25,47	26,16	27,44	30,60
γ^P_{SV}	0,13	0,76	1,52	2,71	4,41	5,22	7,02

Pour vérifier si l'effet induit par la réduction est dû aux groupements pyridinium, les contre-ions ClO_4^- polaires des fragments ont été remplacés par $C_8F_{17}SO_3^-$, BF_4^-, Tf_2N^- fortement apolaires. Comme le montre la figure 2-26, ce changement a permis d'obtenir encore des propriétés superhydrophobes pour 25% de EDOT-Py$^+$, ce qui

confirme l'effet des groupements pyridinium et leurs contre-ions dans la diminution de la mouillabilité à l'eau seulement après la réduction du polymère.

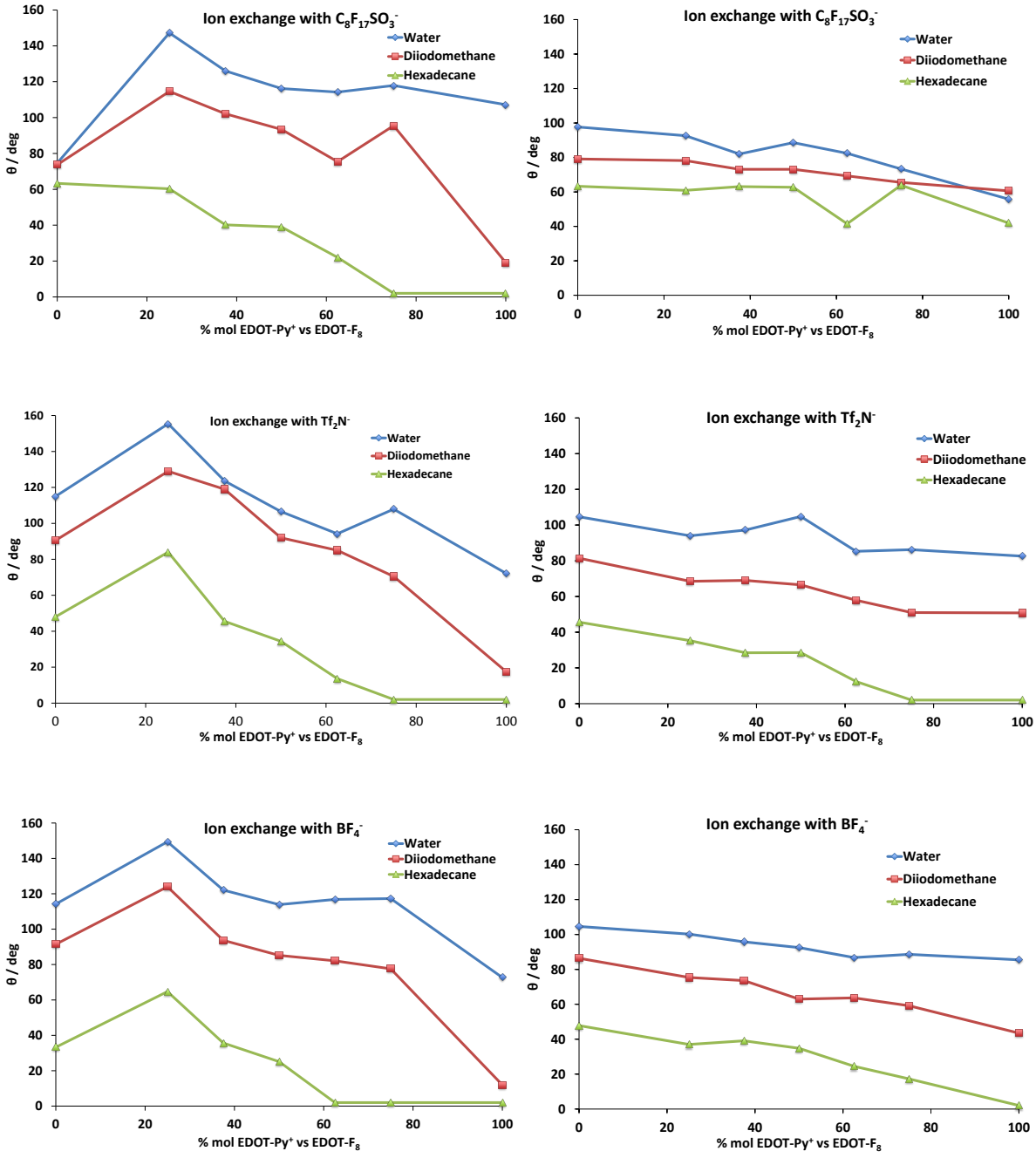


Fig. 2-26. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique et d'un échange des ions ClO4- des fonctions ammonium par Tf_2N^-, BF_4^- ou $C_8F_{17}SO_3^-$ en fonction du % d'EDOT-Py^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 100 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}).

Tableau 2-31. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par Tf_2N^-.

% EDOT-Py$^+$	0	25	37,5	50	62,5	75	100
θ^Y_{eau}	104,6	94,0	97,2	104,8	85,3	86,2	82,6
θ^Y_{diiodo}	81,4	68,5	69,0	66,5	57,9	51,0	50,8
$\theta^Y_{hexadécane}$	45,6	35,3	28,5	28,6	12,4	2,0	2,0
γ_{SV}	18,99	24,87	24,85	24,86	31,19	32,60	33,70
γ^D_{SV}	17,95	22,12	23,17	24,55	26,61	28,85	28,54
γ^P_{SV}	1,04	2,75	1,68	0,31	4,57	3,75	5,16

Tableau 2-32. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par BF_4^-.

% EDOT-Py$^+$	0	25	37,5	50	62,5	75	100
θ^Y_{eau}	104,6	100,2	95,8	92,5	86,8	88,6	85,5
θ^Y_{diiodo}	86,4	75,4	73,6	63,0	63,7	59,2	43,5
$\theta^Y_{hexadécane}$	47,8	37,0	39,1	34,8	24,5	17,3	2,0
γ_{SV}	17,60	21,99	22,94	26,46	28,80	29,74	34,29
γ^D_{SV}	16,32	20,52	20,32	23,54	24,15	26,24	30,65
γ^P_{SV}	1,28	1,47	2,62	2,92	4,66	3,50	3,65

Tableau 2-33. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$.

% EDOT-Py$^+$	0	25	37,5	50	62,5	75	100
θ^Y_{eau}	97,7	92,6	82,0	88,6	82,4	73,3	55,8
θ^Y_{diiodo}	79,1	78,2	73,1	73,1	69,3	65,5	60,6
$\theta^Y_{hexadécane}$	63,3	60,9	63,1	62,7	41,5	63,9	41,9
γ_{SV}	18,50	20,56	25,87	22,74	28,00	31,84	45,26
γ^D_{SV}	14,91	15,19	15,20	15,76	19,95	16,16	20,00
γ^P_{SV}	3,59	5,37	10,67	6,97	8,05	15,67	25,27

La figure 2.27 rassemble les images (par goniométrie) de gouttes d'eau et de diiodométhane après chaque traitement. De plus, le changement des contre-ions des groupements pyridiniums avec ceux qui sont très apolaires a également permis d'augmenter fortement le caractère hydrophobe de la surface, même pour des pourcentages élevés de EDOT-Py$^+$.

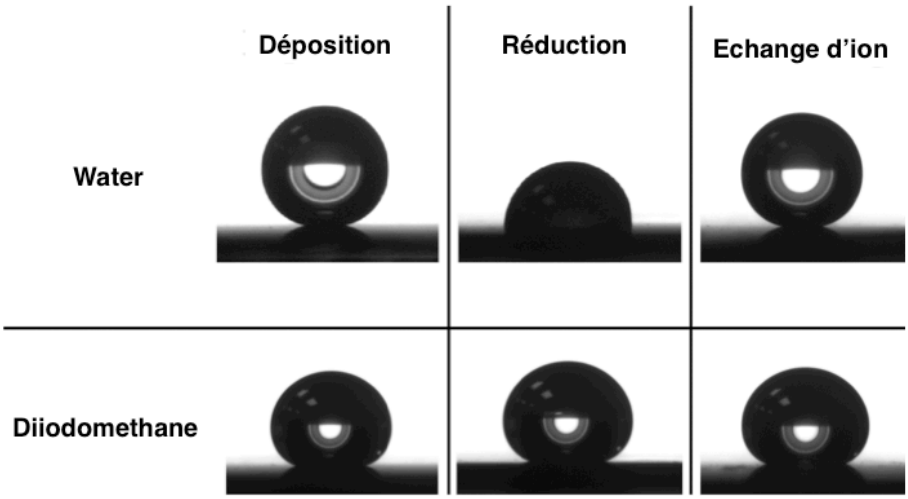


Fig. 2-27. Images de gouttes d'eau et de diiodométhane après électrodéposition, réduction en changeant la tension et échange d'ions avec des ions Tf_2N^- hydrophobes (ici, le copolymère contient 25% de EDOT-Py^+).

Afin de mieux visualiser l'effet des structures de surface (partie physique) ainsi que les propriétés intrinsèques de répulsion de liquide (partie chimique) sur l'angle de contact apparent, nous avons calculé ces deux parties après chaque traitement. La partie chimique correspond à l'angle θ^Y et la partie physique à la différence entre l'angle mesuré θ et θ^Y ($\theta - \theta^Y$). La figure 2.28 montre ces effets pour l'eau et la figure 2-29 pour le diiodométhane. Il peut être déduit que les traitements n'ont aucun effet significatif pour les angles de contact au diiodométhane (deux parties chimique et physique). Toutefois, pour l'eau, les effets sont drastiques. Par exemple, pour un % d'EDOT-Py^+ entre 25 et 50%, l'effet des structures de surface est positif après électrodéposition, négatif après réduction, et redevient positif après échange d'ions.

Tableau 2-34. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après électrodéposition.

% EDOT-Py$^+$	θ_{eau} (100 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	112,9	119,4	-6,2
25	155,1	104,0	51,1
37,5	142,7	94,4	48,3
50	94,5	80,1	14,4
62,5	70,9	67,0	3,9
75	73,4	61,8	11,6
100	2,0	46,8	-44,8

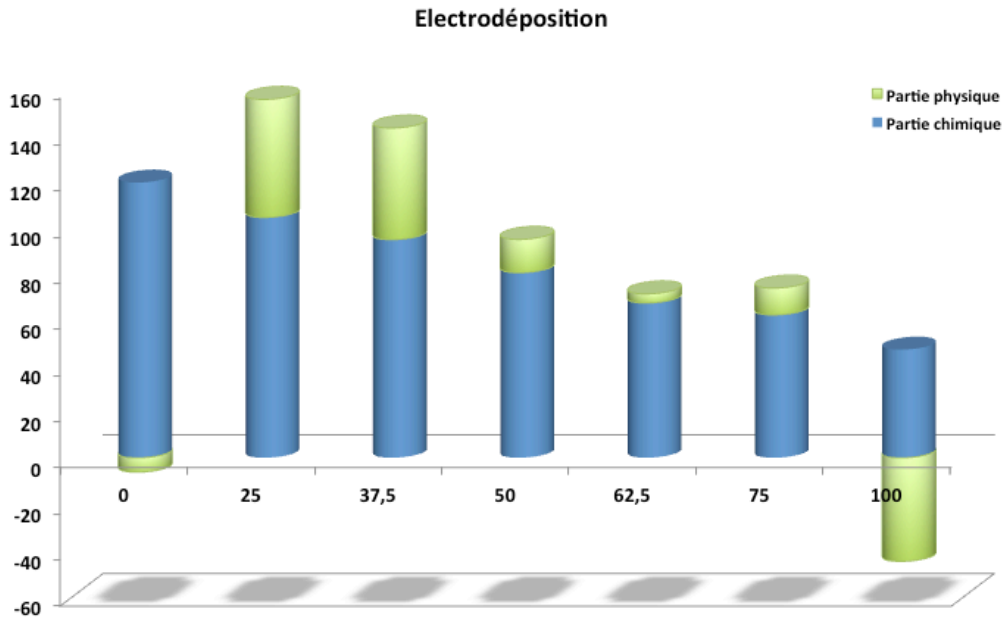


Tableau 2-35. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après réduction par voltage.

% EDOT-Py$^+$	θ_{eau} (100 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	102,3	114,0	-11,7
25	78,3	102,7	-24,4
37,5	82,0	98,1	-16,1
50	82,5	91,7	-9,2
62,5	89,7	86,1	3,6
75	90,6	83,2	7,4
100	65,2	77,1	-11,6

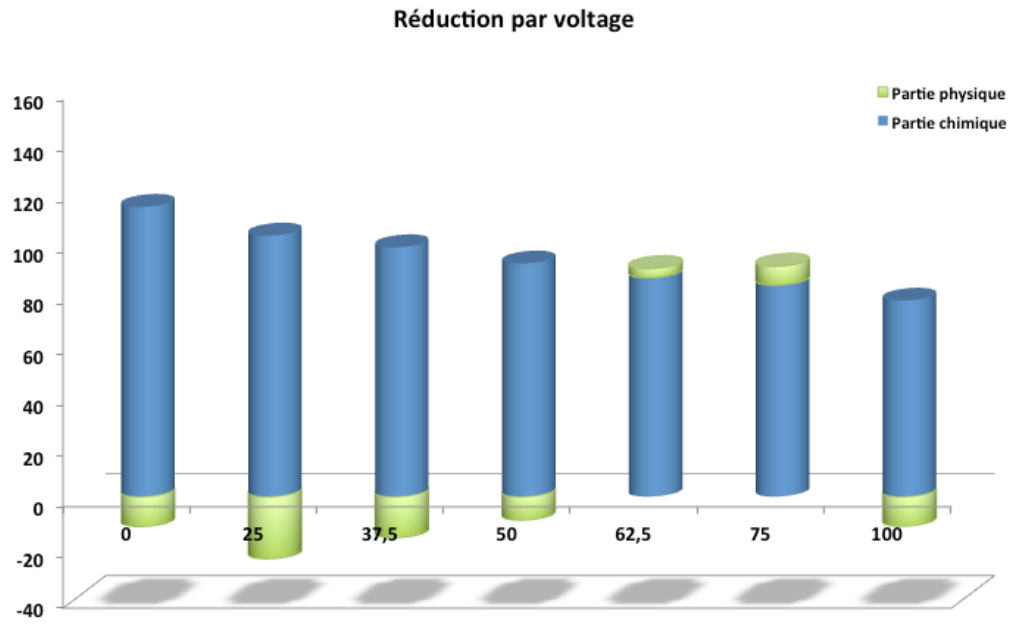


Tableau 2-36. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$.

% EDOT-Py$^+$	θ_{eau} (100 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	74,6	97,7	-23,1
25	147,2	92,6	54,6
37,5	126,0	82,0	44,0
50	116,2	88,6	27,6
62,5	114,2	82,4	31,8
75	117,9	73,3	44,6
100	107,2	55,8	51,4

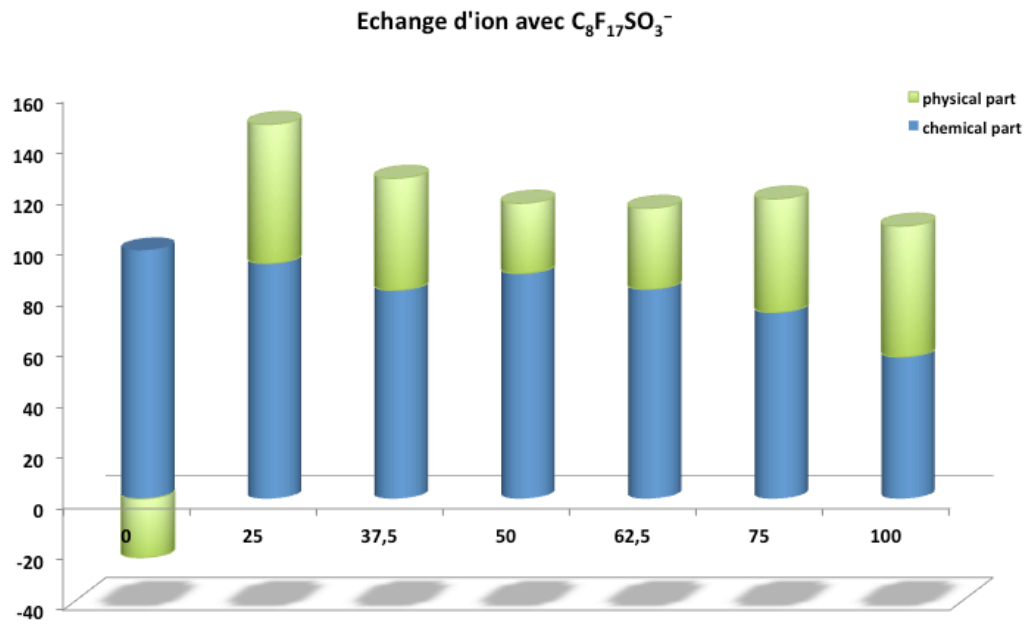


Fig. 2-28. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après chaque traitement.

Dans le cas du diiodométhane, pour PEDOT-NH-F_8 et PEDOT-Py^+, l'effet des structures de surface ne varie pas significativement après chaque traitement.

Tableau 2-37. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après électrodéposition.

% EDOT-Py^+	θ_{diiodo} (100 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	92,7	86,7	6,0
25	121,6	65,9	55,7
37,5	110,2	49,0	61,2
50	91,9	47,5	44,4
62,5	71,6	42,2	29,4
75	42,5	37,0	5,5
100	2,0	27,8	-25,8

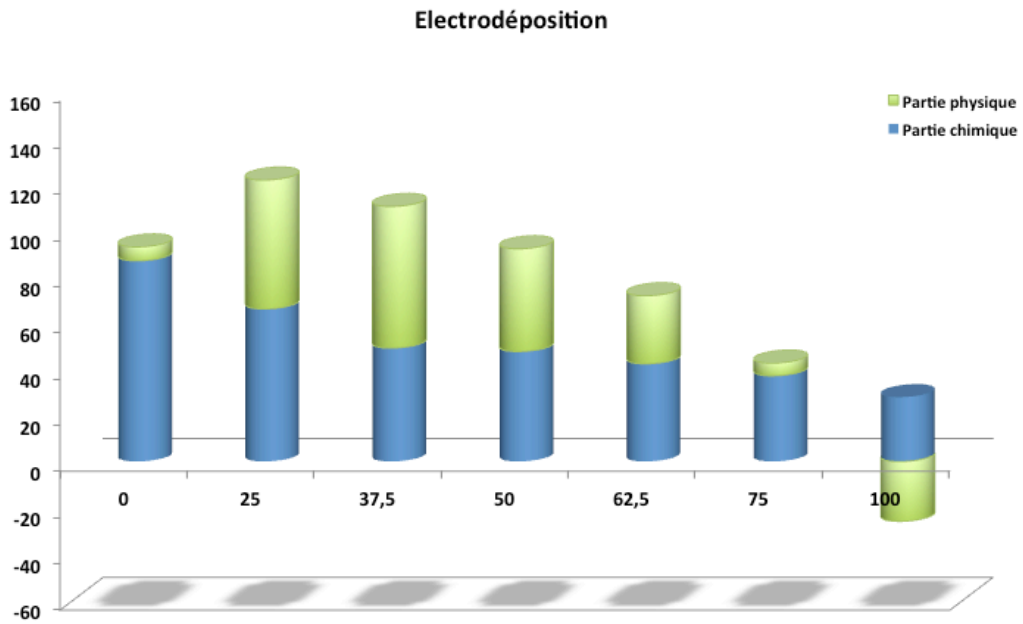


Tableau 2-38. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après réduction par voltage.

% EDOT-N^+	θ_{diiodo} (100 $mC.cm^{-2}$)	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	85,7	82,9	2,8
25	125,0	72,1	52,9
37,5	106,1	69,1	37,0
50	93,7	61,4	32,3
62,5	80,6	57,9	22,7
75	61,9	53,0	8,9
100	2,0	39,9	-37,9

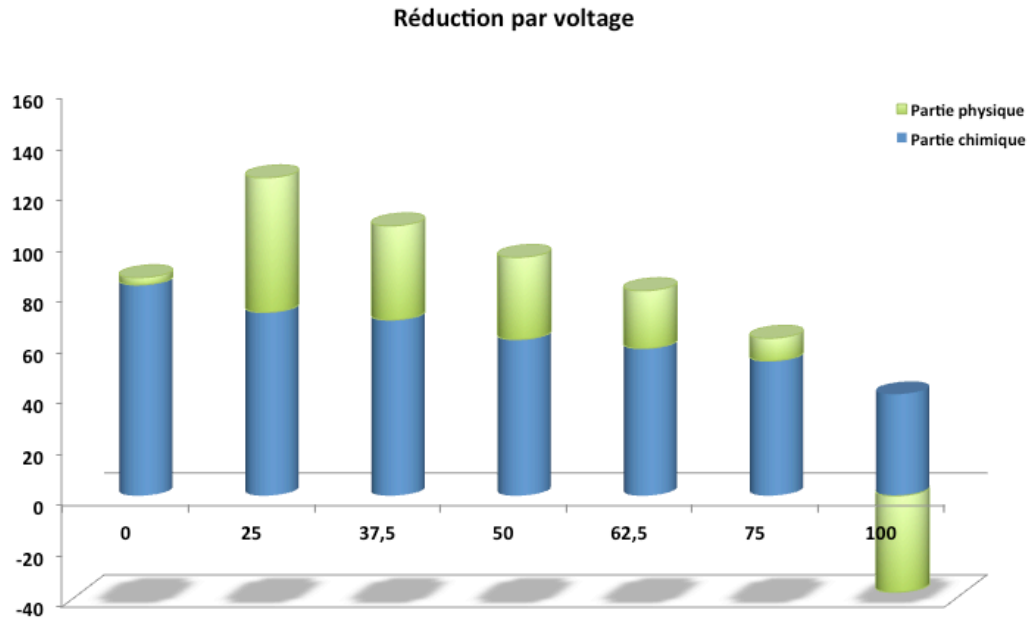


Tableau 2-39. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$.

% EDOT-Py$^+$	θ_{diiodo} (100 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	73,7	79,1	-5,4
25	114,6	78,2	36,4
37,5	102,1	73,1	29,0
50	93,4	73,1	20,3
62,5	75,4	69,3	6,1
75	95,5	65,5	30,0
100	19,1	60,6	-41,5

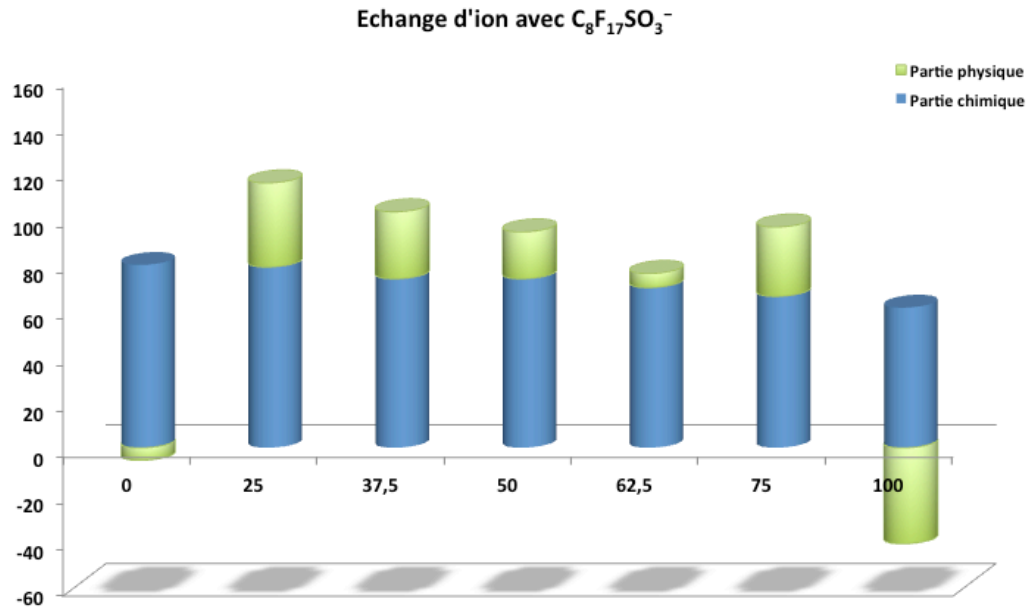


Fig. 2-29. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après chaque traitement.

III.3. Conclusion de l'étude

Ici, nous avons montré que l'élaboration de polymères conducteurs électrodéposés contenant des groupements comme des chaînes fluorés (EDOT-NH-F_8) et pyridinium (EDOT-Py^+) pouvait conduire à des propriétés répulsives sélectives par le voltage et l'échange d'ions. Des propriétés superhydrophobes à faible hystérésis et angle de glisse mais également de bonnes propriétés oléophobes ($\theta_{diiodo} \approx 120°$) ont été obtenues avec un pourcentage d'EDOT-Py^+ de 25%. Par changement de la tension pour réduire le polymère, une diminution sélective de l'angle de contact à l'eau a été observée en comparaison avec celle des huiles (diiodométhane et hexadécane) permettant d'avoir des propriétés oléophobes plus élevés que les propriétés hydrophobes. Nous avons montré que le changement est du à la variation de la goutte d'eau depuis l'état de Cassie-Baxter à celui de Wenzel et que les huiles ne sont pas affectées par la présence de groupes pyridinium hautement polaires et de leurs contre-ions perchlorate. Nous avons confirmé cet effet en modifiant les contre-ions avec ceux qui sont très hydrophobes ($C_8F_{17}SO_3^-$, Tf_2N^- ou BF_4^-). De tels matériaux peuvent être utilisés notamment pour les membranes séparatrices huile / eau.

IV. Dérivés EDOP

Des dérivés de l'EDOP ont également été étudiés afin d'obtenir des propriétés superoléophobes. Ici, pour ce travail, nous avons synthétisé un nouveau monomère EDOP substitué par un groupement pyridinium (schéma 2-7) afin de développer des matériaux ayant des propriétés commutables par échange de contre-ion. Après copolymérisation électrochimique avec un monomère EDOP fluoré (EDOP-F_8), nous présentons les propriétés commutables des copolymères obtenus avec des pourcentages différents de chaque monomère. Les propriétés de surface ont été étudiées après électropolymérisation, la réduction par le voltage et d'échange d'ions avec des ions différents.

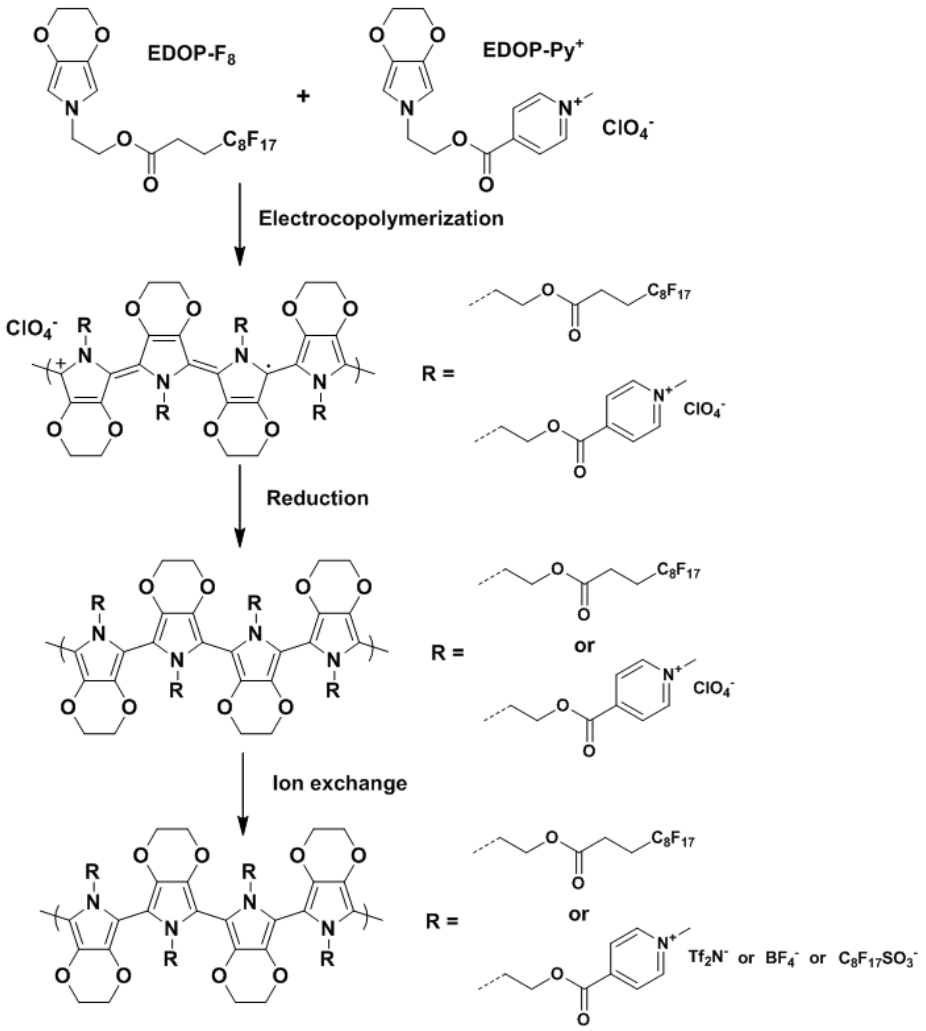


Schéma 2-7. Stratégie utilisée dans cette étude.

IV.1. Synthèse des monomères

Le monomère EDOP-F_8 a été synthétisé en utilisant le protocole adapté et décrit dans la littérature qui consiste en 11 étapes à partie de l'acide iminodiacétique.[18] Le monomère EDOP-Py^+ a été synthétisé en utilisant le protocole suivant (schéma 2-8).

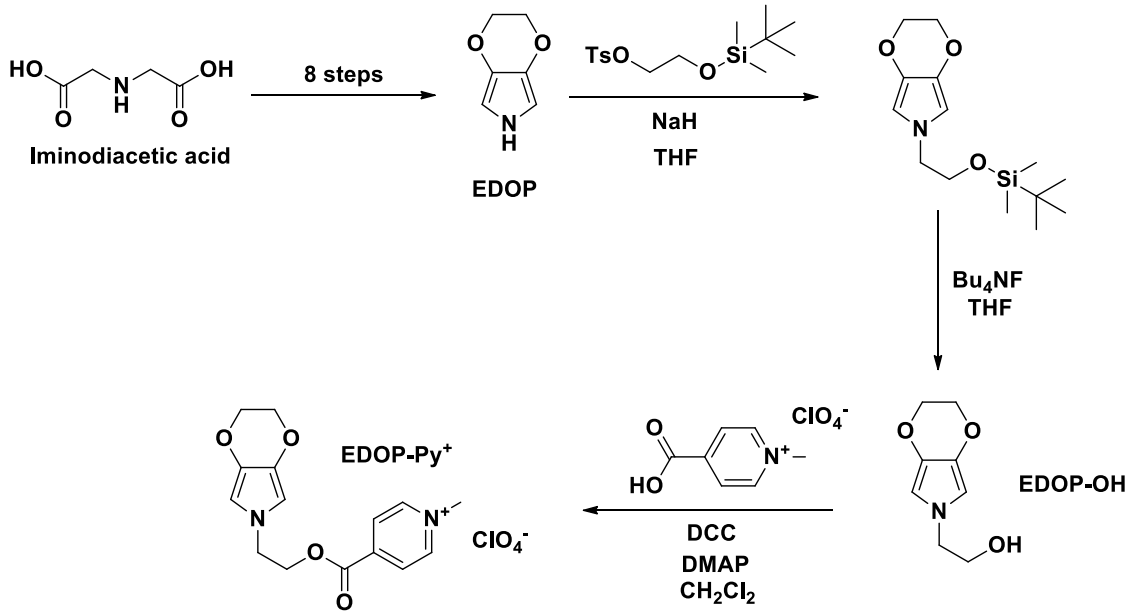


Schéma. 2-8. Chemin réactionnel du monomère EDOP-Py^+

20 mL de dichlorométhane contenant 0,1 g de 4-carboxy-1-méthylpyridinium perchlorate (0,54 mol, 1 eq.), 0,13 g de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (0,65 mol, 1,2 eq.) et 10 mg de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) a été agité pendant 30 minutes à température ambiante. Les contre-ions chlorures des fonctions pyridiniums ont été précédemment modifiées avec des ions perchlorates en utilisant une résine échangeuse d'ions Amberlite IRA 96 avant l'étape suivante. Ensuite, 110 mg de 2-(2H-[1,4]dioxino[2,3-c]pyrrole-6 (3H)-yl)éthanol (0,65 mol, 1,2 eq.) a été ajouté et la solution a été agitée pendant 24 heures à 50° C. Après filtration et évaporation du solvant, le produit a été lavé avec de l'acétate d'éthyle et de l'éther diéthylique.

Le monomère a été caractérisé par RMN du proton et RMN du carbone. Les caractérisations sont résumées dans les tableaux suivants (2-40 et 2-41).

EDOP-Py$^+$: 4-((2-(2H-[1,4]dioxino-[2,3-c]pyrrol-6(3H)-yl)éthoxy)carbonyl)-1-méthylpyridinium perchlorate.

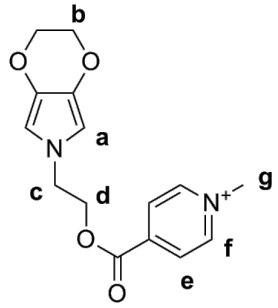


Fig. 2-30. Attribution des protons pour EDOP-Py$^+$

Tableau 2-40. Données RMN ^{1}H ($CDCl_3$) pour EDOP-Py$^+$

Proton	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Constante de couplage
f	9,10	2H	d	$^3J_{HH}$ = 8,7 Hz
e	8,53	2H	d	$^3J_{HH}$ = 8,5 Hz
a	6,09	2H	s	
c + d	4,76	4H	s	
g	4,40	3H	s	
b	3,72	4H	s	

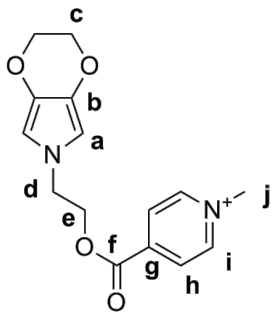


Fig. 2-31. Attribution des carbones pour EDOP-Py$^+$

Tableau 2-41. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) pour EDOP-Py$^+$

Carbone	δ (ppm)
f	163,74
i	148,25
g	132,92
h	128,43
a	128,04
b	108,27
c	66,96
e	63,33
d	54,44
j	49,75

IV.2. Matériel et méthodes

Les copolymères ont été électrodéposés, selon les conditions décrites précédemment (cf. partie 2) à potentiel constant (tableau 2-42) en utilisant une charge de dépôt de 250 $mC.cm^{-2}$ (cette charge de dépôt est nécessaire pour atteindre les meilleures propriétés superoléophobes avec l'homopolymère PEDOP-F_8). Ensuite, les substrats ont été lavés trois fois dans de l'acétonitrile et séchés lentement.

Tableau 2-42. Valeurs des potentiels d'oxydation pour chaque polymère PEDOP déposé.

% EDOP-Py^+	E^{ox} (V)
0	0,92
25	0,91
50	0,91
75	0,92
100	0,90

*Toutes les données électrochimiques sont en V vs SCE

A la fin de l'électrodéposition à potentiel constant, le polymère est à l'état dopé et contient à la fois des ions ClO_4^- pour stabiliser les charges du polymère et les charges des fonctions pyridinium. Afin de réduire les polymères et obtenir l'état dédopé (sans ions dopants ClO_4^-), les substrats ont été connectés à nouveau au potentiostat et insérés dans une solution 10 mL d'acétonitrile anhydre et 0,1 M de perchlorate de tétrabutylammonium (Bu_4NClO_4). La réduction a été effectuée en

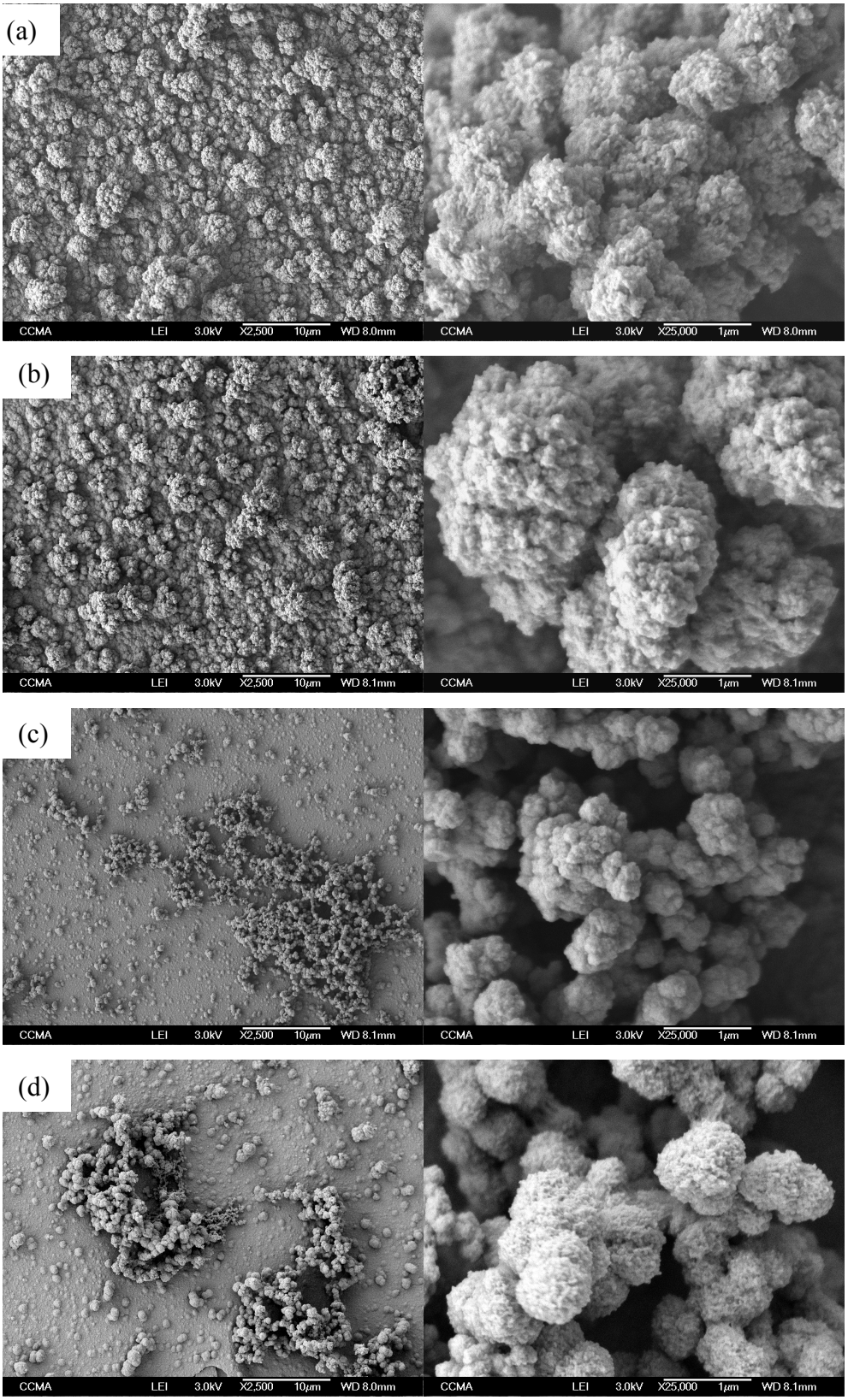
appliquant un potentiel de -1 V pendant 15 min. Ensuite, les substrats ont été lavés trois fois dans de l'acétonitrile et séchés lentement.

A la fin de la réduction, le polymère contient des contre-ions ClO_4^- toujours pour stabiliser les charges des fonctions pyridinium. Ici, les contre-ions ClO_4^- ont été échangés par Tf_2N^-, BF_4^- et $C_8F_{17}SO_3^-$. Les échanges de contre-ions ont été réalisés par immersion pendant une nuit des substrats dans une solution aqueuse contenant 0,1 M de Tf_2N^- ou BF_4^- tandis que $C_8F_{17}SO_3^-$ a été échangé dans le méthanol. Ensuite, les substrats ont été lavés trois fois dans de l'eau ou le méthanol, respectivement, et on les sèche lentement.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Morphologie de surface

Les copolymères ont été obtenus par électrodéposition à potentiel constant et en utilisant une charge de dépôt de 250 $mC.cm^{-2}$. Ils ont été obtenus dans leur état dopé avec des agents dopants ClO_4^-. Les images MEB des copolymères en fonction du pourcentage de chaque monomère sont données dans la figure 2-32. Comme déjà décrit dans la littérature l'homopolymère PEDOP-F_8 est micro et nanostructuré. Fait intéressant, l'homopolymère PEDOP-Py^+ est également micro et nanostructuré. Toutefois, si l'homopolymère PEDOP-F_8 est extrêmement rugueux, l'ajout de EDOP-Py^+ dans le copolymère réduit fortement la rugosité de surface si le % d'EDOP-Py^+ est supérieur à 25%, même si de gros agglomérats restent présents.


(a)
CCMA LEI 3.0kV X2,500 10μm WD 8.0mm
CCMA LEI 3.0kV X25,000 1μm WD 8.0mm
(b)
CCMA LEI 3.0kV X2,500 10μm WD 8.1mm
CCMA LEI 3.0kV X25,000 1μm WD 8.1mm
(c)
CCMA LEI 3.0kV X2,500 10μm WD 8.1mm
CCMA LEI 3.0kV X25,000 1μm WD 8.1mm
(d)
CCMA LEI 3.0kV X2,500 10μm WD 8.0mm
CCMA LEI 3.0kV X25,000 1μm WD 8.1mm

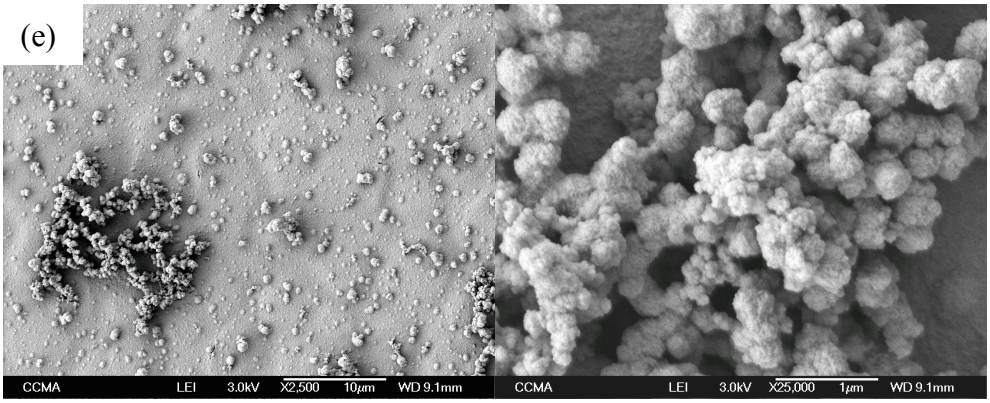


Fig. 2-32. Images MEB des copolymères en fonction du % d'EDOP-Py$^+$ vs. EDOP-F$_8$: (a) 0%, (b) 25%, (c) 50%, (d) 75%, (e) 100% ; Grossissement : × 2 500 (gauche) et × 25 000 (droite) ; Qs = 250 mC.cm^{-2}.

La moyenne arithmétique (R_a) et quadratique (R_q) de la rugosité de surface sont données dans le tableau 2-43.

Tableau 2-43. Paramètres de rugosité (R_a et R_q) en fonction du % d'EDOP-Py$^+$ vs. EDOP-F$_8$ (valeurs en nm).

	% EDOP-Py$^+$				
	0	**25**	**50**	**75**	**100**
R_a	1170 ± 130	1330 ± 100	116 ± 10	398 ± 18	117 ± 10
R_q	1745 ± 65	1680 ± 90	210 ± 40	830 ± 20	179 ± 26

Il a été observé que les surfaces avec la rugosité de surface la plus élevée sont les polymères PEDOP-F$_8$ et le polymère composé à 25% d'EDOP-Py$^+$. Ensuite, l'introduction d'EDOP-Py$^+$ dans PEDOP-F$_8$ ou inversement induit une diminution de la rugosité de surface jusqu'à atteindre une valeur minimale (Ra = 116 nm) de proportion d'EDOP-Py$^+$ à 50%.

IV.3.2. Mouillabilité de surface

Les angles de contact apparent (θ) pour l'eau, le diiodométhane et l'hexadécane sont donnés dans la figure 2-33. L'homopolymère PEDOP-F_8 est superhydrophobe et superoléophobe avec θ > 140° et faible H pour les trois liquides sonde. Ensuite, θ_{eau} et θ_{diiodo} restent constant jusqu'à 25% d'EDOP-Py^+ tandis que $\theta_{hexadecane}$ diminue. Après 25% de EDOP-Py^+, les angles de contact diminuent pour les trois liquides mais θ_{eau} reste relativement élevé jusqu'à 75% d'EDOP-Py^+.

Afin de déterminer l'effet de la rugosité de surface, les surfaces "lisses" de chaque copolymère ont également été préparées en utilisant la même procédure, mais en utilisant une charge de dépôt extrêmement faible (Qs = 1 $mC.cm^{-2}$). Les angles de contact apparent de ces surfaces lisses, également appelés angle de Young (θ^Y) sont présentés dans la figure 2-33. Comme prévu, l'homopolymère PEDOP-F_8 possède l'hydrophobie et l'oléophobie intrinsèque la plus élevée (θ^Y_{eau} = 114,3° ; θ^Y_{diiodo} = 98,0° et $\theta^Y_{hexadécane}$ = 76,6°) tandis que pour l'homopolymère PEDOP-Py^+ $\theta^Y_{diiodo} > \theta_{eau}$ (θ^Y_{eau} = 22,0° ; θ^Y_{diiodo} = 36,0° et $\theta^Y_{hexadécane}$ < 10°). Par conséquent, PEDOP-Py^+ est un polymère de choix pour avoir des propriétés à la fois oléophobes et hydrophiles. L'obtention de ces angles de contact θ^Y avec trois liquides sondes a également permis le calcul de l'énergie libre de surface (γ_{SV}) et ses composantes dispersive (γ^D_{SV}) et polaire (γ^P_{SV}) en utilisant les équations Owens-Wendt. Les données sont présentées dans le tableau 2-44. Ces données montrent des augmentations prévues de γ_{SV} avec le % d'EDOP-Py^+. En outre, γ^P_{SV} est extrêmement faible pour l'homopolymère PEDOP-F_8 et augmente avec le % d'EDOP-

Py$^+$. Pour l'homopolymère PEDOP-Py$^+$, γ^P_{SV} est beaucoup plus élevé que γ^D_{SV}, ce qui explique la possibilité d'avoir $\theta^Y_{diiodo} > \theta^Y_{eau}$.

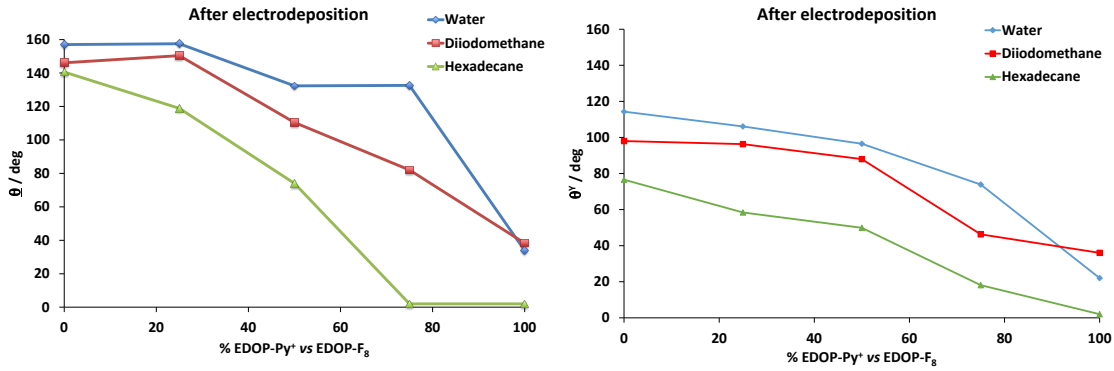


Fig. 2-33. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition en fonction du % d'EDOP-Py$^+$ pour les films structurés (gauche) (Qs = 250 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}).

Tableau 2-44. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après électrodéposition

% EDOP-Py$^+$	0	25	50	75	100
θ^Y_{eau}	114.3	106.1	96.5	73.9	22.0
θ^Y_{diiodo}	98.0	96.3	88.0	46.3	36.0
$\theta^Y_{hexadécane}$	76.6	58.4	49.9	18.1	2.0
γ_{SV}	10.50	14.16	18.76	37.46	68.33
γ^D_{SV}	9.58	12.39	15.00	28.06	27.35
γ^P_{SV}	0.92	1.77	3.76	9.40	40.98

Après réduction par tension pour supprimer les agents dopants ClO_4^-, aucun changement dans la morphologie de surface n'a été observé. Les angles de contact sont affichés dans la figure 2-34. Fait intéressant, la réduction induit en particulier

une diminution de θ_{eau} avec la possibilité d'avoir $\theta_{diiodo} > \theta_{eau}$ si % de EDOP-Py$^+$ ≥ 75%, ce qui est rare dans la littérature parce que le $\gamma_{LV, diiodo} < \gamma_{LV, eau}$.

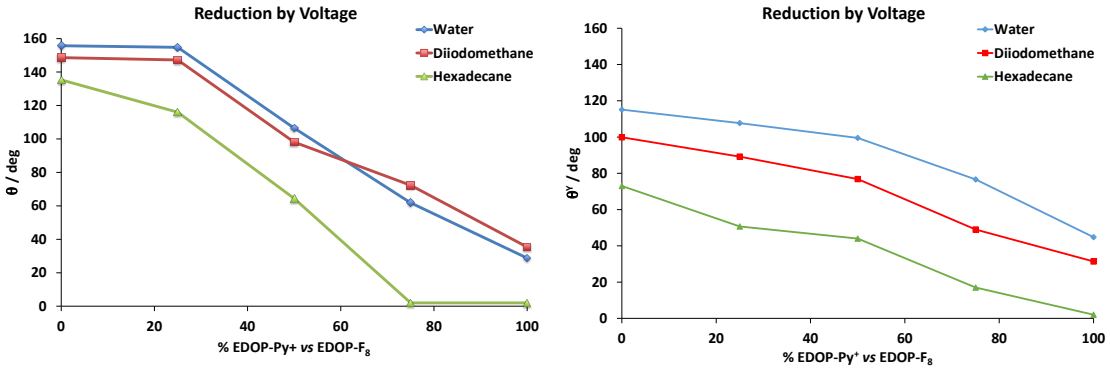


Fig. 2-34. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique en fonction du % d'EDOP-Py$^+$ pour les films structurés (gauche) (Qs = 250 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}).

Tableau 2-45. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après réduction par voltage.

% EDOP-Py$^+$	0	25	50	75	100
θ^Y_{eau}	115,1	107,7	99,5	76,6	44,8
θ^Y_{diiodo}	99,9	89,2	76,8	49,0	31,4
$\theta^Y_{hexadécane}$	73,0	50,7	44,0	17,0	2,0
γ_{SV}	10,57	16,27	20,94	35,87	56,33
γ^D_{SV}	9,83	15,38	19,01	27,76	29,45
γ^P_{SV}	0,73	0,89	1,93	8,11	26,88

Après échange d'ions pour échanger les contre-ions ClO_4^- des groupes pyridiniums par Tf_2N^-, BF_4^- ou $C_8F_{17}SO_3^-$, aucun changement dans la morphologie de surface n'a été observé. Les angles de contact sont affichés dans la figure 2-35. Après

l'échange d'ions, nous avons toujours $\theta_{eau} > \theta_{diiodo} > \theta_{hexadecane}$ sauf pour l'homopolymère PEDOP-Py^+ pour lequel $\theta_{diiodo} > \theta_{eau} > \theta_{hexadecane}$ (θ_{eau} = 43,4° ; θ_{diiodo} = 53,3° et $\theta_{hexadecane}$ < 10°) avec BF_4^- et $\theta_{diiodo} > \theta_{hexadecane} > \theta_{eau}$ (θ_{eau} = 42,2° ; θ_{diiodo} = 66,8° et $\theta_{hexadecane}$ = 58,4°) avec les ions $C_8F_{17}SO_3^-$.

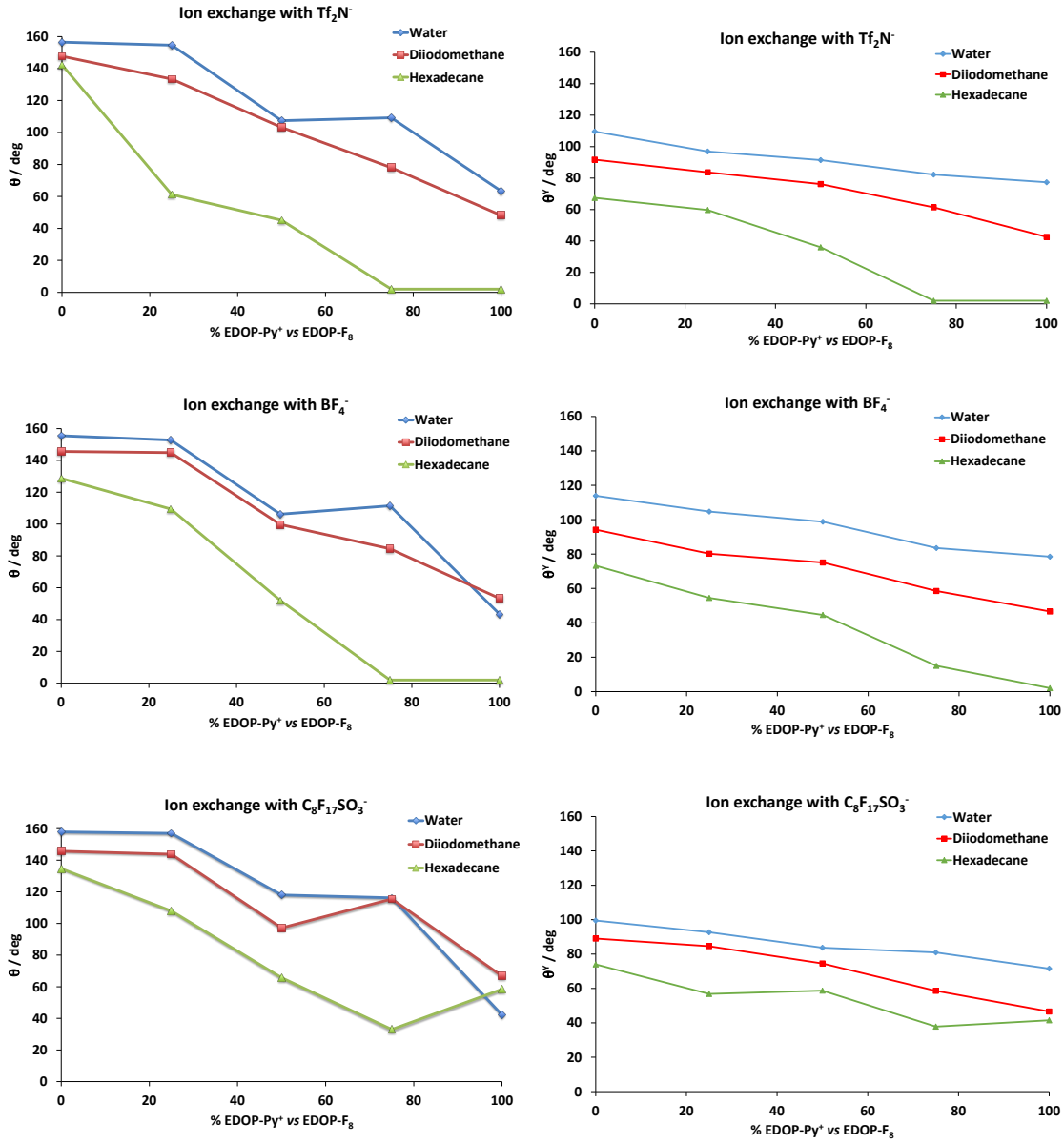


Fig. 2-35. Angles de contact apparent à l'eau, diiodométhane et hexadécane après électrodéposition suivi d'une réduction électrochimique et d'un échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par Tf_2N^-, BF_4^- ou $C_8F_{17}SO_3^-$ en fonction du % d'EDOP-Py^+ pour les films structurés (gauche) (Qs = 250 mC.cm^{-2}) et lisses (droite) (Qs = 1 mC.cm^{-2}).

Tableau 2-46. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par Tf_2N^-

% EDOP-Py$^+$	0	25	50	75	100
θ^Y_{eau}	109,6	96,9	91,4	82,2	73,3
θ^Y_{diiodo}	91,7	83,7	76,2	61,4	42,6
$\theta^Y_{hexadécane}$	67,4	59,7	36,0	2,0	2,0
γ_{SV}	13,32	18,36	23,85	28,78	38,80
γ^D_{SV}	12,12	14,41	19,70	21,55	29,67
γ^P_{SV}	1,20	3,94	4,15	7,22	9,13

Tableau 2-47. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par BF_4^-.

% EDOP-Py$^+$	0	25	50	75	100
θ^Y_{eau}	113,9	104,7	98,8	83,2	78,5
θ^Y_{diiodo}	94,2	80,2	75,1	58,5	46,6
$\theta^Y_{hexadécane}$	73,2	54,5	44,6	15,0	2,0
γ_{SV}	11,62	18,01	21,36	31,63	35,97
γ^D_{SV}	10,86	16,75	19,30	26,08	29,24
γ^P_{SV}	0,75	1,26	2,05	5,55	6,73

Tableau 2-48. Angles de contact apparent et énergie libre de surface des copolymères lisses après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$.

% EDOP-Py$^+$	0	25	50	75	100
θ^Y_{eau}	99,5	92,7	83,7	80,9	71,5
θ^Y_{diiodo}	89,0	84,6	74,5	58,6	46,6
$\theta^Y_{hexadécane}$	74,0	56,8	58,7	37,8	41,5
γ_{SV}	15,30	19,91	25,14	30,84	36,94
γ^D_{SV}	10,94	14,40	15,80	23,18	24,61
γ^P_{SV}	4,36	5,51	9,34	7,66	12,32

Afin de mieux visualiser l'effet des structures de surface (partie physique) ainsi que les propriétés intrinsèques de répulsion de liquide (partie chimique) sur l'angle de contact apparent, nous avons calculé ces deux parties après chaque traitement. La partie chimique correspond à l'angle θ^Y et la partie physique à la différence entre l'angle mesuré θ et θ^Y ($\theta - \theta^Y$). La figure 2.36 montre ces effets pour l'eau et la figure 2-37 pour le diiodométhane. Il peut être déduit que les traitements n'ont aucun effet significatif pour les angles de contact au diiodométhane (deux parties chimique et physique). Toutefois, pour l'eau, les effets sont plus visibles. Par exemple, pour un % d'EDOP-Py$^+$ entre 75 et 100%, l'effet des structures de surface est négatif après réduction et échange d'ions.

Tableau 2-49. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après électrodéposition.

% EDOP-Py$^+$	θ_{eau} (250 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	157,0	114,3	42,7
25	157,5	106,1	51,4
50	132,3	96,5	35,8
75	132,6	73,9	58,7
100	33,9	22,0	11,9

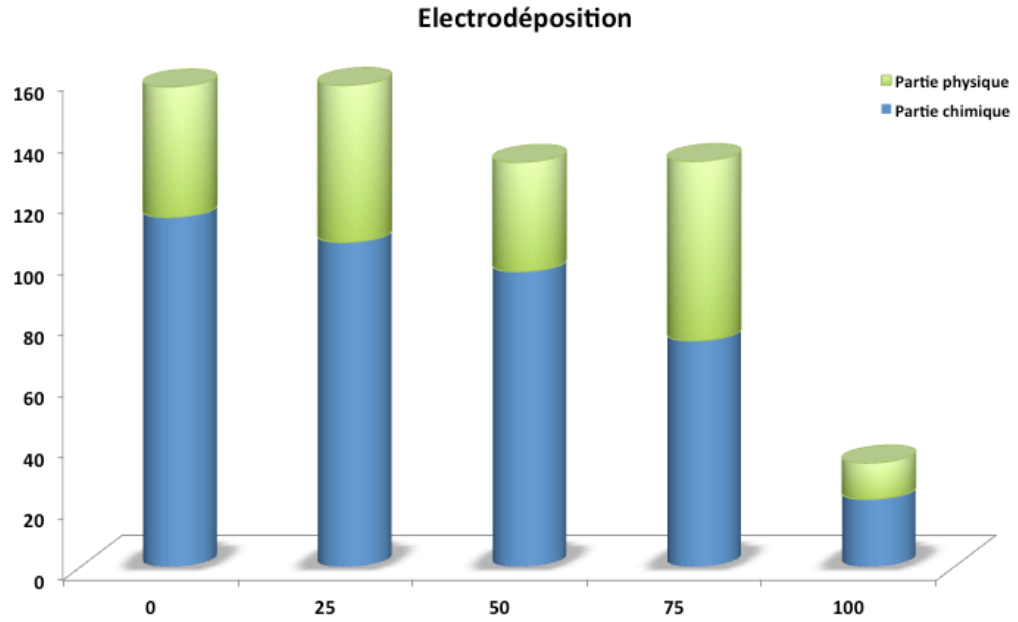


Tableau 2-50. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après réduction par voltage.

% EDOP-Py$^+$	θ_{eau} (250 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	155,7	115,1	40,6
25	154,8	107,7	47,1
50	106,5	99,5	7,0
75	61,8	76,6	-14,8
100	28,8	44,8	-16,0

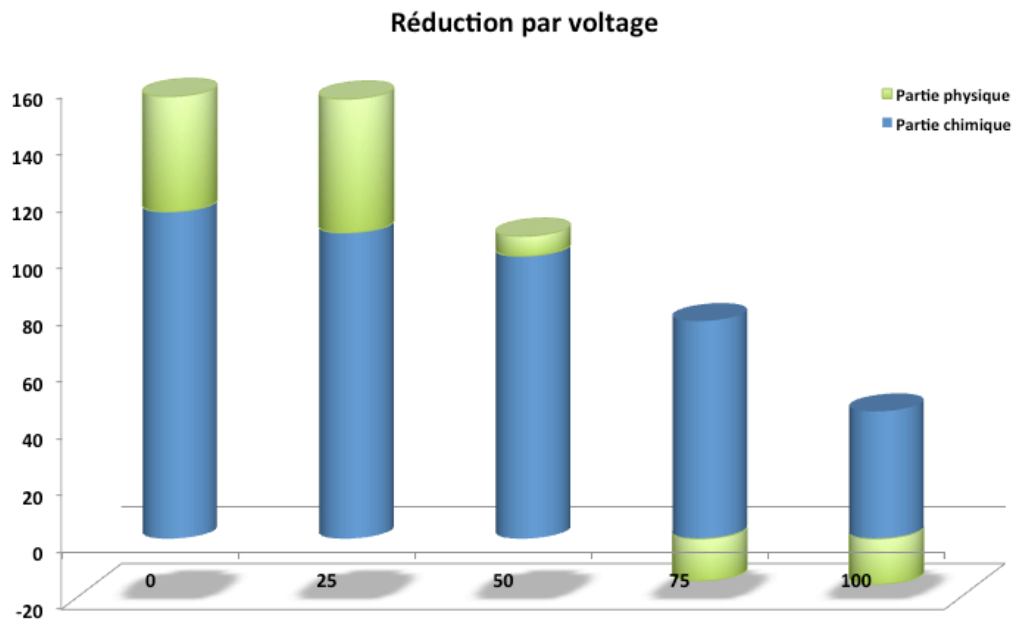


Tableau 2-51. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$.

% EDOP-Py$^+$	θ_{eau} (250 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	157,9	99,5	58,4
25	157,0	92,7	64,3
50	118,0	83,7	34,3
75	116,2	80,9	35,3
100	42,2	71,5	-29,3

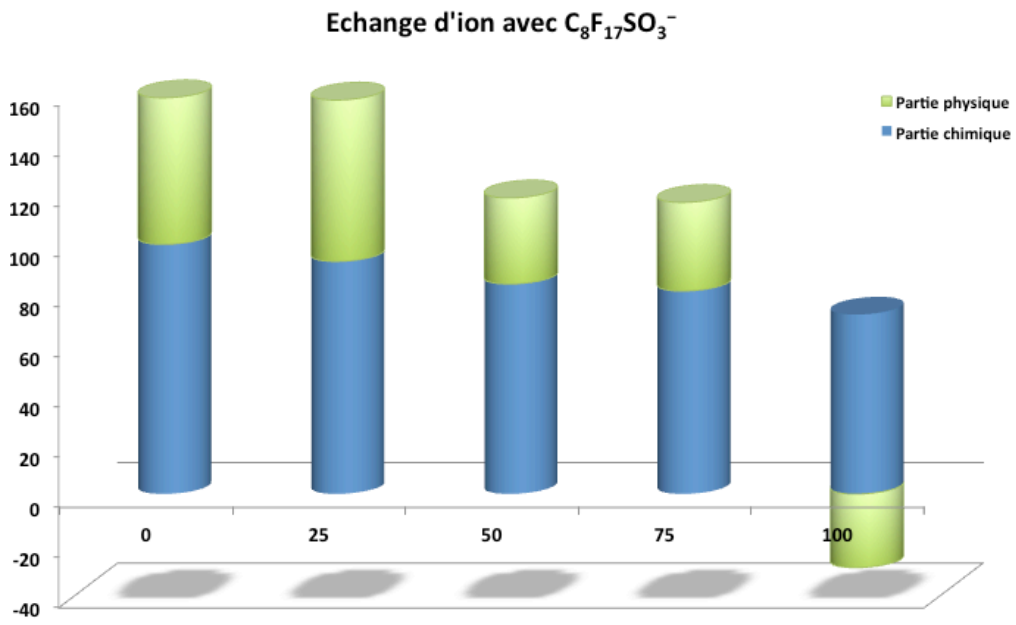


Fig. 2-36. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent à l'eau après chaque traitement.

Dans le cas du diiodométhane, pour PEDOP-F_8 et PEDOP-Py$^+$, l'effet des structures de surface est positif après chaque traitement.

Tableau 2-52. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après électrodéposition.

% EDOP-Py$^+$	θ_{diiodo} (250 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	146,1	98,0	48,1
25	150,4	96,3	54,1
50	110,4	88,0	22,4
75	82,0	46,3	35,7
100	38,3	36,0	2,3

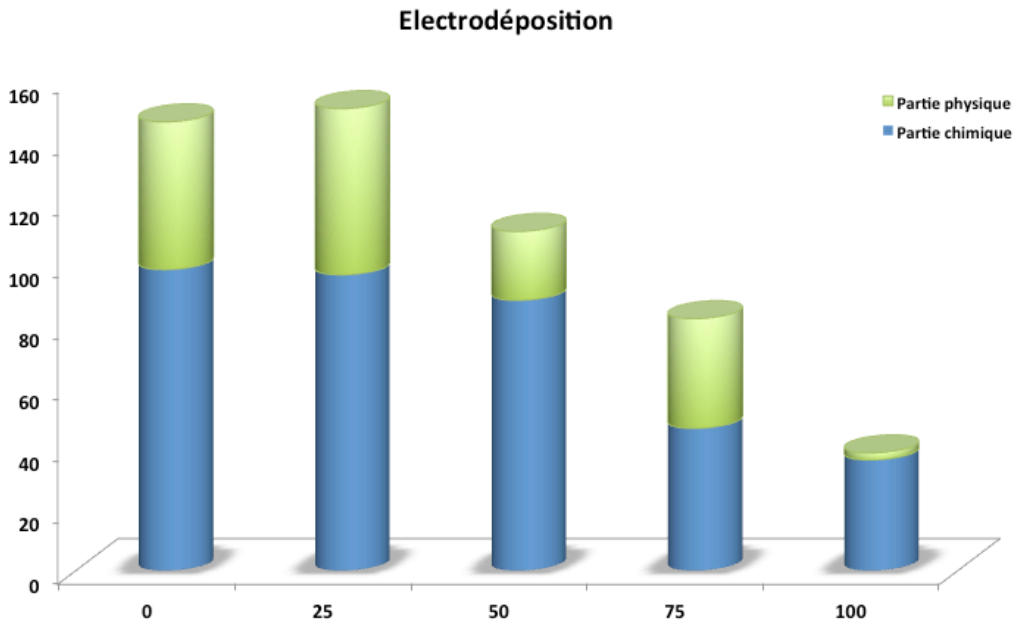


Tableau 2-53. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après réduction par voltage.

% EDOP-Py$^+$	θ_{diiodo} (250 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	148,6	99,9	48,7
25	147,2	89,2	58,0
50	98,1	76,8	21,3
75	72,3	49,0	23,3
100	35,4	31,4	4,0

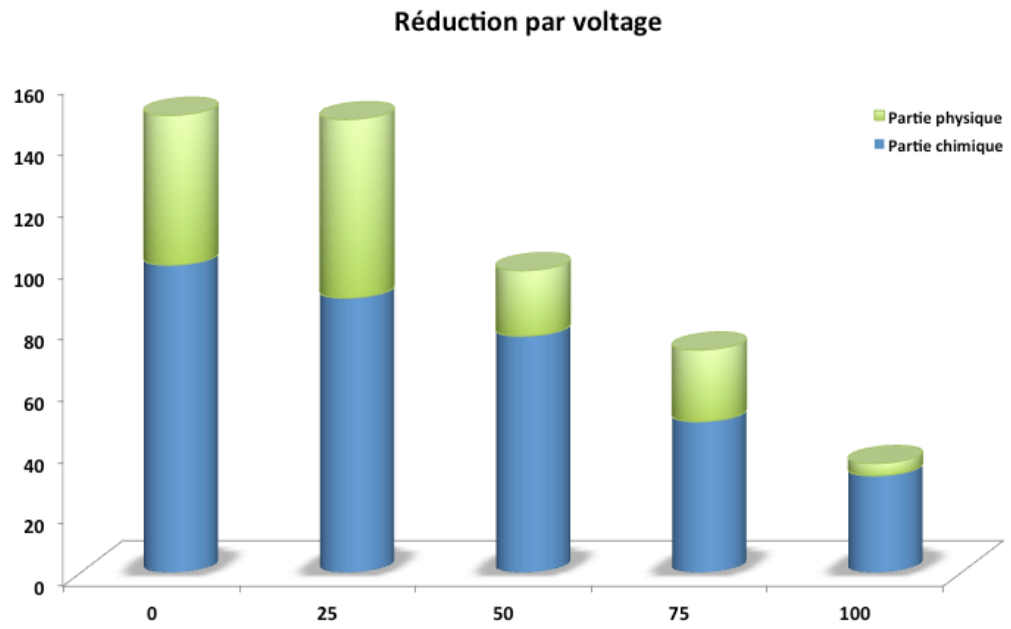


Tableau 2-54. Valeurs de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après échange des ions ClO_4^- des fonctions ammonium par $C_8F_{17}SO_3^-$.

% EDOP-Py$^+$	θ_{diiodo} (250 mC.cm^{-2})	Partie chimique θ^Y	Partie physique ($\theta - \theta^Y$)
0	145,7	89,0	56,7
25	143,8	84,6	59,3
50	97,2	74,5	22,7
75	115,5	58,6	56,9
100	66,8	46,6	20,2

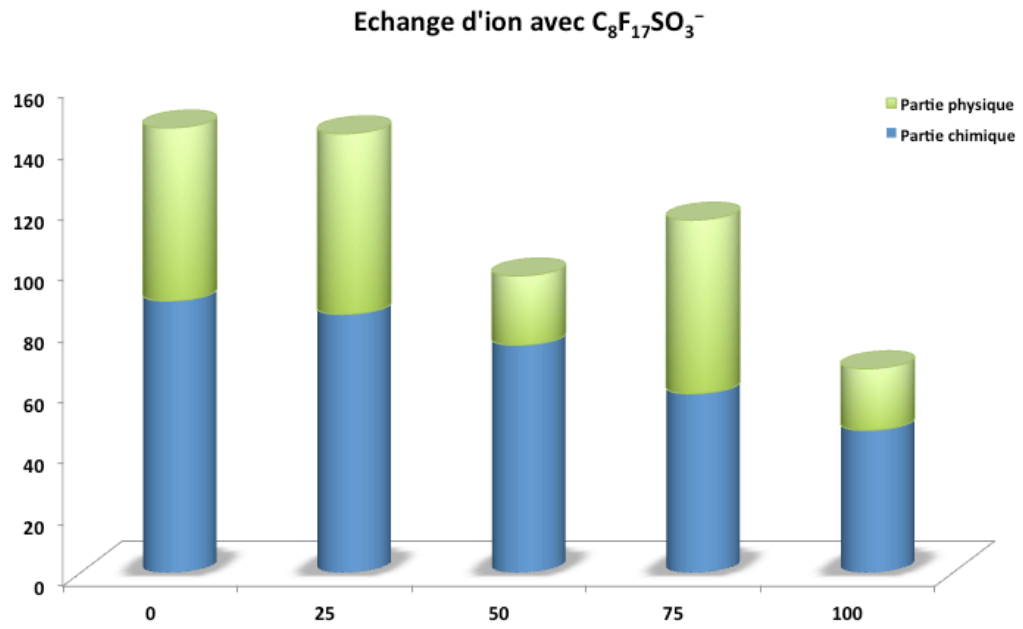


Fig. 2-37. Représentation schématique de l'effet des structures de surface (partie physique) et la capacité de répulsion intrinsèque du liquide (partie chimique) sur les angles de contact apparent au diiodométhane après chaque traitement.

IV.4. Conclusion de l'étude

Dans cette partie, nous avons montré la possibilité d'obtenir des matériaux ayant une double sensibilité (voltage et échange d'ions) par copolymérisation électrochimique de dérivés du 3,4-éthylènedioxypyrrole (EDOP) avec des chaînes fluorés et des groupes pyridinium. Bien que les chaînes fluorées aient été nécessaires pour atteindre des propriétés superoléophobes, les groupements pyridiums permettent d'avoir des propriétés commutables par échange de contre-ion. En outre, nous avons montré la possibilité d'avoir des angles de contact plus élevés avec de l'huile (diiodométhane) qu'avec de l'eau. Ce travail permet d'envisager de nouvelles stratégies pour les applications dans les membranes de séparation huile / eau, par exemple.

REFERENCES

Chapitre 2

Références

(1) M. A. Cohen Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Merller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov and S. Minko, *Nat. Mater.,* **2010**, 9, 101.

(2) L. Zhai, *Chem. Soc. Rev.,* **2013**, 42, 7148.

(3) Z. Ge, J. Hu, F. Huang and S. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.,* **2009**, 48, 1798.

(4) J. Hu, G. Zhang and S. Liu, *Chem. Soc. Rev.,* **2012**, 41, 5933.

(5) Z. Ge and S. Liu, *Chem. Soc. Rev.,* **2013**, 42, 7289.

(6) J. Hu and S. Liu, *Macromolecules,* **2010**, 43, 8315.

(7) A. S. Hoffman, *Adv. Drug Delivery Rev.,* **2013**, 65, 10.

(8) E. Cabane, X. Zhang, K. Langowska, C. G. Palivan and W. Meier, *Biointerphases,* **2012**, 7, 9.

(9) D. Ramachandrana and M. W. Urban, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 8300–8308.

(10) K. Zhang, H. Huang, G. Yang, J. Shaw, C. Yip and X. Y. Wu, *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 1248.

(11) J. Hu, H. Meng, G. Li and S. I. Ibekwe, *Smart Mater. Struct.* **2012**, 21, 053001/1.

(12) H. Meng, G. Li, *Polymer*, **2013**, 54, 2199.

(13) T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 1378.

(14) M. Wolfs, T. Darmanin and F. Guittard, *Polym. Rev.*, **2013**, 53, 460.

(15) T. Darmanin and F. Guittard, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, 656.

(16) E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 402, 1.

(17) T. Darmanin and F. Guittard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15627.

(18) T. Darmanin and F. Guittard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7928.

(19) S.-C. Luo, J. Sekine, B. Zhu, H. Zhao, A. Nakao and H.-h. Yu, *ACS Nano*, **2012**, 6, 3018.

(20) O. Dunand, T. Darmanin and F. Guittard, *ChemPhysChem*, **2013**, 14, 2947.

(21) H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama and K. Tsujii, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 3453.

(22) H. Zhang, J. Wang, Z. Zhou, Z. Wang, F. Zhang and S. Wang, *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, 29, 68.

(23) L. Xu, Z. Chen, W. Chen, A. Mulchandani and Y. Yan, *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, 29, 832.

(24) T. Darmanin and F. Guittard, *ChemPhysChem*, **2013**, 14, 2529.

(25) J. Huang, R. R. Koepsel, H. Murata, W. Wu, S. B. Lee, T. Kowalewski, A. J. Russel and K. Matyjaszewski, *Langmuir*, **2008**, 24 (13), 6785.

(26) C. Yao, X. Li, K. G. Neoh, Z. Shi and E. T. Kang, *J. Membrane. Sci.*, **2008**, 320, 259.

(27) G. Lu, D. Wu and R. Fu, *React. Funct. Polym.*, **2007**, 67, 355.

(28) N. Beyth, I. Yudovin-Farber, R. Bahir, A. J. Domb and E. I. Weiss, *Biomaterials*, **2006**, 27, 3995.

(29) C. H. Kim, J. W. Choi, H. J. Chun and K. S. Choi, *Polymer Bulletin*, **1997**, 38, 387.

(30) Z. Jia, D. Shen and W. Xu, *Carbohydrate Research*, **2001**, 222, 1.

(31) T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *Langmuir*, **2010**, 26, 17596.

(32) A. Marmur, *Soft Matter*, **2013**, 9, 7900.

(33) A. Marmur, *Langmuir*, **2008**, 19, 8343.

(34) M. Wolfs, T. Darmanin and F. Guittard, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 647.

(35) E. Poverenov, M. Li, A. Bitler and M. Bendikov, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 4019.

(36) R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **1936**, 28, 988.

(37) (a) A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, 40, 546;
(b) S. Baxter and A. B. D. Cassie, *J. Text. Inst., Trans.*, **1945**, 36, T67.

(38) M. Dobbelin, R. Tena-Zaera, R. Marcilla, J. Iturri, S. Moya, J. A. Pomposo and D. Mecerreyes, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**,19, 3326.

(39) T. Darmanin and F. Guittard, *Soft Matter*, **2013**, 9, 5982.

(40) T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. London,* **1805**, 95, 65.

(41) J. Bico, U. Thiele and D. Quere, *Colloids Surf.*, A **2002**, 206, 41.

(42) K. Kurogi, H. Yan and K. Tsujii, *Colloids Surf.*, A **2008**, 317, 592–597.

(43) J. Yang, Z. Zhang, X. Xu, X. Zhu, X. Men and X. Zhou, *J. Mater. Chem.,* **2012**, 22, 2834.

(44) J. A. Howarter, K. L. Genson and J. P. Youngblood, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 2022.

(45) J. A. Howarter and J. P. Youngblood, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 329, 127.

(46) J. A. Howarter and J. P. Youngblood, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3838.

(47) H. Sawada, M. Koizumi, T. Tojo, T. Ohnishi and T. Tomita, *Polym. Adv. Technol.*, **2005**, 16, 459.

(48) T. Darmanin and F. Guittard, *J. Colloid Interface Sci.,* **2013**, 408, 101.

(49) Z. Xue, S. Wang, L. Lin, L. Chen, M. Liu, L. Feng and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 4270.

(50) W. Zhang, Y. Zhu, X. Liu, D. Wang, J. Li, L. Jiang and J. Jin, *Angew. Chem., Int. Ed.*

2014, 53, 856.

(51) X. Gao, L.-P. Xu, Z. Xue, L. Feng, J. Peng, Y. Wen, S. Wang and X. Zhang, *Adv. Mater.,* **2014**, 26, 1771.

(52) Z. Wang, L. Zhu, W. Li and H. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2013**, 5, 10904.

(53) Q. Wen, J. Di, L. Jiang, J. Yu and R. Xu, *Chem. Sci.,* **2013**, 4, 591.

(54) J. Zeng and Z. Guo, *Colloids Surf.*, A **2014**, 444, 283.

(55) G. Zhang, X. Zhang, Y. Huang and Z. Su, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 6400.

(56) Z. Cheng, H. Lai, Y. Du, K. Fu, R. Hou, C. Li, N. Zhang and K. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2014**, 6, 636.

(57) C. H. Lee, S. K/ Kang, J. A. Lim, Y.-J. Kwark, H. S. Lim, J. Kim and J. H. Cho, *J. Mater. Chem.,* **2012**, 22, 14656.

(58) C. Jiang, Q. Wang and T. Wang, *New J. Chem.,* **2013**, 37, 810.

Chapitre 3

Du greffage post-fonctionnel aux propriétés de surface

Dans ce chapitre, l'objectif a été d'obtenir des surfaces réversibles à mouillabilité différente par action d'un ou plusieurs stimuli. Afin de présenter une sensibilité à un autre stimulus, il est possible de greffer des groupes fonctionnels sur la structure du monomère avant la polymérisation (ante-fonctionnalisation) ou directement sur les structures du polymère (post-fonctionnalisation).[1-5] C'est ce dernier point que nous étudions ici.

Au travers de deux études, la modification chimique de surface et la lumière UV seront les stimuli utilisés pour induire un changement de mouillabilité.

Ce chapitre peut être divisé en 2 parties :

- la première sera consacrée à la modification chimique de surface en utilisant des acides boroniques.
- la deuxième, l'utilisation de la lumière UV sur une double liaison post-greffée pour induire un changement de conformation de celle-ci.

I. Couplage par des acides boroniques

Nous rapportons pour la première fois l'utilisation d'esters boroniques comme un outil efficace pour des surfaces réversibles par post-fonctionnalisation. La liaison ester boronique permet la réversibilité des surfaces d'hydrophobie à hydrophile. Basée sur l'affinité bien connue entre un acide boronique et un glycol, cette stratégie offre la possibilité de jouer avec des propriétés hydrophobes de surface en ajoutant divers acides boroniques sur les surfaces portant des groupes glycol. Le post-fonctionnalisation peut alors être inversée afin de régénérer la surface glycol de départ. Ce chemin permet la préparation de diverses surfaces modifiables pour une large gamme d'applications dans les biocapteurs, le transport de liquide et les membranes de séparation.[6-16]

Dans ce travail, nous avons développé pour la première fois des surfaces modifiables hydrophobes / hydrophiles basées sur des esters boroniques. D'abord, un nouveau monomère EDOT portant un groupement glycol protégé a été synthétisé et électropolymérisé.

Après déprotection, les surfaces préparées ont été post-fonctionnalisées en utilisant divers acides boroniques. Les propriétés de surfaces fonctionnalisées ont été étudiées. Les différentes post-fonctionnalisation ont été comparées et la réversibilité de la fonctionnalisation de surface a également été étudiée sur plusieurs cycles (fonctionnalisation / défonctionnalisation) (figure 3-1).

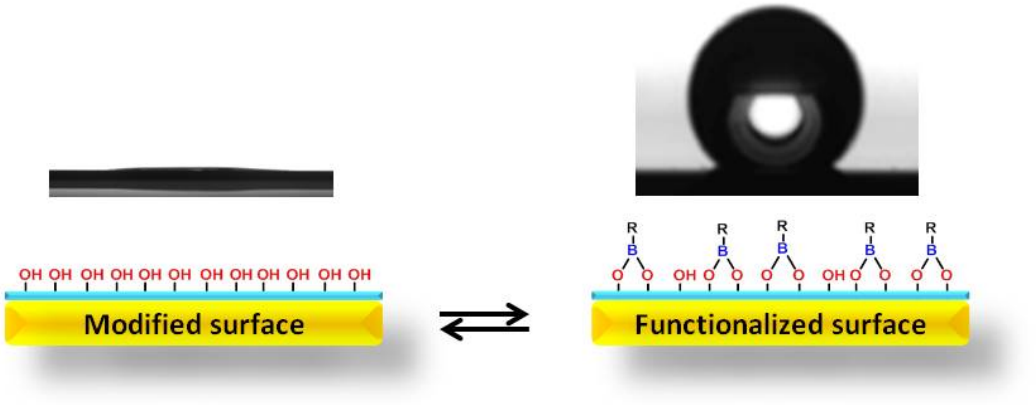


Fig. 3-1. Principe des surfaces commutables avec des esters boroniques.

I.1. Synthèse et post-fonctionnalisation

Afin de préparer des surfaces boroniques sensibles, la première étape a été la préparation d'un monomère support ayant un groupement glycol. Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur un dérivé EDOT avec un espaceur diester butane-di-oate. Le monomère a été choisi avec cet espaceur afin de diminuer l'encombrement stérique et de rendre plus facile l'électropolymérisation. Le monomère a été préparé en deux étapes à partir du 2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)méthanol (schéma 1, EDOT-OH). EDOT-OH a réagi d'abord avec de l'anhydride succinique, de la triéthylamine et une quantité catalytique de 4-diméthylaminopyridine. Cette réaction a donné EDOT-COOH sous forme d'un solide blanc (rendement de 88%). EDOT-COOH nouvellement formé a ensuite été mis à réagir avec du 2,3-isopropylidèneglycérol, du dicyclohexylcarbodiimide et une quantité catalytique de 4-diméthylaminopyridine. Cette deuxième et dernière étape a

donné le monomère protégé EDOT-Protect sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 68%.[17]

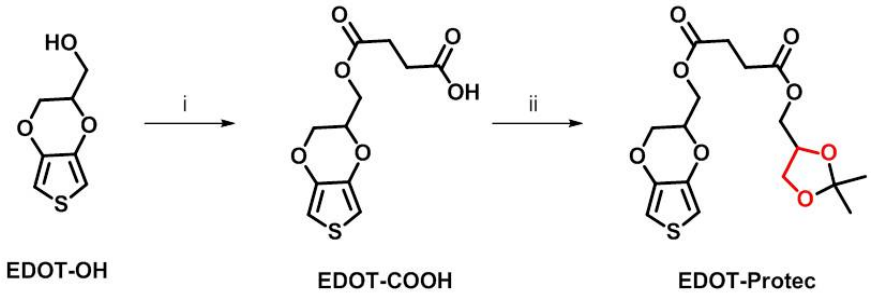


Schéma 3-1. Voie de synthèse du monomère EDOT-Protec

0,5 g de 2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)méthanol (2,9 mmol, 1 eq), 0,34 g d'anhydride succinique (3,4 mmol, 1,2 eq.), 0,53 g de triéthylamine (Et3N) (3,4 mmol, 1,2 eq.) et 10 mg de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) ont été dissous dans 30 mL de dichlorométhane (DCM). Le mélange a été agité pendant une nuit à température ambiante. Après filtration, le mélange a été extrait successivement avec 10 mL de solution aqueuse de HCl (4 M) et 10 mL de NaCl saturé. La phase organique est ensuite séchée sur du $MgSO_4$ et le solvant a été éliminé. Le composé est obtenu sous forme de solide blanc.

Ensuite, 0,8 g de 4-((2,3-dihydrothiéno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)méthoxy)-4-oxobutanoïque (EDOT-COOH) (2,9 mmol, 1,3 eq.), 0,3 g de (2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl) méthanol (2,2 mmol, 1 eq.), 0,6 g de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (2,9 mol, 1,3 eq.) et 10 mg de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) ont été dissous dans 30 mL de dichlorométhane. Le mélange a été agité pendant 24 h à température ambiante. Après filtration et évaporation du solvant, le produit a été

purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice, éluant : cyclohexane / éther, 70/30). Le composé est finalement obtenu sous forme d'huile incolore.

Le monomère a été caractérisé par RMN du proton et RMN du carbone. Les caractérisations sont résumées dans les tableaux suivants.

EDOT-Protec : (2,3-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)methyl) ((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl) succinate

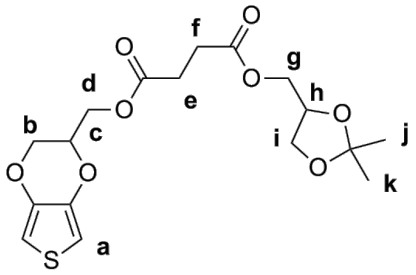


Fig. 3-2. Attribution des protons pour EDOT-Protec

Tableau 3-1. Données RMN ^{1}H ($CDCl_3$) pour EDOT-Protec

Proton	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Constante de couplage
a	6,29	2H	s	
b + c + d + g + i	3,90-4,32	9H	m	
h	3,60	1H	m	
e + f	2,62	4H	s	
j	1,37	3H	s	
k	1,30	3H	s	

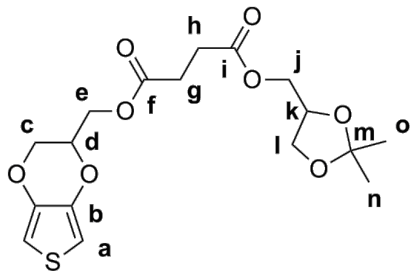


Fig. 3-3. Attribution des carbones pour EDOT-Protec

Tableau 3-2. Données RMN ^{13}C ($CDCl_3$) pour EDOT-Protec

Carbone	δ (ppm)
f	171,91
i	171,79
b_2	141,16
b_1	140,97
m	109,87
a_1	100,06
a_2	99,96
e	73,47
k	71,33
l	66,23
c	65,51
j	65,09
e	62,53
g	28,80
h	26,67
n + o	25,33

I.2. Matériel et méthodes

Le monomère préparé EDOT-Protect est ensuite polymérisé par voie électrochimique (schéma 2 i). Le polymère a été électrodéposé à un potentiel constant de 1,42 V par rapport à SCE et en utilisant une charge de dépôt de 100 $mC.cm^{-2}$. Les substrats ont été finalement lavés trois fois dans de l'acétonitrile et séchés lentement.

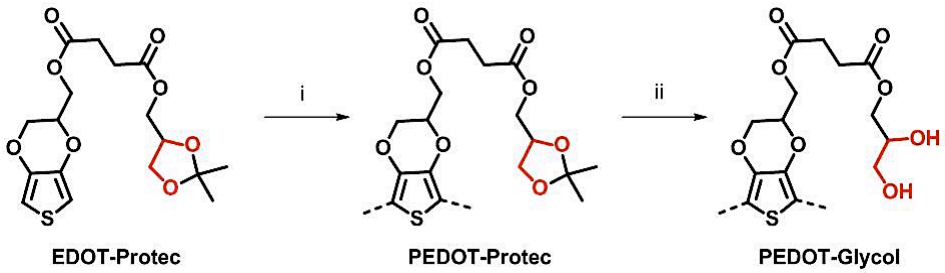


Schéma 3-2. Préparation du polymère PEDOT-glycol.

Le substrat déposé (PEDOT-Protec) est alors déprotégé (schéma 3-2) dans des conditions acides pour libérer les groupements glycol (PEDOT-glycol). Le groupement glycol peut ensuite être engagé dans une réaction avec un acide boronique pour former une liaison ester boronique réversible (figure 3-4).



Fig. 3-4. Formation d'une liaison ester boronique.

Divers acides boroniques disponibles dans le commerce avec des fragments phényl, naphtalène, anthracène, phénanthrène et pyrène ont été utilisés afin d'observer

l'impact de la post-fonctionnalisation chimique sur les propriétés de surface. Les polymères fonctionnalisés sont présentés dans la figure 3-5.

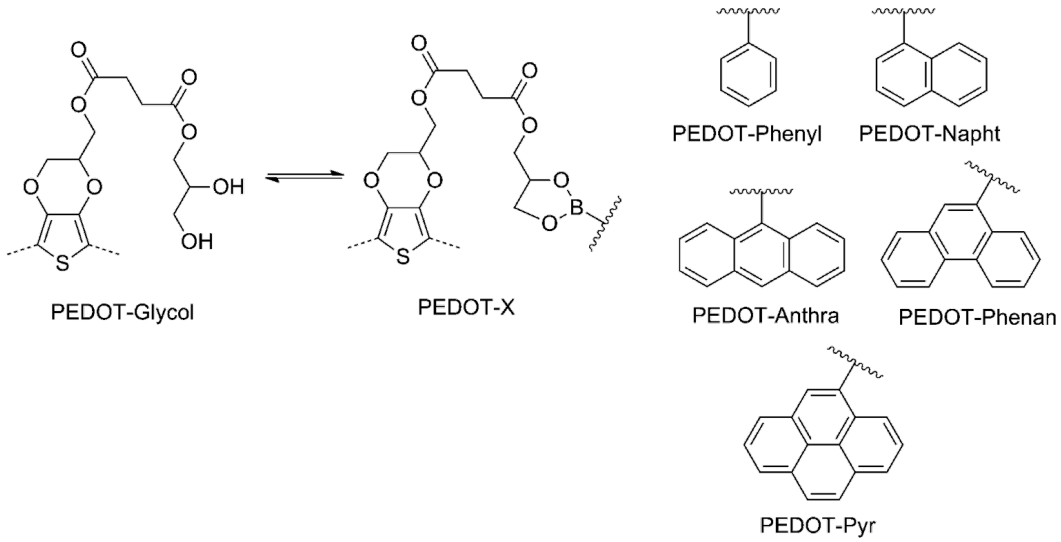


Fig 3-5. Surface post-fonctionnalisée avec divers acides boroniques.

Déprotection de surface : PEDOT-Protec a été immergé dans 10 mL de mélange 2/3 de THF et 1/3 d'une solution aqueuse 1 M HCl. Le mélange a été agité pendant 24 h. Le polymère est ensuite lavé successivement 3 fois avec de l'éthanol. Le substrat a ensuite été séché.

Fonctionnalisation de surface : le substrat PEDOT-glycol a été immergée dans 10 mL d'une solution 1 M de chaque acide boronique dans de l'éthanol. Le mélange a été agité pendant 24h. Le polymère est ensuite lavé successivement 3 fois avec de l'éthanol. Le substrat a ensuite été séché.

Défonctionnalisation de surface : le substrat fonctionnalisé a été immergé dans 10 mL de mélange 2/3 de THF et 1/3 d'une solution aqueuse 1 M HCl. Le mélange a été

agité pendant 24 h. Le polymère est ensuite lavé successivement 3 fois avec de l'éthanol. Le substrat a ensuite été séché.

I.3. Résultats et discussion

Après la post-fonctionnalisation, la mouillabilité des surfaces a été étudiée. Les résultats sont présentés dans la figure 3-6. Le substrat déprotégé PEDOT-glycol portant des groupes hydroxyles polaires est très hydrophile avec un angle de contact $\theta_{eau} < 15°$. Toutes les surfaces d'esters boroniques formés montrent une augmentation des propriétés hydrophobes. Le caractère hydrophobe de la surface dépend de la nature de la chaîne latérale et les propriétés hydrophobes augmentent avec le nombre de noyaux aromatiques de la chaîne latérale. Par rapport à PEDOT-glycol, PEDOT-Phenyl peut être décrit comme le plus hydrophile avec $\theta_{eau} = 37°$. PEDOT-Napht est plus hydrophobe que le précédent mais est décrit comme hydrophile avec $\theta_{eau} = 67°$. PEDOT-Anthra et PEDOT-Phenan portant le même nombre de cycles aromatiques donnent des résultats très similaires avec respectivement $\theta_{eau} = 91°$ et $\theta_{eau} = 87°$. Les deux sont à la limite de l'hydrophilie / hydrophobie. Seul PEDOT-Pyr peut être décrit comme très hydrophobe avec $\theta_{eau} = 135°$. Globalement, les surfaces modifiées peuvent être décrites comme hydrophile ou légèrement hydrophobe, les résultats sont cohérents avec les angles de contact apparents décrits dans la littérature pour des surfaces portant des structures aromatiques.[13] Seul PEDOT-Pyr peut étonnamment être décrit comme très hydrophobe, l'analyse de la morphologie est nécessaire pour expliquer ce résultat.

De plus, les angles de contact dynamiques révèle que la surface peut être décrite comme étant très adhérente. Une goutte d'eau reste collée sur la surface, même si la surface est inclinée à 90° (figure 3-7). Cette propriété, appelée parahydrophobe, est compatible avec les surfaces aromatiques décrites dans la littérature.[18]

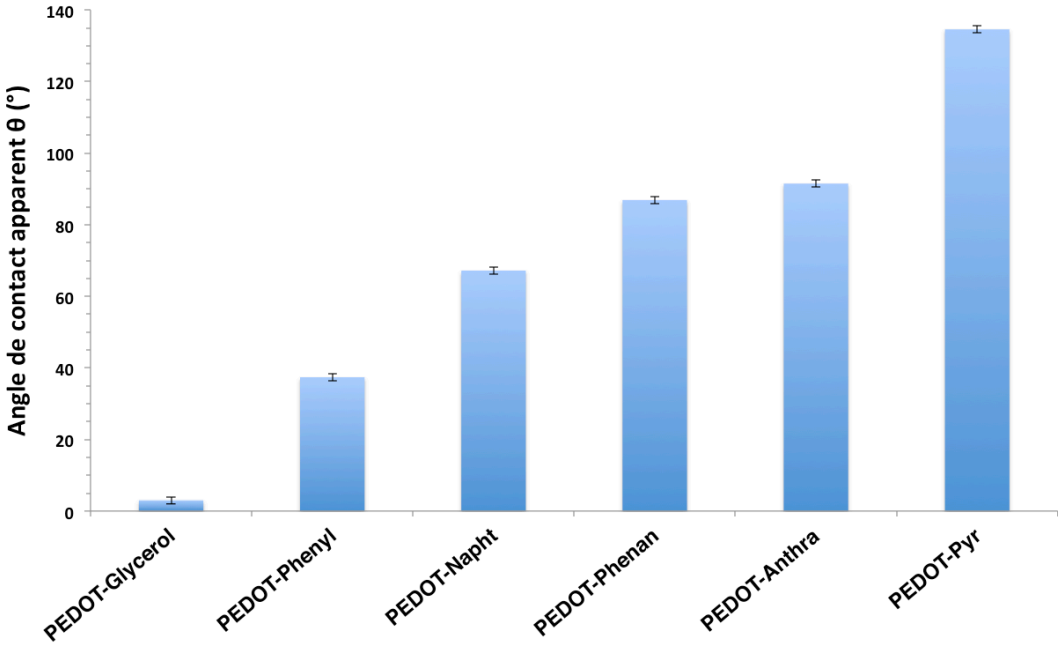


Fig. 3-6. Angles de contact apparent à l'eau en utilisant différents acides boroniques.

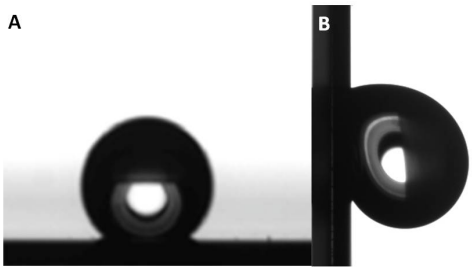


Fig. 3-7. Exemple de propriétés parahydrophobes pour les surfaces PEDOT-Pyr.
(a) surface horizontale, (b) surface verticale.

Les morphologies de surface des surfaces modifiées ont également été étudiées en utilisant les images MEB. Les images obtenues sont rapportées dans la figure 3-8.

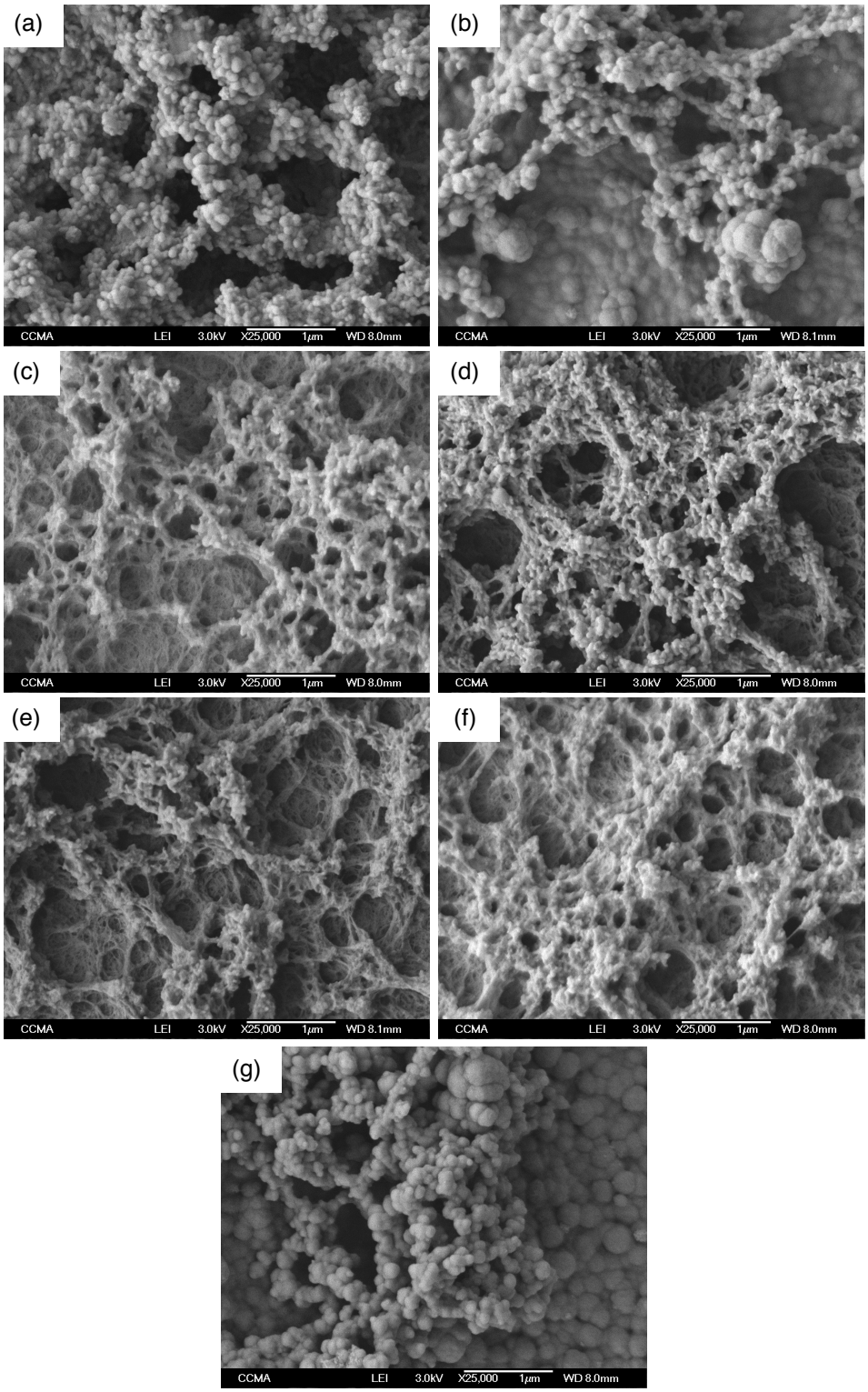


Fig. 3-8. Images MEB pour les surfaces modifiées et non modifiées : (a) PEDOT-Protec, (b) PEDOT-Glycol, (c) PEDOT-Phenyl, (d) PEDOT-Napht, (e) PEDOT-Anthra, (f) PEDOT-Phenan et (g) PEDOT-Pyr ; Grossissement : × 25 000.

PEDOT-glycol non modifié révèle une morphologie globulaire bien définie avec une grande porosité (figure 3-8.(b)). Après modification, la morphologie globulaire change pour des morphologies fibrillaires rugueuses (figure 3-8 (c), (d), (e), (f)). Pour PEDOT-Pyr, la morphologie redevient globulaire (figure 3-8 (g)) et est similaire aux surfaces possédant des chaines fluorées. Ce résultat est cohérent avec la variation de la mouillabilité. Il est intéressant à voir, pour les différentes espèces aromatiques utilisées pour la post-fonctionnalisation des morphologies n'a pas beaucoup changé jusqu'à PEDOT-Pyr, les résultats ont été confirmés par des mesures de rugosité (tableau 3-3). Seul PEDOT-Pyr peut être décrit comme un peu plus rugueux avec une morphologie apparente différente, ce qui peut être expliqué par les forts effets π stacking possible avec le groupement pyrène (figure 3-8 (g)). Hormis le cas de PEDOT-Pyr, pour les surfaces modifiées, les morphologies sont très similaires, le changement de mouillabilité semble dépendre davantage de l'hydrophobe intrinsèque des surfaces que les morphologies.

Tableau 3-3. Paramètres de rugosité (R_a et R_q) en fonction de chaque polymère PEDOT greffé (valeurs en nm)

	Polymère						
	PEDOT-Protec	**PEDOT-Glycérol**	**PEDOT-Phenyl**	**PEDOT-Napht**	**PEDOT-Phenan**	**PEDOT-Anthra**	**PEDOT-Pyr**
R_a	301 ± 4	99 ± 5	95 ± 9	105 ± 17	113 ± 23	89 ± 8	130 ± 6
R_q	425 ± 10	158 ± 8	156 ± 21	194 ± 12	175 ± 30	145 ± 10	202 ± 30

La liaison ester boronique a également été étudiée pour sa réversibilité. PEDOT-glycol a été fonctionnalisé en utilisant le pyrène (PEDOT-Pyr) afin d'obtenir des

changements significatifs sur la mouillabilité de surface. PEDOT-Pyr a ensuite été défonctionnalisé afin de redonner le polymère de départ PEDOT-glycol. Ce cycle montre la réversibilité et l'application possible de ce type de fonctionnalisation pour l'élaboration de surfaces commutables. Ce cycle (fonctionnalisation / défonctionnalisation) a été réalisé plusieurs fois sans aucune modification des propriétés de surface pour chaque étape (figure 3-9). Les résultats montrent clairement la réversibilité de la post-fonctionnalisation.

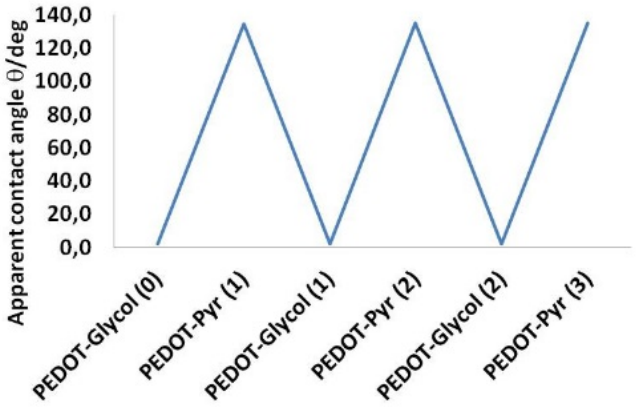


Fig. 3-9. Surface post-fonctionnalisée réversible

I.4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons introduit pour la première fois l'utilisation d'esters boroniques pour une post-fonctionnalisation de surfaces. Ce processus chimique a permis d'élaborer des surfaces commutables et entièrement réversibles avec différentes propriétés de très hydrophile à très hydrophobe. En fonction de l'acide boronique utilisé il a été possible d'ajuster les caractéristiques de surface. Les

propriétés réversibles des modifications ont permis la préparation de surfaces programmables, commutables et de revenir à la surface de départ afin de les réutiliser. Les résultats permettent d'envisager ces matériaux pour une large gamme d'applications dans les biocapteurs, le transport de liquide et les membranes de séparation par exemple.

II. Stimulation d'une double liaison carbone-carbone par lumière UV

Les molécules photochromiques ont suscité un grand intérêt dans la recherche en raison de leurs applications prometteuses pour des biomolécules, gestion de l'énergie, le stockage de l'information, et la nano-technologie.[19] Ce photochromisme peut être réalisé soit par photo-isomérisation réversible E / Z ou des réactions de photocyclisation.[20] Les alcènes présentent de grandes séparations en λ_{max} entre les isomères E et Z, de sorte que la photoisomérisation pourrait être l'une des forces motrices pour réaliser une rotation unidirectionnelle autour de la liaison carbone-carbone.[21] Dans ce travail, nous avons développé le greffage d'alcools fluorés possédant une double liaison carbone-carbone ainsi que l'effet de la lumière UV sur celle-ci. Les propriétés de surfaces fonctionnalisées ont été étudiées pour leurs mouillabilités et morphologies. Les différentes post-fonctionnalisation ont été comparées et la réversibilité de la stimulation de la double liaison carbone-carbone a également été étudié sur plusieurs cycles (lumière UV / lumière visible).

II.1. Synthèse et post-fonctionnalisation

Afin de préparer des surfaces sensibles à la lumière, la première étape est la préparation d'un monomère support possédant un groupement acide à l'extrême surface. Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur un dérivé EDOT avec un espaceur diester butane-di-oate (cf. paragraphe précédent).

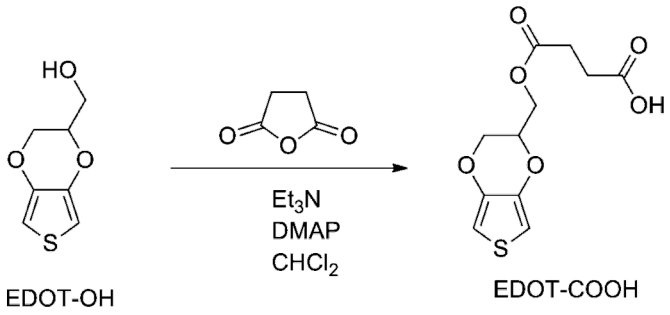


Schéma 3-3. Voie de synthèse du monomère EDOT-COOH.

II.2. Matériel et méthodes

Le monomère préparé EDOT-COOH a ensuite été polymérisé par voie électrochimique (schéma 3-4). Le polymère a ensuite été électrodéposé à un potentiel constant de 1,42 V par rapport à SCE et en utilisant une charge de dépôt de 100 $mC.cm^{-2}$. Les substrats ont été finalement lavées trois fois dans de l'acétonitrile et séchés lentement.

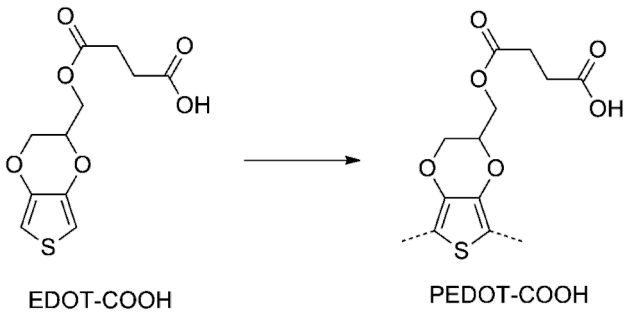


Schéma 3-4. Préparation du polymère PEDOT-COOH.

Le substrat PEDOT-COOH a été immergé dans 10 mL d'une solution de CH_2Cl_2 contenant 100 mg de DCC, 100 mg d'alcool fluoré (C_6F_{13}-OH et C_8F_{17}-OH) et 100 mg de DMAP préalablement agitée (schéma 3-5). Le mélange a été agité pendant 3, 6, 12 et 24 h pour un suivi cinétique. Le polymère est ensuite lavé successivement 3 fois avec de l'éthanol. Le substrat a ensuite été séché.

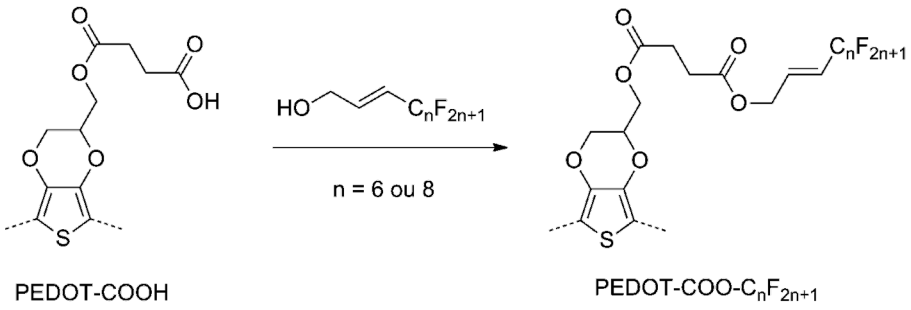


Schéma 3-5. Préparation du polymère fonctionnalisé par les alcools fluorés.

II.3. Résultats et discussion

Après la post-fonctionnalisation, toutes les surfaces ont été étudiées pour leur mouillabilité. Les résultats sont présentés dans la figure 3-10 et les résultats de l'étude cinétique sur PEDOT-COO-C_8F_{17} en figure 3-11. Comme prévu, le substrat déposé PEDOT-COOH portant des groupements carboxyliques polaires est très hydrophile avec un angle de contact apparent θ = 24,4°. Toutes les surfaces fonctionnalisées avec les alcools fluorés montrent une augmentation significative des propriétés hydrophobes. Par rapport à la cinétique de la réaction de post-fonctionnalisation, PEDOT-COO-C_8F_{17} (3 h) peut être décrit comme le moins hydrophobe avec θ_{eau} = 118,7°, PEDOT-COO-C_8F_{17} (24 h) est le polymère le plus hydrophobe avec θ_{eau} = 131,3°. PEDOT-COO-C_8F_{17} (6 h) et PEDOT-COO-C_8F_{17} (12 h) ont des propriétés intermédiaire avec θ_{eau} = 126,3° et 129,4°, respectivement. PEDOT-COO-C_6F_{13} a été obtenu après une post-fonctionnalisation de 24h et donne des résultats similaires à PEDOT-COO-C_8F_{17} (24 h) avec θ_{eau} = 130,4°. Les deux sont décrit comme parahydrophobe avec un caractère collant lorsque la goutte est déposée.

Globalement, les surfaces modifiées peuvent être décrites comme étant hydrophobe, les résultats sont cohérents avec les angles de contact apparents décrits dans la littérature pour des surfaces fonctionnalisées par des chaines fluorées.[22]

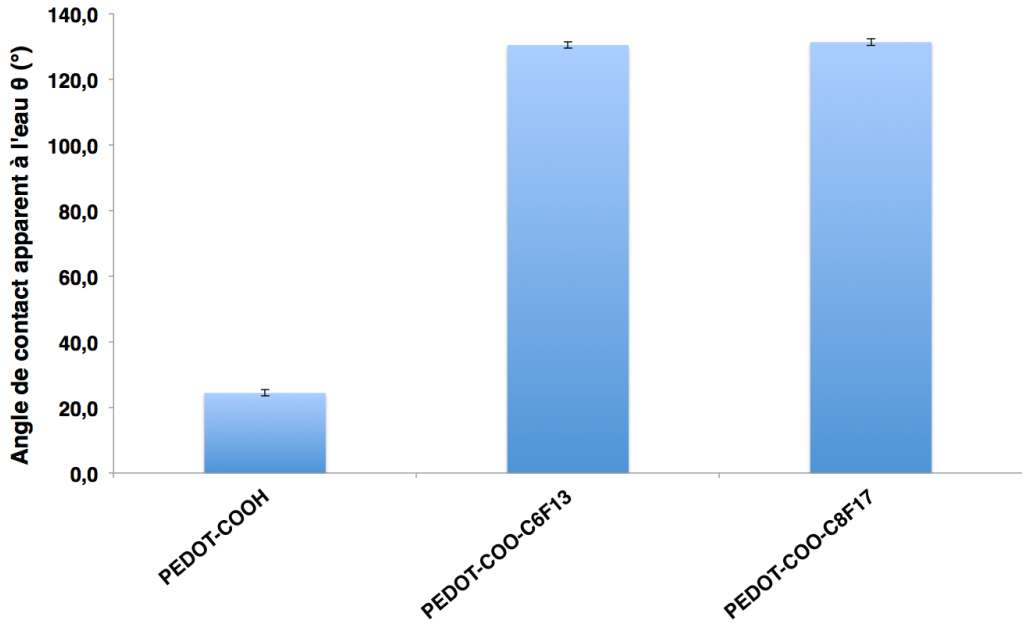


Fig. 3-10. Angles de contact apparent à l'eau en utilisant différents alcools fluorés.

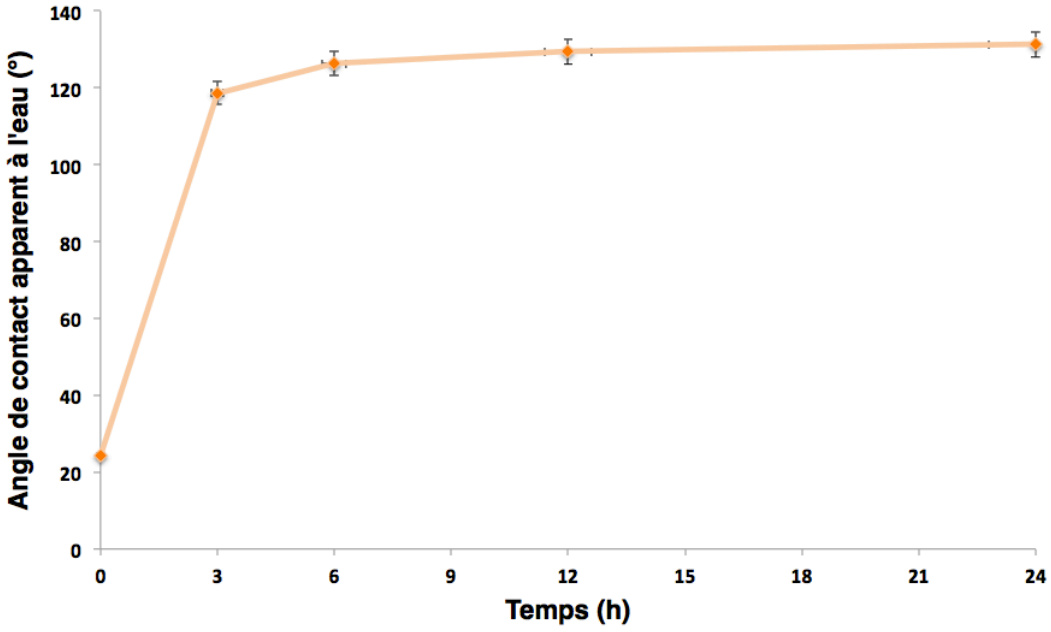


Fig. 3-11. Angles de contact apparent à l'eau en fonction du temps de réaction avec l'alcool C_8F_{17}-OH.

Les morphologies de surface des surfaces modifiées ont également été étudiées en utilisant les images MEB. Les images obtenues sont rapportées dans la figure 3-12.

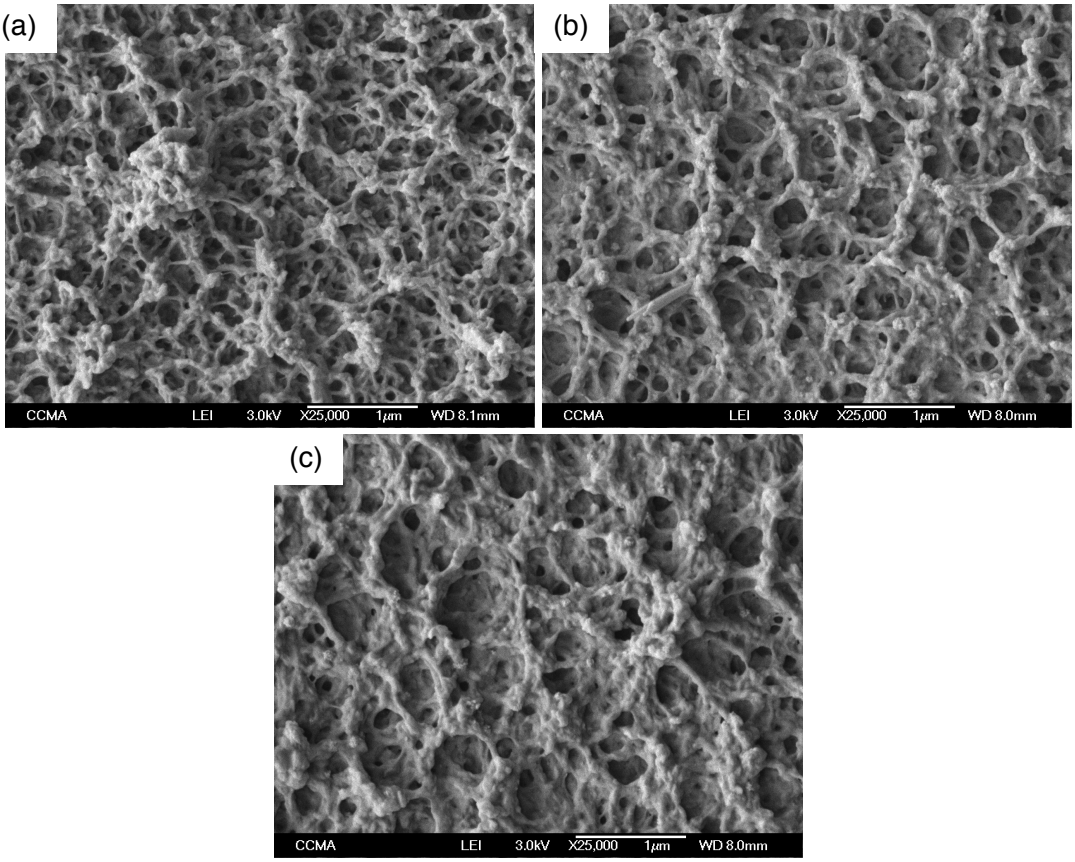


Fig. 3-12. Images MEB pour les surfaces modifiées et non modifiées : (a) PEDOT-COOH, (b) PEDOT-COO-C_6F_{13}, (c) PEDOT-COO-C_8F_{17} ; Grossissement : × 25 000.

PEDOT-COOH révèle une morphologie fibreuse bien définie avec une grande porosité (figure 3-12 (a)). Après modification, la morphologie fibreuse ne change pas malgré la présence des chaines fluorées, connues dans la littérature[22] pour donner des structures globulaires (figure 3-12 (b) et (c)). Il est intéressant de noter que pour les différentes espèces fluorées utilisées pour la post-fonctionnalisation, les morphologies n'ont pas beaucoup changé, mais il y a un changement très important sur les valeurs de la rugosité. Les résultats sont donnés en figure 3-13. Les résultats

de la rugosité en fonction du temps sont présentés en figure 3-14. Un greffage durant 24 h augmente fortement la rugosité tandis que l'angle de contact à l'eau ne varie pas de façon significatif.

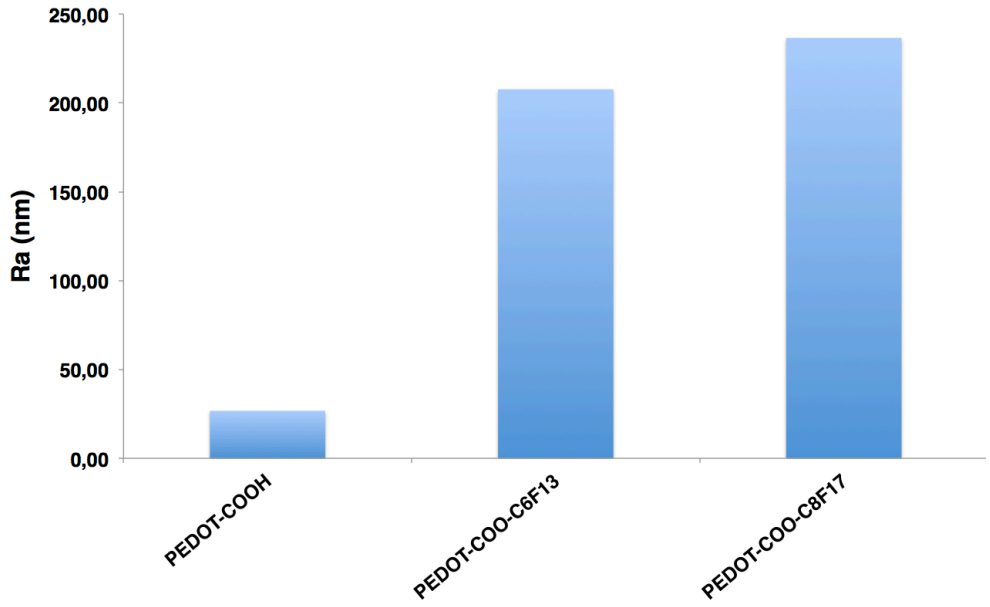


Fig. 3-13. Mesures de rugosité des surfaces modifiées et non modifiées.

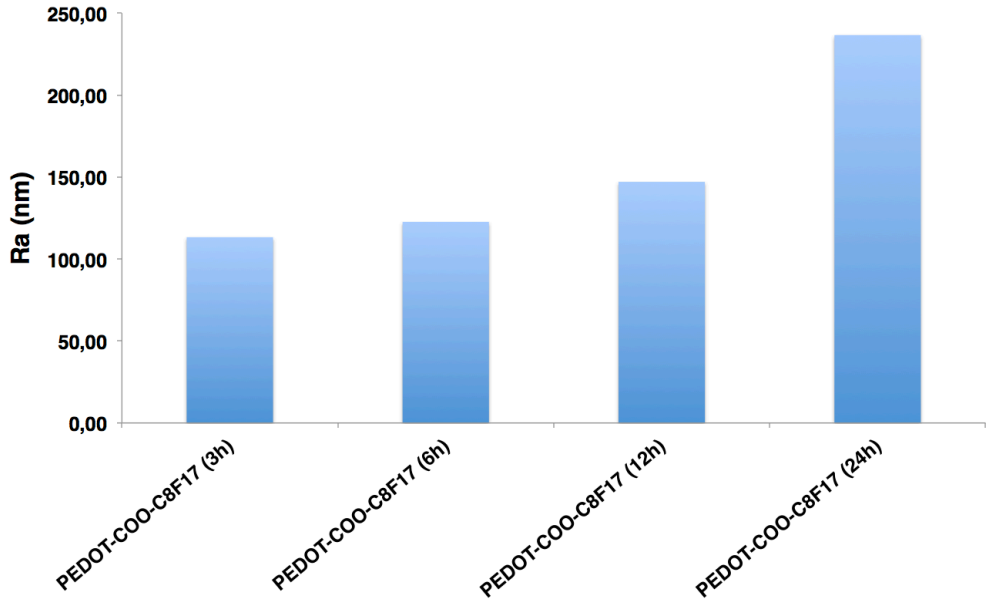


Fig. 3-14. Mesures de rugosité de la cinétique de greffage.

Les surfaces ont, par la suite, été exposées à une lampe qui émet de la lumière UV (230V - 50 Hz – $v_{théorique}$ = 254 nm). Les surfaces ont été irradiées entre 1 et 30 min, aucun changement de l'angle de contact à l'eau n'a été observé. L'hypothèse la plus probable serait que la lampe utilisée n'émet pas à la longueur d'onde nécessaire pour le changement de conformation de *cis* à *trans*. La littérature décrit des plages de longueurs d'onde de 300 à 500 nm en fonction des molécules.

La perspective de cette étude serait d'analyser par UV les alcools fluorés pour déterminer quelle serait longueur d'onde nécessaire pour le basculement de la double liaison carbone-carbone, ainsi d'adapter la source émettrice et de mesurer la variation de l'angle de contact.

I.4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons décrit l'utilisation d'alcools fluorés pour une post-fonctionnalisation de surfaces. Ce processus chimique a permis d'élaborer des surfaces très hydrophobes à partir de surfaces très hydrophiles. La double liaison carbone-carbone présente sur le greffon fluoré a permis pour la première fois d'utiliser la lumière UV comme stimulus réversible et commutable sur des surfaces électrodéposées. Les premiers tests n'ont pas donnés les résultats attendus, ce qui donnera lieu à des perspectives pour cette étude. Ces matériaux peuvent être envisagés pour une large gamme d'applications par exemple dans les biocapteurs ou dispositifs optiques.

REFERENCES

Chapitre 3

Références

(1) G. Godeau, J. N'Na, T. Darmanin and F. Guittard, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119 (22), 6873.

(2) G. Godeau, T. Darmanin and F. Guittard, *J. Colloid Interfaces Sci.,* **2015**, 457, 72.

(3) G. Godeau, T. Darmanin and F. Guittard, *React. Funct. Polym.*, **2015**, 96, 44.

(4) G. Godeau, T. Darmanin and F. Guittard, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 63945.

(5) G. Godeau, T. Darmanin and F. Guittard, *ChemPlusChem*, **2015**, 10.1002/cplu.201500214

(6) E. Katz, L. Sheeney-Hai-Ichia, B. Basnar, I. Felner and I. Willner, *Langmuir,* **2004**, *20*, 9714.

(7) X. Wang, A. B. Kharitonov, E. Katz and I. Willner, *Chem. Commun.* **2003**, *13*, 1542.

(8) M. Cheng, Q. Liu, G. Ju, Y. Zhang, L. Jiang and F. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 306.

(9) Y. Lai, Y. Tang, J. Gong, D. Gong, L. Chi, C. Lin and Z. Chen, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7420.

(10) Z. Cheng, J. Wang, H. Lai, Y. Du, R. Hou, C. Li, N. Zhang and K. Sun, *Langmuir,* **2015**, *31*, 1393.

(11) H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14458.

(12) D. Tian, Z. Guo, Y. Wang, W. Li, X. Zhang, J. Zhai and L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 536

(13) T. Darmanin and F. Guittard, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1631.

(14) Y. Si and Z. Guo, *Nanoscale,* **2015**, *7*, 5922.

(15) Y. Tian, B. Su and L. Jiang, *Adv. Mater.* **2014**, *24*, 6872.

(16) B. Bhushan, Y. C. Jung and K. Koch, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2009**, *367*, 1631.

(17) L. Zhang, Y. Wen, Y. Yao, J. Xu, X. Duan and G. Zhang, *Electrochim. Acta,* **2014**, *116*, 343.

(18) T. Darmanin, M. Wolfs, S. Amigoni and F. Guittard, *Mater. Manuf. Processes*, **2015**, DOI: 10.1080/10426914.2015.1025972.

(19) W.A.Velema, W. Szymanski and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc*. **2014**, 136, 2178.

(20) D. Bleger, J.Schwarz, A. M. Brouwer and S.Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134,20597.

(21) X. Guo, J. Zhou, M. A. Siegler, A. E. Bragg and H. E. Katz, *Angew. Chem.*, **2015**, 16, 4864.

(22) T. Darmanin, and F. Guittard, *Langmuir*, **2009**, 25, 5463.

Conclusion

Le challenge global de ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine des 'Smart materials' pour l'élaboration de surfaces à mouillabilité commutable et réversible par électrodéposition. Des surfaces à changement de mouillabilité sont connues et décrites dans la littérature depuis quelques années, mais très peu sont élaborées par électrodéposition.

Deux stratégies ont été mises en place pour ce travail de thèse par copolymérisation d'une part et par post-fonctionnalisation d'autre part. La première stratégie a été une copolymérisation de deux monomères, l'un fluoré permettant d'atteindre des propriétés superhydrophobes ou superoléophobes et un monomère contenant un groupement ammonium, utilisé pour changer la mouillabilité à l'eau et à l'huile par échange ionique.

De cette stratégie, les principaux résultats sont :

- des propriétés superhydrophobes ont été atteintes par introduction du monomère ammonium hydrophile en raison d'un changement de morphologie de surface et l'obtention d'une rugosité multi-échelle.
- par dédopage du polymère et échange d'ions (ClO_4^- par BF_4^-, Tf_2N^- ou $C_8F_{17}SO_3^-$), les propriétés de répulsion sélective d'huiles ont été affectées. Les propriétés oléophobes les plus élevées ont été obtenues avec les ions ClO_4^- par BF_4^-.

- une diminution sélective de l'angle de contact à l'eau a été observée en comparaison à celles des huiles (diiodométhane et hexadécane) permettant d'avoir des propriétés oléophobes plus élevées qu'hydrophobes (figure 1).

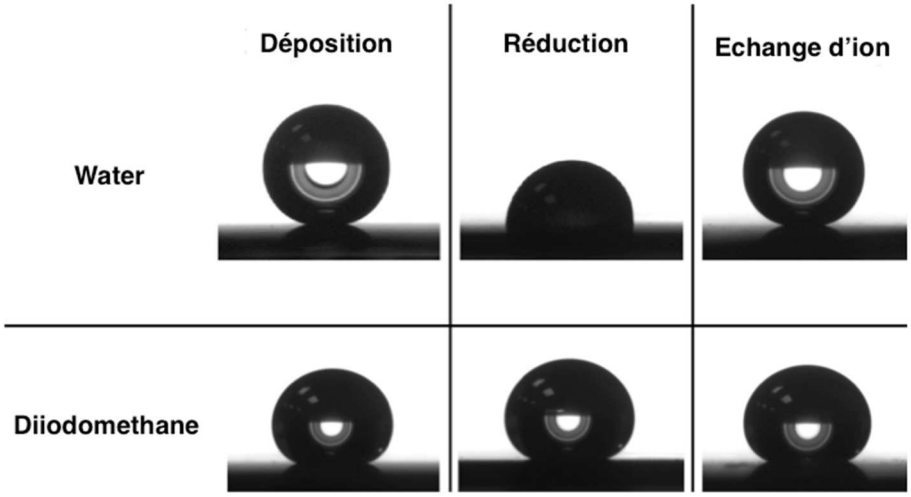


Fig. 1. Images de gouttes d'eau et de diiodométhane après électrodéposition, réduction en changeant le voltage et échange d'ions avec des ions Tf_2N^- hydrophobes (ici, le copolymère contient 25% de EDOT-Py^+).

La deuxième stratégie a été la modification d'une surface polymère par post-fonctionnalisation. Cette méthode a permis de modifier, de façon réversible ou non, des surfaces cibles en utilisant des greffons sensibles à un ou plusieurs stimuli comme par exemple des alcools fluorés possédant une double liaison carbone-carbone sensible à la lumière UV.

De cette stratégie, les principaux résultats sont :

- l'utilisation pour la première fois d'esters boroniques pour la post-fonctionnalisation de surfaces.

- le greffage chimique a permis d'élaborer des surfaces commutables et entièrement réversibles avec une propriété de mouillabilité modulable de très hydrophile à très hydrophobe, selon la nature de l'acide boronique.
- même si les premiers tests n'ont pas été concluants, la double liaison carbone-carbone est un motif viable pour l'utilisation de la lumière UV comme stimulus extérieur.

Ce travail doctoral a conduit, à ce jour, à 4 publications dans des journaux internationaux, dont une publication acceptée sous correction ainsi qu'un prix du meilleur poster en conférence.

- S. Taleb, T. Darmanin, F. Guittard, « Superhydrophobic conducting polymers with switchable water and oil repellency by voltage and ion exchange » **RSC Advances**, 4, 2014, 3550-3555.
- S. Taleb, T. Darmanin, F. Guittard, « Elaboration of voltage and ion echange stimuli-responsive conducting polymers with selective switchable liquid-repellency », **ACS Applied Materials & Interfaces**, 6, 2014, 7953-7960.
- S. Taleb, T. Darmanin, F. Guittard, « Superoleophobic/ superhydrophobic PEDOP conducting copolymers with dual-responsivity by voltage and ion exchange », **Materials Today Communication**, in press.
- S. Taleb, E. Noyer, G. Godeau, T. Darmanin, F. Guittard, « Switchable surface wettability using the boronic ester chemistry », **ChemPhysChem**, minor corrections.

Perspectives

Ce travail doctoral a contribué à élaborer des surfaces sensibles aux stimuli extérieurs par électrodéposition, tout en ayant des propriétés très hydrophobes voire superhydrophobes.

Pour notre première stratégie d'élaboration de surfaces, des groupements ammonium ont été utilisés pour permettre un changement de mouillabilité par échange ionique. Les ammoniums quaternaires possèdent des propriétés antibactériennes très connues. Ces études ouvrent trois perspectives de travail :

- l'évaluer les propriétés antibactériennes et/ou anti-bioadhésion pour connaitre la réelle efficacité de ces surfaces commutables.
- l'élaborer des copolymères en remplaçant le groupement ammonium par une autre fonction sensible à l'échange d'ion ou à un autre stimulus comme le pH ou la température.
- l'étude de l'effet d'autres ions plus ou moins hydrophobes et comparer leurs effets sur la mouillabilité et sur la morphologie de surface.

Pour la deuxième stratégie d'élaboration de surfaces, il serait intéressant d'étudier plus en détail les effets des conformations *cis* et *trans* de doubles liaisons par effet de la lumière. Le but de cette étude serait de savoir si la chaine fluorée est capable de s'orienter selon un axe vertical ou son basculement par activation UV.

L’orientation des chaines pourrait avoir un impact fort sur le changement de mouillabilité et ainsi permettre un contrôle de l’adhésion de surface de liquide simple, composite ou des objets biologiques.

Annexes

Annexe 1 : Techniques de caractérisation chimique pour la caractérisation des monomères

- RMN

Les expériences RMN ont été effectuées avec un Bruker W-200 MHz. Quelques milligrammes de monomère sont dissous dans un solvant deutéré pour les analyses RMN.

- MS-ESI

Un spectromètre Thermo LCQ classique, type 'pièges à ions', Thermofisher Corp. La source ESI source Type API.1 a été utilisée pour l'analyse de masse du monomère. L'ionisation électronique a été effectuée à 70 eV.

- FT-IR

Un spectromètre FTIR PARAGON 1000 de Perkin Elmer a été utilisé pour caractériser les monomères.

Annexe 2 : La polymérisation électrochimique

La polymérisation électrochimique a été effectuée dans une cellule à trois électrodes :

- une électrode de travail : soit un disque de platine (S = 7,1 mm^2), ou une plaque d'or (S ≈ 1 cm^2)
- une contre-électrode : une tige de carbone vitreux
- une électrode de référence : électrode au calomel saturée

Ces électrodes sont reliées à un potentiostat PGSTAT100 de Methrom avec le logiciel General Purpose Electrochemical System (GPES). Toutes les expériences ont été réalisées avec 0,1 M d'électrolyte support et de 0,01 M de monomère à étudier. Toutes les solutions ont été purgées avec de l'argon pendant 30 min avant de faire les expériences.

Dans une étude typique de capacité de polymérisation d'un monomère, le potentiel d'oxydation du monomère a été mesuré en utilisant une méthode de voltampérométrie cyclique rapide (un scan de -0,5 à 2 V à une vitesse de balayage de 0,1 $V.s^{-1}$). Ensuite, pour étudier la croissance de polymérisation des films, une faible voltamétrie cyclique a été réalisée : dix balayages de -1 V à un potentiel légèrement plus faible que le potentiel d'oxydation du monomère à une vitesse de balayage de 0,02 $V.s^{-1}$. La même expérience de voltamétrie cyclique a été effectuée de nouveau, mais dans une solution sans monomère pour voir la stabilité du polymère. Pour étudier les caractéristiques des surfaces de polymères électrolytiques, une plaque d'or d'environ 1 cm^2 (partie du support en silicium enduit

d'une couche d'or achetée auprès de Neyco) a remplacé le disque de platine comme électrode de travail. La méthode de chronoampérométrie, où le potentiel est fixé à une certaine valeur, a été utilisée.

Les conditions électrochimiques classiques à savoir le plus utilisé pour les expériences sont :

- technique de polymérisation électrochimique : la chronoampérometrie avec différentes charges de dépôt : 12.5, 25, 50, 100, 200 and 250 $mC.cm^{-2}$
- solvant : acétonitrile
- electrolyte support: Bu_4NClO_4

Annexe 3 : Techniques de caractérisation de surfaces

- Mesures de mouillabilité des surfaces

Le goniomère DSA30 de Kruss a été utilisé pour la détermination des angles de contact. Il est équipé du logiciel DSA4 d'analyse et de forme de la goutte. La méthode utilisée pour la détermination de l'angle de contact à la ligne est Tangent Méthode-2.

Angles de contact statique :

La mouillabilité d'un liquide sur un substrat solide est la capacité d'un liquide à s'étaler dessus ou à être repoussé hors de la surface solide. Elle se caractérise par l'angle de contact entre la goutte de liquide et la surface solide. Cet angle dépend de l'interaction entre le solide et le liquide. Dans cette thèse, les angles de contact statiques (θ) de trois liquides sonde de différentes tensions de surface ont été mesurés : l'eau (θ_{water} ; γ_L = 72,8 mN/m), diiodométhane (θ_{diiodo} ; γ_L = 50,0 mN/m) et hexadécane (θ_{hexa} ; γ_L = 27,6 mN/m). Les valeurs présentées dans le présent mémoire sont des moyennes de cinq mesures des angles de contact avec une goutte de 2 µL dans cinq différents points de la surface de polymère.

Angle de contact dynamique :

La méthode pour mesurer les angles de contact dynamiques dans cette thèse est la méthode de la goutte inclinée. La surface de polymère comprenant une goutte d'eau sur elle, est inclinée lentement jusqu'à ce qu'un angle (l'angle de glisse α) lorsque la goutte d'eau glisse de la surface. Afin de déterminer l'angle d'hystérésis, l'angle

d'avancée et de retrait, les angles ont été mesurés juste avant que la goutte glisse hors de la surface. Les mesures ont été effectuées avec une goutte de liquide de 6 µL.

- Morphologie de surface

La morphologie des surfaces a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette MEB est un microscope Jeol 6700F. Les images avec différents grossissements ont été prises afin de voir la morphologie globale des surfaces ainsi que les détails des microstructures.

- Rugosité de surface

La rugosité arithmétique (Ra) et la rugosité moyenne quadratique (Rq) ont été évaluées par un profilomètre optique Wyko NT1100 de Bruker (Veeco). Ce profilomètre optique a été équipé du logiciel Vision. Le mode de mesure est l'interférométrie à balayage vertical et chaque mesure de la rugosité a été effectuée sur une zone de 182 x 239 μm^2. Les valeurs présentées dans le présent mémoire sont des moyennes de cinq mesures dans cinq différents points de la surface du polymère.

Résumé

Une surface superhydrophobe est caractérisée par un angle de contact apparent supérieur à 150° et un angle de contact dynamique faible. Ce phénomène, découvert dans la nature, suscite une grande attention de la part de la communauté scientifique. En effet, le contrôle de la mouillabilité d'une surface solide est important dans de nombreuses applications. De nombreuses techniques d'élaboration de surfaces superhydrophobes ont été décrites, dont la polymérisation par voie électrochimique qui permet d'obtenir des surfaces avec une mouillabilité variée, de façon contrôlée et en utilisant des polymères conducteurs. Le développement de matériaux à mouillabilité réversible, sensibles aux stimuli extérieurs revêt un grand intérêt pour leurs diverses applications potentielles.

Le but de ce travail de thèse est d'élaborer des matériaux superhydrophobes réversibles par l'utilisation de polymères conducteurs électrodéposés. Nous avons obtenu des surfaces superhydrophobes par introduction de monomères hydrophiles ammoniums. Des changements de la mouillabilité ont été obtenus en utilisant la réduction par voltage et l'échange d'ions. Des propriétés réversibles hydrophobes / hydrophiles ont aussi été atteintes par post-fonctionnalisation de surface par différents acides boroniques.

Abstract

Superhydrophobic surface is characterized by an apparent contact angle higher than 150° and a low dynamic contact angle. This phenomenon, found in nature, arouses great attention from the scientific community. Indeed, controlling the wettability of a solid surface is important in many applications. Many techniques to prepare superhydrophobic surfaces have been described, including the electrochemical polymerization which allows to obtain surfaces with various wettability by a controlled way and using conductive polymers. The development of materials with switchable wettability, sensitive to external stimuli is of great interest for their potential applications.

The aim of this thesis is the development of reversible superhydrophobic materials by using conducting polymers. We obtained superhydrophobic surfaces by using hydrophilic ammonium monomers. Changes in wettability were obtained by dedoping and ion exchange. Reversible hydrophobic / hydrophilic properties were achieved by surface *post*-functionnalization using differents boronic acids.