



## Surfaces parahydrophobes d'inspiration biologique par électrodéposition de polymères à base de 3,4-propylènedioxy pyrrole (ProDOP) conçus avec une chaîne courte fluorocarbonée et une chaîne alkyle hydrocarbonée de longueur variable

Diawo Diallo<sup>a</sup>, Amath Niasse<sup>a</sup>, Abdoulaye Dramé<sup>a</sup>, Elhadji Yade Thiam<sup>a</sup>, Salif Sow<sup>a</sup>, Alioune Diouf<sup>a</sup>, Thierry Darmanin<sup>b</sup>, Frederic Guittard<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique et bio Organique, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh AntaDiop, BP 5005 Dakar, Sénégal.

<sup>b</sup> N.I.C.E Lab IMREDD 61-63 avenue Simone Veil 06200 Nice, Université Nice Sophia Antipolis, France

Infos	Abstract - Résumé
Received: 15 February 2022 Accepted: 09 August 2022	The control of surface wettability, adhesion to water and resulting morphology are reported here by the electrodeposition of poly(3,4-propylenedioxy pyrrole) (PProDOP), grafted with a short fluorocarbon chain C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> and a linear hydrocarbon chain of variable length C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> (2 ≤ n ≤ 12). Variable surface properties depending on the length of the linear alkyl chain have been observed. Parahydrophobic materials, with an apparent contact angle of 135° and strong water adhesion have been obtained with polymer films designed with the long chain C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> . This particular wettability is correlated by the morphology of this surface which appears in the form of wrinkles and microfolds. These same properties are obtained to a lower degree with the polymers produced with the C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> and C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> chains. On the other hand, all the other films in particular, those of the short chains (n ≤ 8) proved to be very soluble on the working electrode. These parahydrophobic materials can find many applications in the field of water/oil separation membranes and in the water harvesting systems especially in hot and desert areas.
<b>Keywords - Mots clés</b> Parahydrophobicity, monomers, conductive polymers, electrodeposition.  Parahydrophobie, monomères, polymères conducteurs, électrodéposition.	
<b>Corresponding authors emails:</b> diawodiallo94@gmail.com	Le contrôle de la mouillabilité de surface, l'adhésion à l'eau et la morphologie qui en résultent sont rapportées ici par l'électrodéposition de poly(3,4-propylenedioxy pyrrole) (PProDOP), greffés avec une chaîne courte fluorocarbonée C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> et une chaîne hydrocarbonée linéaire de longueur variable C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> (2 ≤ n (pair) ≤ 12). Des propriétés de surface variables en fonction de la longueur de la chaîne alkyle linéaire ont été observées. Des matériaux parahydrophobes, avec un angle de contact apparent de 135° et une forte adhésion à l'eau ont été obtenus avec les films polymères conçus avec la chaîne longue C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> . Cette mouillabilité particulière est corrélée par la morphologie de cette surface qui se présente, sous forme de rides et microplis. Ces mêmes propriétés sont obtenues à un degré moindre avec les polymères élaborés avec les chaînes C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> et C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> . Par contre tous les autres films notamment, ceux des chaînes courtes (n ≤ 6) se sont avérés très solubles sur l'électrode de travail. Ces matériaux parahydrophobes peuvent trouver beaucoup d'applications dans le domaine des membranes à séparation eau/huile et dans les systèmes de collecte d'eau, notamment dans les zones arides et désertiques.

## 1. INTRODUCTION

La nécessité de réguler les propriétés de surface s'est avérée très vite primordiale dans de nombreuses applications, telles que les textiles imperméables, [1,2] les membranes à séparation huile/eau [3,4], les capteurs et dispositifs microfluidiques [5,6], les systèmes de récupération d'eau [7-9], les surfaces autonettoyantes et les peintures antisalissures [10,11]. Il existe beaucoup d'exemples d'espèces naturelles, végétales ou animales à mouillabilité particulière.

Des espèces végétales telles que les pétales de rose ont la capacité de piéger les gouttelettes d'eau, même dans les zones arides ou chaudes grâce aux surfaces parahydrophobes dont elles sont dotées et qui leur permettent de développer, un angle de contact apparent élevé et une forte adhérence à l'eau [3,8,12,13]. Ces surfaces parahydrophobes ou paraoléophobes constituent aussi des interfaces très étudiées en matière de mouillabilité, en raison de leur excellente capacité de rétention d'eau ou d'huile [7-9,14].

Le biomimétisme a permis aux chimistes des surfaces et interfaces de s'inspirer de ces exemples qu'offrent la nature pour une élaboration des mêmes matériaux au laboratoire par le contrôle des paramètres de mouillabilité [15,16].

Notre stratégie pour l'élaboration de ces surfaces, ici repose sur l'électropolymérisation qui est une technique rapide et intéressante et qui consiste à contrôler la structuration de surface, par une régulation progressive des paramètres électrochimiques, mais aussi par le choix de la structure du noyau conducteur électropolymérisable. Les monomères de la famille des 3,4-alkylènedioxy pyrroles tels que le 3,4-propylènedioxy pyrrole (ProDOP) ont un potentiel d'oxydation ultra-faible et conduisent à des polymères avec des propriétés optoélectroniques uniques, y compris une conductivité élevée [17-20].

A partir de ce noyau conducteur à base de propylènedioxy pyrrole portant deux chaînes mixtes fluorocarbonée courte et hydrocarbonée de longueur variable, une série de 6 monomères ont été synthétisés. Par la suite, nous investiguons sur l'influence des deux chaînes mixtes à la fois sur la mouillabilité et la morphologie de surface. Comme indiqué sur le schéma 1, nous faisons varier la longueur de la chaîne alkyle linéaire  $C_nH_{2n+1}$  de  $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ , la chaîne fluorocarbonée étant constante [21].

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

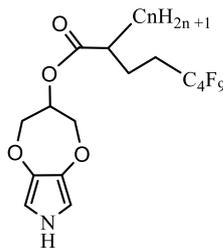
Tous les produits commerciaux ont été achetés auprès de sigma Aldrich. Les expériences RMN des molécules synthétisées ont été réalisées avec un W-200 MHz de Bruker. Les températures de fusion de tous nos produits ont été déterminées avec un DSC de Perkin Elmer avec une vitesse de balayage  $10^\circ C/min$ .

### 2.1. Synthèse des monomères

Les monomères ProDOP-OH sont synthétisés par notre groupe [22] et sont constamment disponibles au laboratoire. Les monoacides carboxyliques avec les deux chaînes mixtes fluorocarbonée  $C_4F_9$  et hydrocarbonée de longueur variables  $C_nH_{2n+1}$ , ont été obtenus à partir du malonate de diéthyle en 4 étapes : deux substitutions nucléophiles, une saponification/acidification, suivie d'une décarboxylation [23-25] telles que décrites dans le schéma 2.

Les monoacides dialkylés sont alors greffés sur les noyaux du ProDOP-OH suivant le schéma 3, par simple réaction d'estérification.

1,2 équiv de l'acide correspondant, 0,31g de chlorhydrate de N-(3-diméthylaminopropyl)-N-éthylcarbodiimide (EDC) (0,0015 mole, 1,2 équiv.) et 20 mg de N,N-diméthylaminopyridine (DMAP) ont été ajoutés à 20 mL de dichlorométhane absolu. Après agitation pendant 30 min, on ajoute au milieu réactionnel 20 mL d'acétonitrile absolu contenant 0,2 g de ProDOP-OH (0,0013 mol, 1 équiv). 24h plus tard, les produits ont été purifiés par chromatographie sur colonne en utilisant du tétrahydrofurane/éther de pétrole 60:40 comme éluant. 10% de triméthylamine a été ajouté dans le gel de silice et dans l'éluant en raison de la sensibilité du produit.



ProDOP- $F_4-C_n$   $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$

Schéma 1. Monomères ProDOP étudiés.

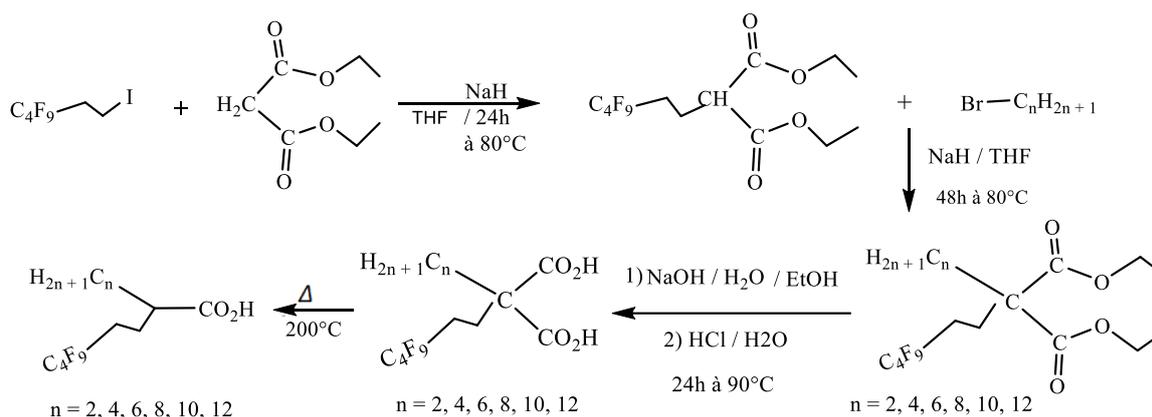


Schéma 2. Synthèse des monoacides carboxyliques (n=2, 4, 6, 8, 10, 12).

**(ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>):**2,3,4,7-tetrahydro-[1,4]dioxopino[2,3-c]pyrrol-3-yl-2-ethyl-5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluorooctanoate. Rdt: 53%; solide beige;  $\delta_{\text{H}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.19 (s, 1H), 6.31 (d,  $J=3.2$  Hz, 2H), 5.20 (m, 1H), 4.22 (dd,  $J=12.6$  Hz,  $J=4.8$  Hz, 2H), 4.05 (dd,  $J=12.6$  Hz,  $J=2.4$  Hz, 2H), 2.49 (m, 1H), 2.00 (m, 2H), 1.69 (m, 4H), 0.96 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H);  $\delta_{\text{C}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.28, 138.85, 103.17, 73.04, 72.46, 45.94, 34.22, 30.31, 25.28, 11.41; MS (ESI LC/MS):  $[\text{MH}]^+ = 472.00$ .

**(ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>):**2,3,4,7-tetrahydro-[1,4]dioxopino[2,3-c]pyrrol-3-yl-2-butyl-5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluorooctanoate. Rdt: 62%; solide beige cristalline ;  $\delta_{\text{H}}$  (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.30 (s, 1H), 6.30 (d,  $J=3.3$  Hz, 2H), 5.19 (m, 1H), 4.22 (dd,  $J=12.5$  Hz,  $J=4.8$  Hz, 2H), 4.05 (dd,  $J=12.5$  Hz,  $J=2.6$  Hz, 2H), 2.49 (m, 1H), 2.07 (m, 4H), 1.74 (m, 2H), 1.30 (m, 4H), 0.89 (t,  $J=6.7$  Hz, 3H);  $\delta_{\text{C}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.45,138.82, 103.13, 73.01, 72.43, 44.49, 31.86, 30.30, 29.17, 26.90, 22.48,13.83; MS (ESI LC/MS):  $[\text{MH}]^+ = 500.07$ .

**(ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>):**2,3,4,7-tetrahydro-[1,4]dioxopino[2,3-c]pyrrol-3-yl-5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluoro-2-hexyloctanoate. Rdt:70%; solide beige cristalline;  $\delta_{\text{H}}$  (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.22 (s, 1H), 6.31 (d,  $J=3.3$  Hz, 2H), 5.19 (m, 1H), 4.22 (dd,  $J=12.6$  Hz,  $J=4.9$  Hz, 2H), 4.05 (dd,  $J=12.6$  Hz,  $J=2.6$  Hz, 2H), 2.53 (m, 1H), 2.02 (m, 4H), 1.80 (m, 2H), 1.26 (m, 8H), 0.87 (t,  $J=6.3$  Hz, 3H);  $\delta_{\text{C}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.45, 138.84, 103.14, 73.01, 72.43, 44.52, 34.22, 32.19, 31.57, 30.31, 29.07, 26.99, 22.53, 14.01; MS (ESI LC/MS):  $[\text{MH}]^+ = 528.07$ .

**(ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>):**2,3,4,7-tetrahydro-[1,4]dioxopino[2,3-c]pyrrol-3-yl-5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluoro-2-hexyloctanoate. Rdt: 70%; solide beige cristalline sombre ;  $\delta_{\text{H}}$  (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.26 (s, 1H), 6.31 (d,  $J=3.3$  Hz, 2H), 5.19 (m, 1H), 4.22 (dd,  $J=12.6$  Hz,  $J=4.8$  Hz, 2H),4.05 (dd,  $J=12.6$  Hz,  $J=2.4$  Hz, 2H), 2.56 (m, 1H), 2.08 (m, 4H), 1.74 (m, 2H), 1.25 (m, 12H), 0.87 (t,  $J=6.3$  Hz, 3H);  $\delta_{\text{C}}$ (200 MHz,CDCl<sub>3</sub>): 174.45, 138.84, 103.13, 73.00, 72.43, 44.52, 35.52, 34.21, 32.18, 31.81, 30.30, 29.40, 29.34, 29.18, 27.03, 22.66, 14.07; MS (ESI LC/MS):  $[\text{MH}]^+ = 556.07$ .

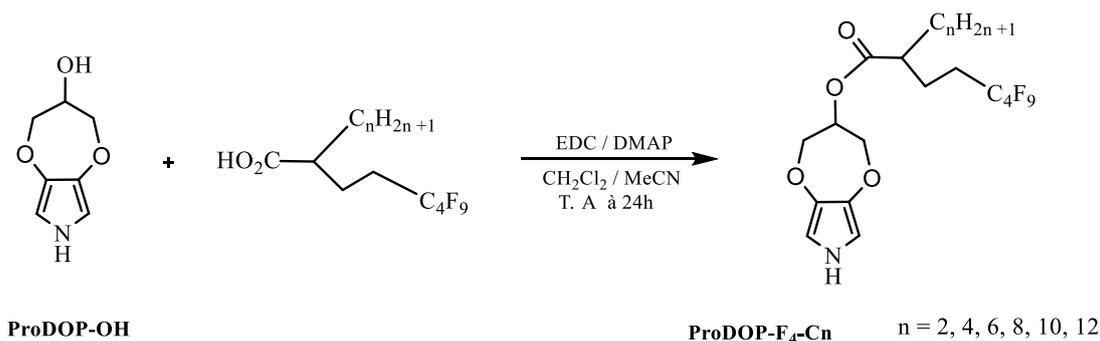


Schéma3. Synthèse des monomères (n=2, 4, 6, 8, 10, 12).

**(ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>):** 2,3,4,7-tetrahydro-[1,4]dioxopino[2,3-c]pyrrol-3-yl-5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluoro-2-hexyloctanoate Rdt: 70%; solide beige cristalline sombre;  $\delta_{\text{H}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.22 (s, 1H), 6.30 (d,  $J=3.3$  Hz, 2H), 5.20 (m, 1H), 4.22 (dd,  $J=12.6$  Hz,  $J=4.9$  Hz, 2H), 4.05 (dd,  $J=12.6$  Hz,  $J=2.6$  Hz, 2H), 2.55 (m, 1H), 2.12 (m, 4H), 1.78 (m, 2H), 1.25 (m, 16H), 0.88 (t,  $J=6.4$  Hz, 3H);  $\delta_{\text{C}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.45, 138.84, 103.13, 73.00, 72.43, 44.52, 35.53, 34.21, 32.18, 31.89, 30.30, 29.56, 29.52, 29.39, 29.30, 27.04, 22.66, 14.08; MS (ESI LC/MS):  $[\text{MH}]^+ = 584.20$ .

**(ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>):** 2,3,4,7-tetrahydro-[1,4]dioxopino[2,3-c]pyrrol-3-yl-5,5,6,6,7,7,8,8,8-nonafluoro-2-hexyloctanoate. Rdt: 76%; solide beige cristalline sombre;  $\delta_{\text{H}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.26 (s, 1H), 6.31 (d,  $J=3.2$  Hz, 2H), 5.19 (m, 1H), 4.22 (dd,  $J=12.6$  Hz,  $J=4.9$  Hz, 2H), 4.05 (dd,  $J=12.6$  Hz,  $J=2.6$  Hz, 2H), 2.53 (m, 1H), 2.07 (m, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.25 (m, 20H), 0.88 (t,  $J=6.4$  Hz, 3H);  $\delta_{\text{C}}$ (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.46, 138.84, 103.13, 73.00, 72.43, 44.52, 35.52, 34.21, 32.18, 31.90, 30.30, 29.62, 29.53, 29.39, 29.34, 26.90, 22.67, 14.09; MS (ESI LC/MS):  $[\text{MH}]^+ = 612.07$ .

## 2.2. Paramètres électrochimiques

Les dépôts ont été réalisés avec un potentiostat Autolab Métrohm. L'électrolyte est constitué de l'acétonitrile avec 0,1 M de perchlorate de tétrabutylammonium (Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>). 10 mL d'électrolyte et 0,01 M de monomère ont été introduits à l'intérieur d'une cellule en verre. La connexion au potentiostat a été réalisée avec trois électrodes. Une électrode au calomel saturé (SCE) a été utilisée comme électrode de référence, une autre en tige de carbone, jouant le rôle de contre-électrode. L'électrode de travail en platine, permet alors d'obtenir directement la caractérisation électrochimique de la polymérisation. La caractérisation de surface a été réalisée à l'aide de tranches de silicium recouvertes de 2cm<sup>2</sup> d'or. Après chaque dépôt, les surfaces ont été lavées à l'acétonitrile et séchées lentement.

## 2.3. Caractérisation de surface et de morphologie

Toutes les surfaces structurées des différents films polymères ont été caractérisées par les paramètres classiques de mouillabilité et de morphologie.

La microscopie électronique à balayage (MEB), a été utilisée après métallisation, pour déterminer la texturation de surfaces des différents matériaux élaborés (figures 2 et 3). Un appareil 6700F de JEOL a été utilisé pour cela. L'intérêt de cette métallisation est de rendre, les échantillons de polymères, conducteurs d'électrons et résistants par rapport au vide créé, pour une meilleure observation au MEB.

Un profilomètre optique, WYKO NT1100 de Bruker, a permis de calculer les rugosités arithmétique (Ra) et quadratique (Rq) des surfaces des polymères. Chaque donnée est une moyenne de cinq mesures.

Un goniomètre DSA30 de Krüssa donné les mesures des différents angles de contact. D'abord, 2  $\mu\text{L}$  de gouttelettes d'eau ont été placées sur la surface pour déterminer l'angle de contact apparent au point triple, à l'aide du logiciel Drop Shape Analysis. Pour les angles de contact dynamique, la méthode de la goutte inclinée a été utilisée en utilisant 6  $\mu\text{L}$  de gouttelettes d'eau placées sur la surface inclinée, jusqu'à ce que la goutte se déplace. Lorsque la goutte se déplace pour une inclinaison de surface ( $\alpha$ ) inférieure à 10°, la surface est superhydrophobe. Lorsque la goutte ne bouge pas quelle que soit l'inclinaison de la surface, cette dernière est dite collante ou parahydrophobe.

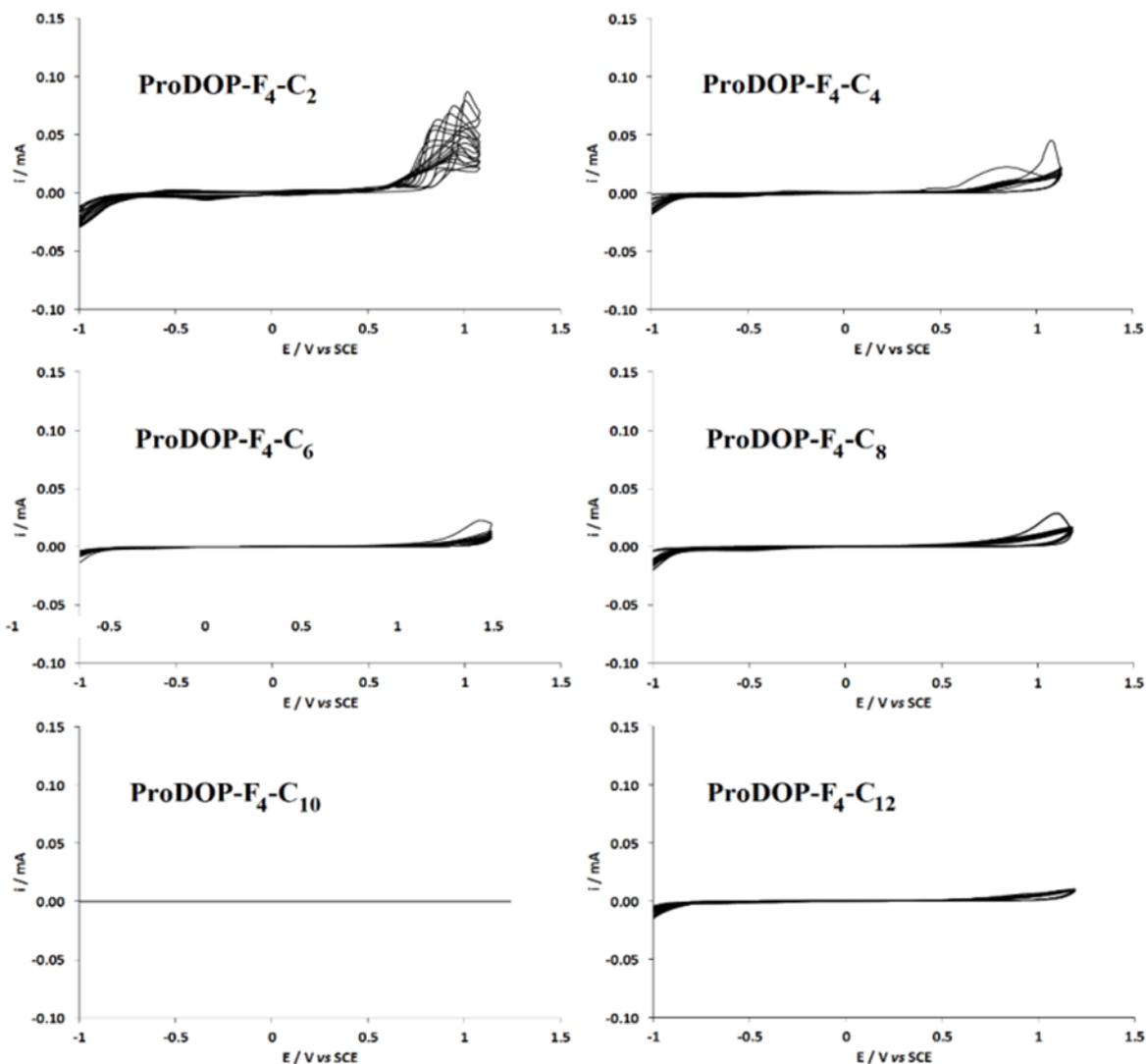
## 3. RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Etude électrochimique

L'électrodéposition a été réalisée dans un électrolyte constitué de l'acétonitrile anhydre et 0,1M de perchlorate de tétrabutylammonium anhydre (Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>). Les potentiels d'oxydation des monomères sont compris entre 1,05 et 1,15V. Des voltamétries cycliques à plusieurs scans ont alors été réalisées en vue d'évaluer la croissance d'éventuels films polymères sur l'électrode de dépôt. Les différents voltamogrammes sont regroupés dans la figure 1. Les voltamogrammes dus aux chaînes hydrocarbonées longues C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (avec n  $\geq$  8), sont pratiquement horizontales, certainement liés aux encombrements stériques assez élevés avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée. Il est bien établi dans la littérature que la présence de substituants, du fait de leur taille ou de leur rigidité induit fortement un encombrement stérique qui ralentit la formation des oligomères [18,26].

### 3.2. Caractérisation de surface

Tous les monomères ont été électropolymérisés à potentiel constant compris entre 1,05 et 1,15V, plutôt que par voltamétrie cyclique. Cette technique de microampèremétrie a l'avantage de contrôler l'épaisseur du polymère par la régulation de la charge de dépôt effectuée. Pour tous les monomères, nous faisons varier la charge de dépôt de 12,5 à 400 mC/cm<sup>2</sup>. Cette technique a permis d'obtenir des films de polymères avec tous les dérivés ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>n</sub> à longues chaînes alkyles ( $\geq$  C<sub>8</sub>). Les polymères ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>n</sub> avec des chaînes alkyles plus courtes, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n = 2, 4, 6) se sont avérés trop solubles sur l'électrode de travail. Avec les chaînes alkyles longues, même si la conductivité du polymère est affectée, ils pourraient se déposer facilement en raison de leur forte insolubilité. Ceci peut être expliqué par le potentiel de polymérisation exceptionnelle des monomères du ProDOP [18,19,27]. Nous regroupons dans le tableau ci-dessous les



**Figure 1.** Voltammogrammes cycliques des dérivés  $\text{ProDOP-F}_4\text{-C}_n$  (0,01 M) dans l'acétonitrile anhydre avec  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0,1 M); vitesse de balayage: 20 mV/s.

valeurs des rugosités et des mouillabilités des trois films polymères à chaîne alkyle longue  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n = 8, 10, 12$ ).

Pour les films polymères conçus avec le  $\text{ProDOP-F}_4\text{-C}_8$ , on constate une augmentation progressive de l'angle de contact apparent à l'eau  $\theta_w$  avec la rugosité. La mouillabilité de ce film est intrinsèquement liée à la morphologie de surface induite par l'augmentation de la charge de dépôt.

Par contre pour le polymère intermédiaire  $\text{ProDOP-F}_4\text{-C}_{10}$ , l'angle de contact apparent à l'eau est pratiquement constant autour de  $116^\circ$ , malgré une rugosité exceptionnelle de 623 nm. Ceci indique une mouillabilité fortement tributaire de l'hydrophobie induite par la courte chaîne fluorocarbonée  $\text{C}_4\text{F}_9$  et non par la morphologie de surface.

Le  $\text{ProDOP-F}_4\text{-C}_{12}$  a exhibé l'angle de contact le plus élevé jusqu'à  $135^\circ$ , et ceci avec une rugosité arithmétique maximale de 504nm, indiquant ainsi une mouillabilité qui est due à une texturation de surface assez particulière [28]. La mesure des angles de contact dynamique a montré que la surface de ce film adhère fortement à une goutte d'eau qui lui est posée dessus quelle que soit l'inclinaison à l'instar des observations faites avec les pétales de rose [6-9]. Ce type de matériau parahydrophobe pourrait avoir beaucoup d'applications, notamment dans la conservation de l'eau dans les endroits désertiques et dans les systèmes de congélation et décongélation entre autres [2,6-10,29].

### 3.3. Caractérisation de morphologie

La morphologie de surface a été étudiée par microscopie électronique à balayage MEB (Figure 2). Les images MEB des trois films polymères ont révélé à la fois la présence de rides et de microplis. La taille des rides semble augmenter avec la longueur de la chaîne carbonée pour devenir maximales avec le  $\text{ProDOP-F}_4\text{-C}_{12}$ .

**Tableau.** Données de rugosité (Ra et Rq) et de mouillabilité pour des films de la série ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>n</sub> en fonction des charges de dépôt (12.5, 25, 50, 100, 200 et 400 mC.cm<sup>-2</sup>); polymérisation dans une solution de 0,1 M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/acétonitrile anhydre.

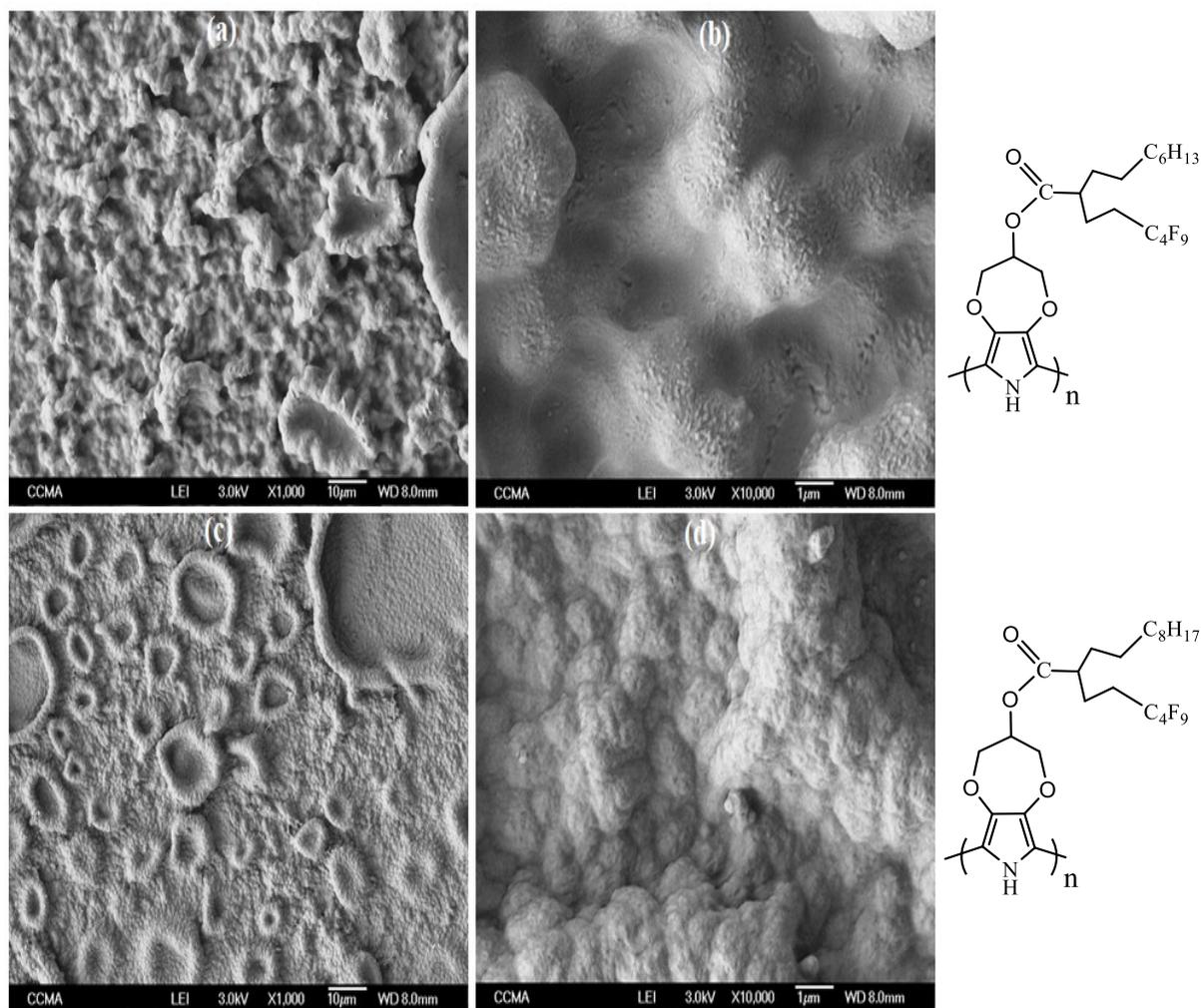
Polymère	Charge de dépôt [mC.cm <sup>-2</sup> ]	Ra [nm]	Rq [nm]	θ <sub>w</sub> [°]
PProDOP-F <sub>4</sub> -C <sub>8</sub>	12.5	41 ± 11	52 ± 16	106.4 ± 0.8
	25	45 ± 9	62 ± 14	109.4 ± 1.6
	50	131 ± 21	212 ± 10	105.4 ± 4.8
	100	217 ± 70	291 ± 102	108.6 ± 4.1
	200	265 ± 41	354 ± 53	111.7 ± 4.4
	400	459 ± 113	610 ± 140	119.8 ± 6.1
PProDOP-F <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	12.5	28 ± 9	39 ± 13	106.9 ± 1.9
	25	18 ± 3	30 ± 19	107.7 ± 0.9
	50	75 ± 17	96 ± 24	112.6 ± 2.7
	100	370 ± 127	544 ± 165	118.8 ± 7.2
	200	404 ± 31	532 ± 37	116.8 ± 1.9
	400	623 ± 69	822 ± 95	114.5 ± 10.0
PProDOP-F <sub>4</sub> -C <sub>12</sub>	12.5	37 ± 6	72 ± 25	104.7 ± 0.9
	25	45 ± 10	64 ± 12	104.6 ± 3.4
	50	70 ± 7	108 ± 12	107.4 ± 3.8
	100	272 ± 27	353 ± 37	126.8 ± 2.8
	200	504 ± 44	661 ± 64	134.7 ± 3.1
	400	407 ± 52	526 ± 55	128.9 ± 3.6

La morphologie de surface du ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> a donné des cavités recouvertes en forme de fleurs de chou. Cette structuration de surface inadéquate aux piègeages de l'air, entraîne ainsi une mouillabilité pratiquement constante, malgré une morphologie très rugueuse.

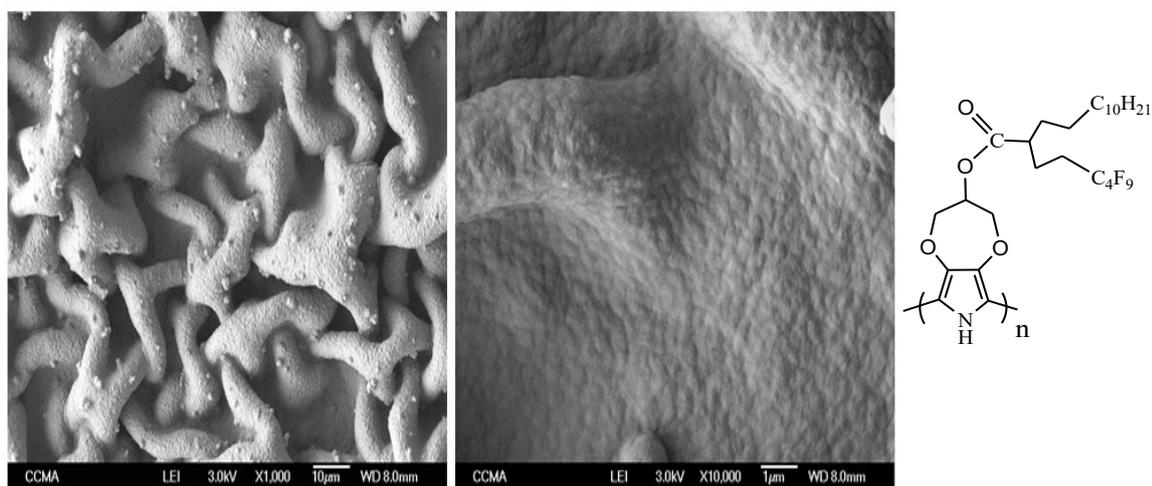
Par contre, la surface du ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> est constituée d'un très grand nombre de rides et microplis volumineux et non recouverts, capables de piéger l'air entre la goutte d'eau et la surface. Ceci se traduit par une augmentation substantielle de l'angle de contact apparent à l'eau jusqu'à 135°. Dans ce modèle, on suppose que le nombre d'interfaces liquide/solide reste tout de même supérieur aux nombres d'interfaces liquide / air. Ce qui se traduit par le caractère très collant de la goutte d'eau. La littérature rapporte la parahydrophobie comme étant un état intermédiaire entre les modèles de Wenzel et Cassie [3,7,8,30-32]. Le mouillage particulier du film du ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> à chaîne longue (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) peut, compte tenu des poches d'air piégées, entrer dans le modèle de Cassie-Baxter. Toutefois, le nombre d'interfaces liquide / air ne semble pas suffisant pour donner des propriétés superhydrophobes [3,32].

#### 4. CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons rapporté l'électrodéposition de monomères conçus avec une chaîne courte fluorocarbonée constante et une chaîne alkyle linéaire de longueur variable de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>. Les propriétés de surface ont été contrôlées en fonction de la nature du noyau électro polymérisable et de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Les polymères ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>n</sub> à longue chaîne hydrocarbonée (≥ C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) ont été facilement électrodéposés du fait de leur grande insolubilité sur l'électrode de travail. Des propriétés parahydrophobes (θ<sub>w</sub>) ≈ 135° avec une surface très collante ont été obtenues avec le ProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>. Ces



**Figure 2.** Images MEB x1000 (gauche) et x10000 (droite) de la morphologie de surface du PProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> (a), (b) et du PProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>(c), (d) déposées à 400 mC.cm<sup>-2</sup> en utilisant acétonitrile anhydre comme solvant.



**Figure 3.** Images MEB x1000 (gauche) et x10000 (droite) de la morphologie de surface du PProDOP-F<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, déposées à 400 mC.cm<sup>-2</sup> en utilisant l'acétonitrile anhydre comme solvant.

propriétés de surface extrêmement intéressantes pourraient être utilisées dans diverses applications telles que membranes à séparation eau / huile, les systèmes de conservation de l'eau, notamment dans les endroits chauds et désertiques.

**Remerciements.** Tous nos remerciements et notre gratitude à nos partenaires du Groupe Nice Lab de l'Université Côte d'azur de Nice, en France pour tout le plateau technique fourni pour la réalisation de ces travaux.

## REFERENCES

- [1] K. Liu, X. Yao, L. Jiang, Recent developments in bio-inspired special wettability, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2013) 3240-3255.
- [2] H. Hu, G. Liu, J. Wang, Preparation and comparison of NP-GLIDE, SLIPS, superhydrophobic, and other coatings from identical precursors at different mixing ratios, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 7 (2019) 1519-1528
- [3] A. Marmur, hydro-hygro-oleo-omni-phobic ? terminology of wettability classification, *Soft Matter.*, 8 (2012) 6867-6870.
- [4] H. Liu, Y. Wang, J. Huang, Z. Chen, G. Chen, Y. Lai, Bioinspired surfaces with superamphiphobic properties: concepts, synthesis, and applications, *Adv. Funct. Mater.*, 28 (2018) 1707415.
- [5] M. Nosonovsky, B. Bhushan, Superhydrophobic surfaces and emerging applications: non-adhesion, energy, green engineering, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 14(2009) 270-280.
- [6] B. Su, Y. Tian, L. Jiang, Bioinspired interfaces with superwettability: from materials to chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 1727-1748.
- [7] B. Bushan, M. Nosonovsky, the rose petal effect and the mode of superhydrophobicity, *Philos. Trans. R. Soc.*, 368 (2010) 4713-4728
- [8] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force, *Langmuir* 24 (2008) 4114-4119.
- [9] Eh. Y. Thiam, A. Dramé, A. Sène, S. Sow, S.Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin, Bioinspired surfaces with strong water adhesion by electropolymerization of thieno[3,4-*b*]thiophene with mixed hydrocarbon / short fluorocarbon chains, *Journal of Fluorine Chemistry* 236 (2020) 109574
- [10] C. R., Szczepanski, F. Guittard, T. Darmanin, Recent advances in the study and design of parahydrophobic surfaces: from natural examples to synthetic approaches, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 241 (2017) 37-61
- [11] X. Tian, T. Verho, R.H.A. Ras, Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications, *Science* 352 (2016) 142-143.
- [12] Y. Dou, D. Tian, Z. Sun, Q. Liu, N. Zhang, J.H. Kim, S.X. Lei Jiang, Fish Dou, gill inspired crossflow for efficient and continuous collection of spilled oil, *ACS Nano*, 11(2017) 2477-2485.
- [13] C. R. Szczepanski, T. Darmanin, F. Guittard, Spontaneous phase-separation induce surface roughness : a new method to design parahydrophobic polymer coatings with rose petal-like morphology, *ACS Applied Materials Interfaces*, 8 (2016) 3063-3071
- [14] O. Thiam, A. Diouf, S. Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin. Surface nanostructuring and wettability of electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxyppyrrrole) and poly(3,4-propylenedioxyppyrrrole) films substituted by aromatic Groups *ACS Omega*.3 (2018) 12428-12436.
- [15] Z. Sun, T. Liao, K. Liu, L. Jiang, J.H. Kim, S.X. Dou, Fly-eye inspired superhydrophobic anti-fogging inorganic nanostructures, *Small*, 10 (2014) 3001-3006.
- [16] T. Darmanin, F. Guittard, Superhydrophobic and super oleophobic properties in nature, *Mater. Today*, 18 (2015) 273-285.
- [17] F.A. Arroyave, J.R. Reynolds, 3,4-Propylenedioxyppyrrrole-based conjugated oligomers via Pd-mediated decarboxylative cross coupling, *Org. Lett.*, 12 (2010) 1328-1331.
- [18] K. Zong, J.R. Reynolds, Poly(3,4-alkylenedioxyppyrrrole)s: highly stable electronically conducting and electrochromic polymers, *Macromolecules*, 33 (2000) 7051-7061.
- [19] R.M. Walczak, J.R. Reynolds, Poly(3,4-alkylenedioxyppyrrrole)s: the PODOPs as versatile yet underutilized electroactive and conducting polymers, *Adv. Mater.*, 18(2006) 1121-1131.
- [20] P. Schottland, K. Zong, C.L. Gaupp, B.-C. Thompson, C.A. Thomas, I. Giurgiu, R. Hickman, A. Khalil, K.A. Abboud, J.R. Reynolds, 3,4-Alkylenedioxyppyrrrole: functionalized derivatives as monomers for new electron-rich conducting and electroactive polymers, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 6873-6882.
- [21] C. Mortier, T. Darmanin, F. Guittard, Major influence of the hydrophobic chain length in the formation of poly(3,4-propylenedioxyppyrrrole) (PProDOP) nanofibers with special wetting properties, *Mater. Today Chem.*, 7 (2018) 65-75.
- [22] C. Mortier, T. Darmanin, F. Guittard, Direct electrodeposition of superhydrophobic and highly oleophobic poly(3,4-ethylenedioxyppyrrrole) (PEDOP) and poly(3,4-propylenedioxyppyrrrole) (PProDOP) nanofibers, *Chem. Nano. Mat.*, 3 (2017) 885-894.
- [23] A. Dramé, E. Taffin de Givenchy, S. Y. Dieng, S. Amigoni, M. Oumar, A. Diouf, T. Darmanin, F. Guittard, One *F*-octyl versus two *F*-butyl in surfactant aggregation behavior, *Langmuir*, 29 (2013) 14815
- [24] Eh. Y. Thiam, A. Dramé, A. Sène, S. Sow, S. Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin, Bioinspired surfaces with strong water adhesion by electropolymerization of thieno[3,4-*b*]thiophene with mixed hydrocarbon/short fluorocarbon chains *J. Fluorine Chem.*, 236 (2020) 109574.
- [25] A. Niasse, A. Dramé, Eh. Y. Thiam, S. Sow, S. Y. Dieng, T. Darmanin, F. Guittard, Superhydrophobic and

- lipophobic surfaces with low bioaccumulative potential designed with short chain fluorocarbon PEDOT polymers, *J. Maurit. Chem. Soc.* 02 (2020) 8-15.
- [26] Eh.Y. Thiam, A. Dramé, S. Sow, A. Sene, C. R. Szczepanski, S.Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin, Designing nanoporous membranes through templateless electropolymerization of Thieno[3,4-b]thiophene derivatives with high water Content *ACS Omega*, 4 (2019) 13080-13085.
- [27] F. A. Arroyave, J. R. Reynolds, 3,4-Propylenedioxyppyrole based conjugated oligomers via pd-mediated decarboxylative Cross Coupling, *Org. Lett.* 12 (2010) 1328-1331.
- [28] A. Kharitonov, J. Zha, M. Dubois, Tunable hydrophylicity / hydrophobicity of fluorinated carbon nanotubes via graft polymerization of gaseous monomers, *J. Fluorine Chem.* 178 (2015) 279–285.
- [29] M.J. Nine, T.T. Tung, F. Alotaibi, D.N.H. Tran, D. Losic, Facile adhesion-tuning of superhydrophobic surfaces between Lotus and Petal effect and their influence on icing and deicing properties, *ACS Applied Materials and Interfaces* 9 (2017) 8393-8402
- [30] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994.
- [31] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 5 (1944) 546–551.
- [32] T. Darmanin, G. Godeau, F. Guittard, Superhydrophobic, superoleophobic and underwater superoleophobic conducting polymer films, *Surf. Innovat.* 6 (2018)181–204.