



Surfaces superhydrophobes et lipophobes à faible potentiel bioaccumulant conçues avec des polymères PEDOT à chaînes courtes fluorocarbonées

Amath Niassé^a, Abdoulaye Dramé^a, Elhadji Yade Thiam^a, Salif Sow^a, Samba Yandé Dieng^a, Thierry Darmanin^b, Frederic Guittard^b

^(a) Laboratoire de Chimie du fluor, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh AntaDiop, BP 5005 Dakar, Sénégal.

^(b) N.I.C.E Lab IMREDD 61-63 avenue Simone Veil 06200 Nice, Université Nice Sophia Antipolis, France

Infos

Abstract - Résumé

Received: 01 March 2020
Accepted: 30 July 2020

Keywords - Mots clés

Superhydrophobicity, oleophobicity, bioaccumulation, conductive polymers, electrochemistry

Superhydrophobicité, oléophobicité, bioaccumulation, polymères conducteurs, électrochimie

Corresponding authors emails:

abdoulay.drame@ucad.edu.sn
amathniasse94@yahoo.fr

Super hydrophobic and lipophobic surfaces have been designed by electrodeposition of new polymers produced by monomers with two short fluorocarbon chains. The anti-wett ability properties obtained are due to the intrinsic hydrophobicity and oleophobicity characteristics of the polymers, induced by the presence of two short chains and the formation of wrinkles and spherical particles induced by the electrodeposition process. This particular surface texturing is correlated with the length of the fluorocarbon chain and the electrochemical parameters (Deposit charge, number of charges, number of scan by cyclic voltammetry). An increase in the number of wrinkles and spherical particles induces an increase in surface roughness. This leads to an increase of surface hydrophobia while surface oleophobi are mains practically constant. This work allowed the development of anti-wetting surfaces designed with fluorinated chains with low bioaccumulative potential.

Des surfaces super hydrophobes et lipophobes ont été conçues par électrodéposition de nouveaux polymères à partir de monomères à deux chaînes courtes fluorocarbonées. Les propriétés d'anti-mouillabilité obtenues sont dues aux caractéristiques intrinsèques d'hydrophobie et d'oléophobicité des polymères, induits par la présence de deux chaînes courtes et la formation de rides et de particules sphériques induites par le processus d'électrodéposition. Cette texturation de surface particulière est corrélée avec la longueur de la chaîne fluorocarbonée et les paramètres électrochimiques (Charge de dépôt, nombre de charge, nombre de scan par voltamétrie cyclique). Une augmentation du nombre de rides et de particules sphériques a entraîné une croissance de la rugosité de surface. Ceci a conduit à une augmentation de l'hydrophobie de surface, tandis que l'oléophobicité de surface reste pratiquement constante. Ce travail a permis l'élaboration de surfaces antimouillantes conçues avec des chaînes fluorées à faible potentiel bioaccumulant.

1. INTRODUCTION

Le contrôle de la mouillabilité de surface, notamment, l'hydrophobie et l'oléophobicité de surface revêt une grande importance pour de nombreuses applications telles que le micro fluide, les membranes à séparation eau-huile, l'anti-bioadhésion, l'encapsulation, les matériaux antibactériennes et antimouillantes [1-11].

Des stratégies variables ont été utilisées pour développer des matériaux à propriétés superhydrophobes. Parmi celles-ci, l'utilisation de polymères conducteurs possède beaucoup d'avantages notamment la possibilité d'avoir plusieurs états de dopage avec différentes mouillabilités et des propriétés opto-électriques [12-22]. Avec cette stratégie, des films à morphologie et rugosité de surface variables peuvent être conçus, par variation de la charge de dépôt, des paramètres électrochimiques et/ou la structure chimique du monomère [23-24], créant ainsi un grand impact sur les propriétés de surface macroscopiques, notamment la mouillabilité [25-29]. Nous avons utilisé, des polymères conducteurs dont les films sont produits par l'électrodéposition de monomères à base de noyau d'édithiophène substitués [30-38]. Il est possible de greffer un ou plusieurs segments fluorés au monomère pour élaborer des surfaces de mouillabilité donnée en quelques étapes [39-41]. Notre stratégie a donc consisté à greffer de courtes chaînes fluorocarbonées C_4F_9 ou C_6F_{13} sur des noyaux conducteurs à base de thiophène substitué, étant donné le potentiel bioaccumulant avéré de matériaux à longue chaîne fluorée, notamment C_8F_{17} dans les humains et les animaux [42-44].

Des travaux antérieurs relatifs à l'électropolymérisation du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) avec une seule chaîne fluorocarbonée C_4F_9 , C_6F_{13} ou C_8F_{17} avaient montré que la morphologie de surface et la mouillabilité dépendaient largement de la longueur de la chaîne fluorocarbonée [41].

Notre stratégie a commencé d'abord par la synthèse de monomères greffés avec deux courtes chaînes fluorocarbonées sur le noyau 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) (schéma 1). Par la suite, nous évaluons les propriétés de surface des films polymères électrodéposés à partir de ces monomères, à la lumière de la morphologie de surface des matériaux obtenus.

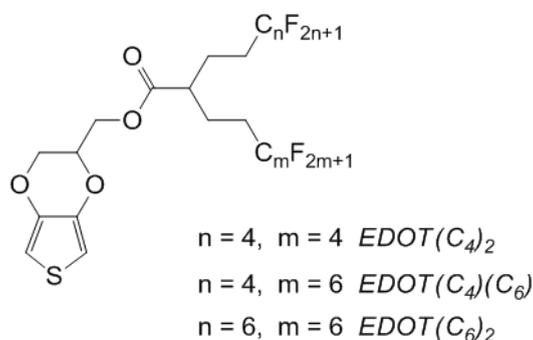


Schéma 1. Monomères EDOT fluorés étudiés.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les spectres infrarouges de tous les produits ont été obtenus avec un spectromètre PARAGON 1000 de Perkin Elmer.

2.1. Synthèses des monomères

Les monomères EDOT ont été synthétisés en six étapes à partir du malonate de diméthyle, produit commercial peu coûteux et accessible (schéma 2). L'éthylènedioxythiophène est aussi un produit que nous avons acquis dans le commerce et qui est prisé du fait de son aptitude très élevée à la polymérisation. En effet, pour ce noyau la présence du groupement alkylènedioxyen positions 3 et 4, non seulement abaisse le potentiel d'oxydation du monomère et par conséquent facilite la polymérisation par son effet électro-donneur. Cet effet électro-donneur nous a permis d'optimiser la synthèse de différents monomères par le greffage de nos segments fluorés avec le produit commercial que constitue l'éthylènedioxythiophène. Ce noyau a l'avantage de contenir un espaceur méthylénique lié à un groupement hydroxyle qui est facilement estérifié par le groupement carboxyle du monoacide fluoré.

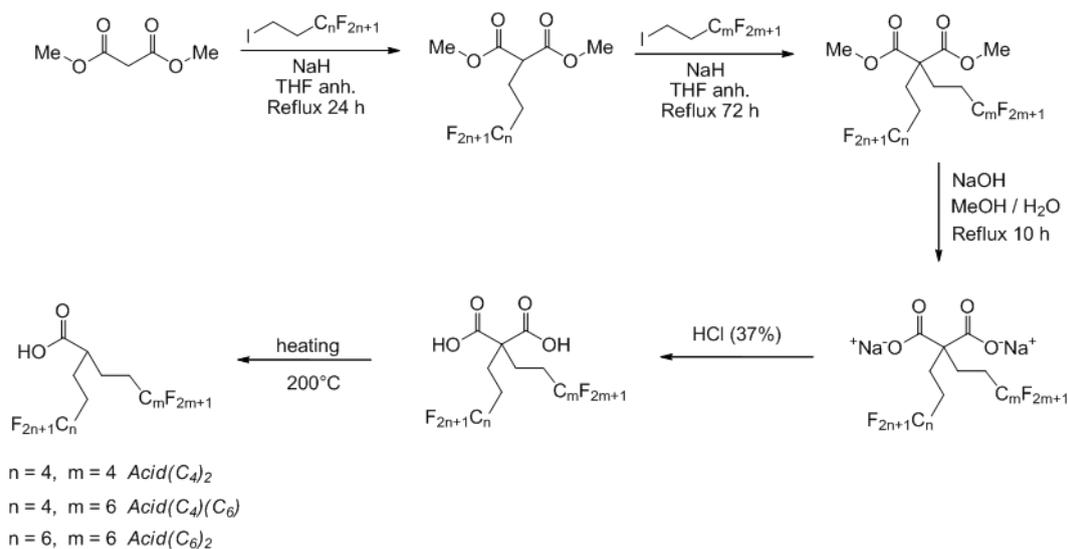


Schéma 2. Synthèse des segments monoacides carboxyliques fluorés.

Les dicarboxylates 2,2-bis perfluoroalkylmalonate ont été obtenus en trois étapes par une disubstitution nucléophile d'iodure fluorocarbonée sur le malonate de méthyle. Par la suite, une saponification, suivie d'une décarboxylation ont été réalisées pour accéder aux segments fluorés. Enfin, un groupe de trois monomères fluorés ont alors été synthétisés par estérification entre l'éthylène dioxythiophène, noyau conducteur à groupement hydroxyle facilement électro polymérisable et disponible dans le commerce avec les monoacides carboxyliques dialkylfluorés [45].

2.1.1. Mode opératoire de synthèse des monomères EDOT fluorés

20 mg de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et (1,2 mmol) d'hydroxychlorure de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'éthylcarbodiimide (EDC) sont ajoutés à une solution de monoacide fluoré (1,2 mmol) dans du dichlorométhane (schéma 3). Après 30 minutes sous agitation à température ambiante, du 3,4-éthylènedioxythiophène-méthanol (1,2 mmol) est ajouté. Après une nuit, le solvant est évaporé et le produit est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice ; éluant : acétate d'éthyle puis dichlorométhane). Les monomères fluorés sont obtenus sous forme de solide blanc et les rendements sont compris entre 43 et 86%. Toutes les structures ont été caractérisées et identifiées par les techniques des spectroscopies de la RMN du (^1H et ^{19}F) et de l'infrarouge ci-dessous :

(EDOT(C_4)₂). Rendement 68% ; solide blanc ; point de fusion 29,0 °C ; δ_H (200 MHz, CDCl_3) : 6.36 (1H, d, J 3.7), 6.31 (1H, d, j 3.7), 4.39 (3H, m), 4.23 (1H, dd, j 11.6, j 1.8), 4.04 (1H, dd, j 11.8, j 5.8), 2.58 (1H, m), 2.17 (4H, m), 2.02 (4H, tt, j 21.1, j 6.7) ; δ_F (188 MHz, CDCl_3) : - 81.06 (6F, m), - 114.74 (4F, m), - 124.32 (4F, m), - 126.10 (4F, m) ; IR (KBr) : $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3107, 2958, 2926, 2854, 1739, 1485, 1233, 1186, 1134, 1016 cm^{-1} .

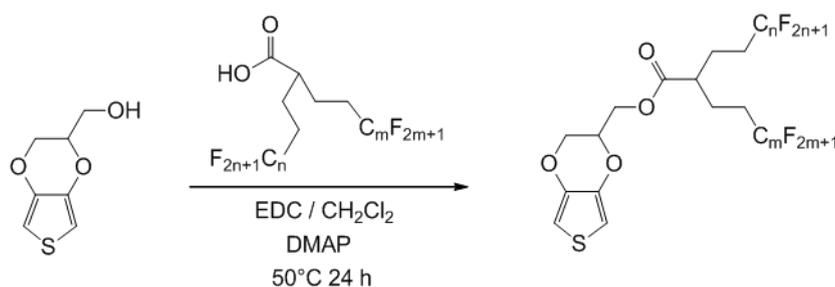


Schéma 3. Greffage des chaînes fluorées.

(EDOT(C₄)(C₆)). Rendement 43% ; solide blanc ; point de fusion 34,8 °C ; δ_H (200 MHz, CDCl₃) : 6.36 (1H, d, *J* 3.6), 6.31 (1H, d, *j* 3.6), 4.39 (3H, m), 4.23 (1H, dd, *j* 11.6, *j* 1.8), 4.04 (1H, dd, *j* 11.8, *j* 6.1), 2.58 (1H, m), 2.17 (4H, m), 2.02 (4H, tt, *j* 21.3, *j* 5.9) ; δ_F (188 MHz, CDCl₃) : - 80,82 (3F, m) - 81.06 (6F, m), - 114.63 (4F, m), - 121.98 (2F, m) -122.95 (2F, m), -123.38 (2F, m), - 124.32 (2F, m), - 126.09 (2F, m), - 126.19 (2F, m) ; IR (KBr) : ν_{max}/cm^{-1} 3108, 2958, 2925, 2854, 1740, 1485, 1233, 1186, 1135, 1016 cm^{-1} .

(EDOT(C₆)₂). Rendement 86% ; solide blanc ; point de fusion 24,7 °C ; δ_H (200 MHz, CDCl₃) : 6.36 (1H, d, *J* 3.6), 6.31 (1H, d, *j* 3.6), 4.39 (3H, m), 4.23 (1H, dd, *j* 11.6, *j* 1.9), 4.04 (1H, dd, *j* 11.6, *j* 6.2), 2.58 (1H, m), 2.17 (4H, m), 2.02 (4H, tt, *j* 21.1, *j* 6.0) ; δ_F (188 MHz, CDCl₃) : - 80,83 (6F, m), - 114.63 (4F, m), - 121.99 (4F, m) -122.94 (4F, m), -122.94 (4F, m), - 122.98 (4F, m), - 126.22 (4F, m) ; IR (KBr) : ν_{max}/cm^{-1} 3107, 2956, 2932, 2881, 1740, 1485, 1237, 1186, 1144, 1017 cm^{-1} .

2.2. Electrodeposition et caractérisation de surface

Un potentiostat autolab avec une électrode de travail est utilisé pour les analyses voltamétriques cycliques et des plaques d'or pour le dépôt et la caractérisation de surface et de morphologie. L'appareil est constitué, outre l'électrode de travail en platine, d'une contre électrode en carbone vitreux et d'une électrode de référence au calomel saturé (SCG). Les potentiels d'oxydation des monomères sont ensuite déterminés par voltamétrie cyclique. Nous avons pour cela utilisé une concentration de 0,01M de monomère dans une solution 0,1M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu₄NFP₆) dans l'acétonitrile anhydre comme électrolyte. L'acétonitrile est souvent utilisé en électropolymérisation du fait de sa grande stabilité chimique et sa capacité de solubilisation.

La mouillabilité de surface est déterminée par la mesure des angles de contact apparent et dynamique et de l'hystérèse en utilisant un goniomètre de Kruss. L'hydrophobicité a été faite par rapport à l'eau (72,8 mN/m), tandis que l'oléophobie a utilisé l'héxadécane (27,6 mN/m) comme référence. Les morphologies des différents films polymères ont été obtenues par MEB en utilisant un 6700 F microscope de JEOL.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Etude électrochimique

La mesure des potentiels d'oxydation des monomères (figure 1) a donné les valeurs suivantes: 1,54 ; 1,49 et 1,47 V respectivement pour EDOT(C₄)₂ ; EDOT(C₄C₆) et EDOT(C₆)₂.

La voltamétrie cyclique a été choisie comme méthode d'électropolymérisation parce qu'elle permet non seulement de suivre la croissance du film polymère sur une interface, mais aussi de caractériser le phénomène électrochimique. Elle prend en compte l'oxydation du monomère et l'électrodeposition du polymère [32-38]. L'étude de la croissance des films polymères a été faite à 10 cycles et sous une tension de balayage de 20 mV/s, dans une solution 0,1 M de Bu₄NFP₆ / acétonitrile anhydre; concentration en monomère: 0,01 M.

Pour les différents voltammogrammes cycliques, on constate que les pics d'oxydation / réduction les plus élevés sont obtenus avec le polymère PEDOT(C₄)₂ conçu avec les courtes chaînes C₄F₉. Ceci est probablement dû aux effets stériques plus faibles avec ces courtes chaînes, en accord avec de récentes études [35-36] L'épaisseur du polymère déposé après voltamétrie cyclique est la plus élevée pour ces monomères. Le compactage au voisinage des polymères PEDOT(C₄)(C₆) et PEDOT(C₆)₂ semble plus difficile du fait des substituants volumineux en C₆F₁₃ plus encombrants.

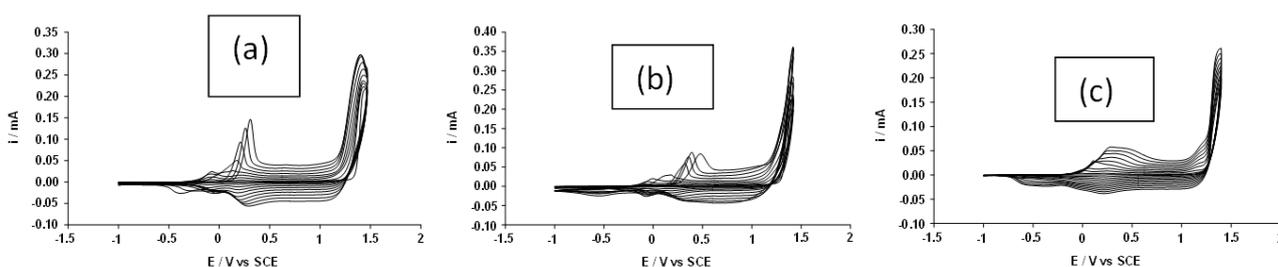


Figure 1. Voltammogrammes cycliques (10 scans) de '(a) EDOT(C₄)₂, (b) EDOT(C₄)(C₆) et (c) EDOT(C₆)₂

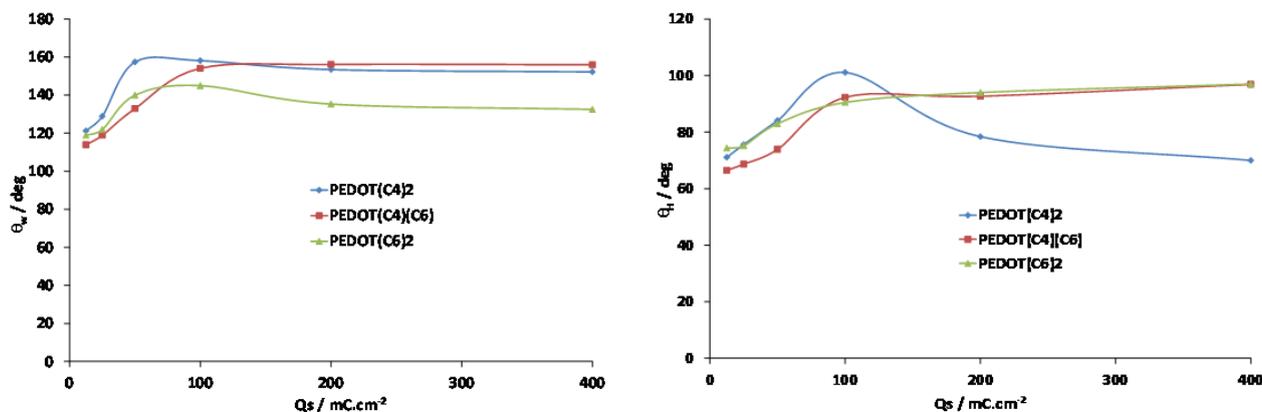


Figure 2. Angles de contact apparent (a) eau et (b) hexadécane en fonction du monomère et de la charge de dépôt (Q_s).

3.2. Mouillabilité des films électrodéposés.

La mouillabilité de nos différents films polymères électrodéposés par voltamétrie cyclique est étudiée ici à l'aide d'un goniomètre DSA30 de Kruss, par détermination des angles de contact apparent et dynamique. L'angle de contact (θ_{eau}) et ($\theta_{\text{hexadecane}}$) de l'eau et l'huile (hexadécane) est fonction du dépôt de charge (Q_s), et sont représentés dans la figure 2.

L'angle de contact apparent de l'eau le plus élevé est obtenu avec les chaînes fluorocarbonées les plus courtes C₄F₉. Des propriétés superhydrophobes sont notées avec les films du polymère PEDOT(C₄)₂ pour lequel un angle de contact de 158° est obtenu même à faible dépôt de charge Q_s = 50 mC/cm².

Ceci semble être, en contradiction avec l'hydrophobie croissante avec la longueur de la chaîne fluorocarbonée [46]. La mesure de l'angle de contact dynamique a donné une faible hystérèse de l'ordre de 4°. Sur ce film l'adhésion d'une gouttelette d'eau est très faible et donne un angle de glisse de 3°.

Le film polymère PEDOT(C₄)(C₆) a aussi donné des propriétés superhydrophobes, avec un angle de contact de 156° même si la charge est plus élevée (100 mC/cm²). Cependant la valeur assez élevée de l'hystérèse (H = 22°) montre une forte adhésion de l'eau sur ces films.

En revanche, les films du polymère PEDOT(C₆)₂ sans être superhydrophobes ont exhibé des propriétés parahydrophobes avec un angle de contact assez élevé de 145° et un angle de glisse assez élevé pour une charge de Q_s = 100 mC/cm², conformément à des travaux plus récents [47-48].

La mouillabilité de l'hexadécane a aussi révélé la performance des chaînes courtes, notamment les films du PEDOT(C₄)₂ avec un angle de contact apparent de 101,1° à une charge de dépôt de (100 mC/cm²).

Les deux autres polymères sont également oléophobes avec $\theta_{\text{hexadecane}} > 90^\circ$. En comparaison, avec d'autres études sur les films polymères PEDOT contenant une chaîne fluorée [41], la présence des deux chaînes fluorées diminue l'hydrophobie de surface et augmente légèrement l'oléophobie, même si ces propriétés restent dépendantes de la longueur de la chaîne fluorée et du dépôt de charge.

Les angles de contact apparents de l'eau et l'hexadécane sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

On constate que les films polymères du PEDOT(C₄)₂ conçues avec les chaînes courtes fluorocarbonées C₄F₉ ont exhibé les meilleures propriétés de surface, notamment la superhydrophobie et l'oléophobie.

Tableau 1. Mouillabilité des films polymères PEDOT de l'eau et l'hexadécane

N°	Polymère	substrat	$\theta_{\text{eau}} (^\circ)$	$\theta_{\text{hexadecane}} (^\circ)$
1	PEDOT- ₂ C _{4,4}	or	158	101,1
2	PEDOT- ₂ C _{4,6}	or	156	96,3
3	PEDOT- ₂ C _{6,6}	or	145	95,8

3.3. Texturation de surface

Des images MEB des films polymères électrodéposés avec une charge de 100 mC/cm^2 à faible et haute magnification sont données à la figure 3. A faible amplitude, les films polymères des PEDOT(C₄)(C₆) et PEDOT(C₆)₂ montrent de larges rides sphériques en forme de fleur de chou, tandis que la morphologie de surface des films PEDOT(C₄)₂ conçus avec les chaînes courtes C₄F₉ semblent plus homogènes avec de petites particules sphériques. En effet les rides sont des microstructures et par conséquent, elles impactent sur la mouillabilité de surface [49]. La présence de ces rides peut être contrôlée par la longueur de la chaîne fluorocarbonée. L'augmentation en volume de ces rides lorsqu'on passe du PEDOT(C₄)₂ au PEDOT(C₆)₂ peut s'expliquer probablement par les effets stériques qui croient avec la longueur de la chaîne fluorocarbonée, conformément à la même observation faite en voltamétrie cyclique.

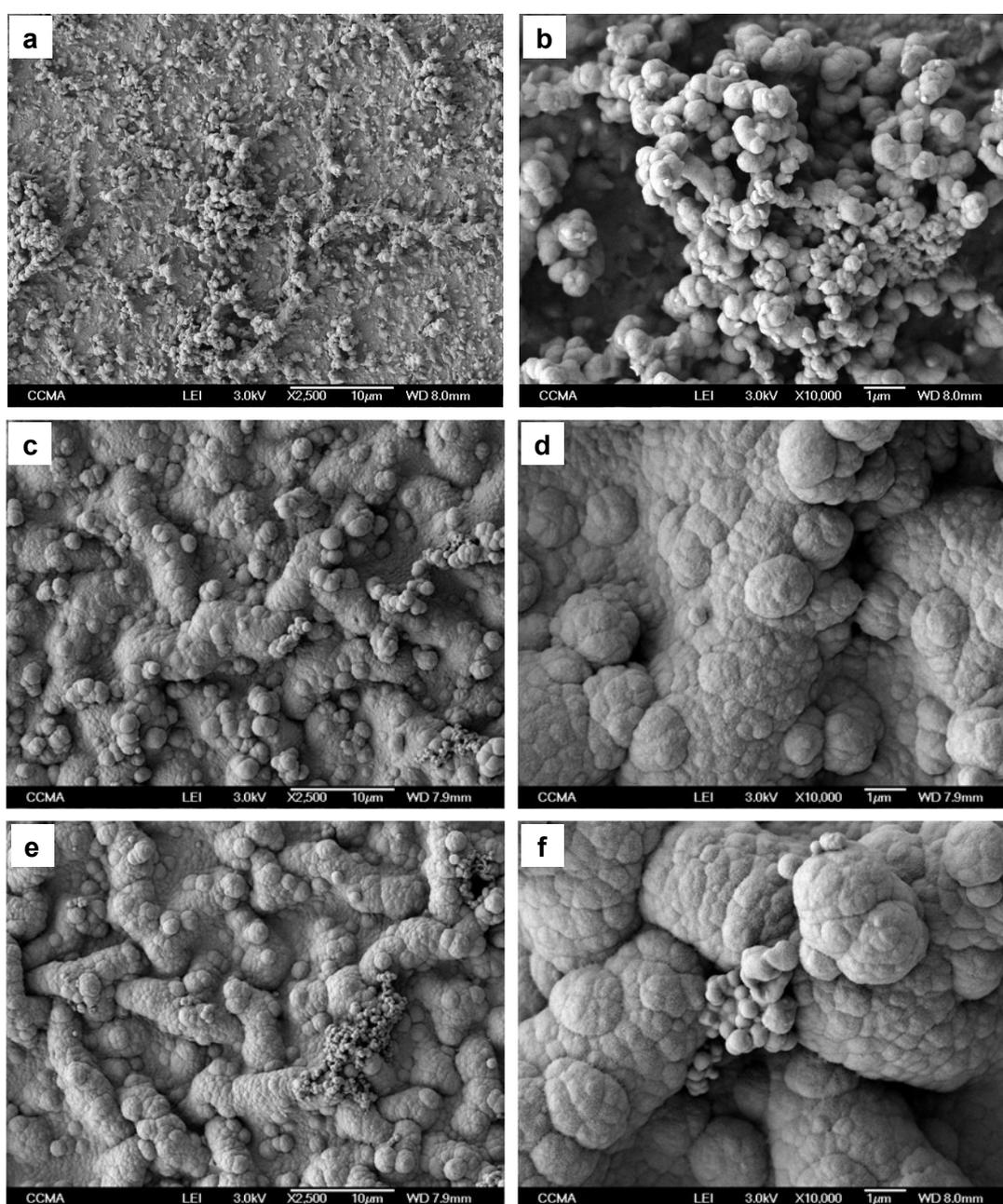


Figure 3. Images SEM PEDOT(C₄)₂ (a,b), PEDOT(C₄)(C₆) (c,d) et PEDOT(C₆)₂ (e,f) à deux différentes magnifications; $Q_s = 100 \text{ mC.cm}^{-2}$.

En comparaison avec des études antérieures, la présence de deux chaînes C_4F_9 ou C_6F_{13} conduit pratiquement aux mêmes morphologies de surface qu'une chaîne longue C_8F_{17} réputé potentiellement bioaccumulant [41].

Dans un solvant polaire comme l'acétonitrile, la morphologie de surface est largement dépendante de la solubilité des oligomères [50]. Cette solubilité est-elle même corrélée à l'hydrophobie induite par la présence et la longueur de la chaîne fluorocarbonée.

Dans ce cadre, pour les films polymères du PEDOT(C_4)₂, la texturation de surface plus uniforme et plus homogène en nanoparticules, même à faible charge ($Q_S = 50\text{mC/cm}^2$) explique les propriétés superhydrophobes obtenues avec ce film. En revanche, les agglomérats plus volumineux obtenus avec les polymères à chaînes plus longues C_6F_{13} et avec une charge de dépôt plus élevée ($Q_S = 100\text{mC/cm}^2$) créent des surfaces assez rugueuses qui ont tendance à augmenter l'adhésion des liquides.

4. CONCLUSION

Nous avons montré dans cette étude une stratégie alternative d'élaboration de surfaces antimouillantes par électrodéposition de polymères conducteurs PEDOT conçus à partir de monomères EDOT à deux chaînes fluorocarbonées symétriques C_4F_9 ou C_6F_{13} et mixte C_4F_9 et C_6F_{13} . L'intérêt de deux chaînes fluorées pour augmenter les propriétés intrinsèques d'hydrophobie et d'oléophobie est confirmé par la mesure des angles de contact sur les surfaces des films polymères correspondants. Le meilleur résultat a été obtenu avec le polymère PEDOT-₂ $C_{4,4}$ conçus avec les chaînes courtes C_4F_9 et qui a donné des propriétés superhydrophobes ($\theta_{\text{eau}} \approx 158^\circ$) avec de faibles hystérèse et angle de glisse (respectivement $H=4^\circ$ et $\alpha=3^\circ$) aussi bien que des propriétés oléophobes ($\theta_{\text{hexadécane}} \approx 101^\circ$). Ce travail a permis l'élaboration de nouveaux matériaux à haute performance et à faible potentiel bioaccumulant et ouvre d'intéressantes perspectives à la lutte contre la bioaccumulation avérée des longues chaînes fluorocarbonées F- octyle C_8F_{17} .

Remerciements: Nous remercions chaleureusement nos partenaires du Groupe Surfaces et Interfaces de l'Université de Nice Sophia Antipolis, en France pour tout le plateau technique fourni pour la réalisation de ces travaux.

REFERENCES

- [1] F. Mumm, A. T. J. van Helvoort, P. Sikorski, *ACS Nano* 3 (2009) 2647–2652.
- [2] A. Amiri, M. Shanbedi, M. Savari, B. T. Chew, S. N. Kazi, *RSC Adv.* 5 (2015) 71144–71152.
- [3] L. Zhang, Y. Zhong, D. Cha, P. Wang, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2326.
- [4] Z. Cheng, J. Gao, L. Jiang, *Tip Geometry Controls Adhesive States of Superhydrophobic Surfaces*. *Langmuir*, 26, (2010), 8233–8238.
- [5] A. Al-Azawi, M. Latikka, V. Jokinen, S. Franssila, R. H. A. Ras, *Friction and Wetting Transitions of Magnetic Droplets on Micro-pillared Superhydrophobic Surfaces*. *Small*, 13, 2017, 1700860.
- [6] S. Yu, Z. Guo, W. Liu, *Chem. Commun.* 51, (2015), 1775–1794.
- [7] D. Chu, S. C. Singh, J. Yong, Z. Zhan, X. Sun, J. -A. Duan, C. Guo, *Adv. Mater. Interfaces* 6 (2019) 1900550
- [8] Q. Zhu, B. Li, S. Li, G. Luo, B. Zheng, J. Zhang, *Sci. Rep.* 9 (2019) 702.
- [9] C. Y. Loo, P. M. Young, W. H. Lee, R. Chavalière, C. B. Whitchurch, R. Rohanzadeh, *Acta, Biomater.* 8, (2012), 1881.
- [10] L. Zhang, Y. Zhong, D. Cha, P. Wang, *Sci. Rep.*, 3, 2013, 2326
- [11] Y. Cheng, H. Yang, Y. Yang, J. Huang, K. Wu, Z. Chen, X. Wang, C. Lin, Y. Lai, *A Review. J. Mater. Chem. B* 6 (2018) 1862–1886.
- [12] T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, *Adv. Mater.*, 2013, 25, 1378;
- [13] E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, *J. Colloid Interface Sci.*, (2013), 402,
- [14] Y. Wada, Y. Asada, T. Ikai, K. Maeda, T. Kuwabara, K. Takahashi, S. Kanoh, *ChemistrySelect* 1 (2016) 703–709.
- [15] A. Gbilimou, T. Darmanin, G. Godeau, F. Guittard, *Chem. Nano. Mat.* 4 (2018) 140 – 147.
- [16] M.-R. Azani, A. Hassanpour, *Chem. Eur j.* 24 (2018) 19195 – 19199.
- [17] K. Lee, G. A. Sotzing, *Macromolecules* 34 (2001) 5746 – 5747.
- [18] V. S. Saji, K. Zong, K. M. Pyo, *J. Photochem. Photobiol. A* 212 (2010) 81–87.
- [19] J. Mei, T. Liao, L. Kou, Z. Sun, *Adv. Mater* 29 (2017) 1700176.
- [20] P. Wang, M. E. Nasir, A. V. Krasavin, W. Dickson, Y. Jiang, A. V. Zayats, *Acc. Chem. Res.* 52 (2019) 3018–3028.
- [21] M. Xiao, W. Lai, T. Man, B. Chang, L. Li, A. R. Chandrasekaran, H. Pei, *Chem. Rev.* 119 (2019) 11631–11717.
- [22] J. -L. Wang, J. -W. Liu, S. -H. Yu, *Mater. Lett.* 1 (2019) 541–548.
- [23] L. Xu, Z. Chen, W. Chen, A. Mulchandani, Y. Yan, *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008) 832–838.
- [24] L. Xu, W. Chen, A. Mulchandani, Y. Yan, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 6009–6012

- [25] J. Ren, A. Yu, P. Peng, M. Lefler, F.-F. Li, S. Licht, *Acc. Chem. Res.* 52(2019) 3177–3187.
- [26] K. Zhang, S. Huang, J. Wang, G. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 58 (2019) 12004 – 12009.
- [27] Y. Sun, Z. Guo, *Nanoscale* 4 (2019)
- [28] B. Su, Y. Tian, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 138(2016)1727–1748.
- [29] H. Zhu, Z. Guo, W. Liu, *Chem. Commun.* 52(2016)3863–3879.
- [30] a) T. Darmanin, F. Guittard, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 7928–7933; b) H. Bellanger, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, F. Guittard, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 2896–2903.
- [31] a) T. Darmanin, F. Guittard, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 15627–15634; b) T. Darmanin, F. Guittard, *Soft Matter* 9 (2013) 5982–5990.
- [32] O. Thiam, A. Diouf, D. Diouf, S. Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin, *Phil. Trans. R. Soc. A* 377(2019) 0123.
- [33] O. Sane, A. Diouf, M. Pan, G. Morán Cruz, F. Savina, R. Méallet-Renault, S. Y. Dieng, S. Amigoni, F. Guittard, T. Darmanin, *Electrochim. Acta* 320 (2019) 134594.
- [34] G. Ramos Chagas, G. Morán Cruz, R. Méallet-Renault, A. Gaucher, D. Prim, D.E. Weibel, S. Amigoni, F. Guittard, T. Darmanin, *React. Funct. Polym.* 135 (2019) 65–76.
- [35] Eh. Y. Thiam, A. Dramé, S. Sow, A. Sene, C. R. Szczepanski, S. Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin, *ACS Omega* 4 (2019) 13080–13085.
- [36] S. Sow, A. Dramé, Eh. Y. Thiam, F. Orange, A. Sene, S. Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin, *Prog. Org. Coat.* 138 (2020) 105382.
- [37] F. Sow, A. Dramé, S. Sow, A. Sene, F. Orange, S. Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin, *Mat. To. Chem.* 17 (2020) 100278
- [38] S. Sow, F. Sow, A. Dramé, F. Orange, A. Sene, S. Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin, *Prog. Org. Coat.* 146 (2020) 105698.
- [39] A. Kharitonov, J. Zha, M. Dubois, *J. Fluorine Chem.* 178 (2015) 279–285
- [40] Eh. Y. Thiam, A. Dramé, A. Sene, S. Y. Dieng, F. Guittard, T. Darmanin, *Eur. Pol. J.* 110 (2019) 76–84
- [41] T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni and F. Guittard, *Langmuir* 26 (2010) 17596–17602.
- [42] C. E. Mueller, A. O. DeSilva, J. Small, M. Williamson, X. Wang, A. Morris, S. Katz, M. Gamberg, D. C. G. Muir, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 8665–8673.
- [43] J. P. Giesy, K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1339–1342.
- [44] N. Kudo, Y. Kawashima, *J. Toxicol. Sci.* 28 (2003) 49
- [45] A. Dramé, E. Taffin de Givenchy, S. Y. Dieng, S. Amigoni, M. Oumar, A. Diouf, T. Darmanin, F. Guittard, *Langmuir* 29, **2013**, 14815
- [46] K. Prevedouros, I. T. Cousins, R. C. Buck, S. H. Korzeniowski, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 32.
- [47] D. Diouf, A. Diouf, C. Mortier, T. Darmanin, S. Y. Dieng, F. Guittard, *Chemistry Select* 1 (2017) 1 – 6.
- [48] A. Marmur, *Soft Matter* 2012, 8, 6867–6870
- [49] (a) Y. Li, S. Dai, J. John, K. R. Carter, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 11066.
(b) Z. Zhang, T. Zhang, Y. W. Zhang, K. S. Kim, H. Gao, *Langmuir*, 28 (2012) 2753
- [50] E. Poverenov, M. Li, A. Bitler and M. Bendikov, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4019–4025.