

Proposition de Sujet de Thèse pour Contrat Doctoral UCA

Adresse e-mail à utiliser pour toute correspondance :

thierry.darmanin@unice.fr

Titre de la thèse

Synthèse de nouvelles surfaces nanofibreuses superhydrophobes/superoléophobes à partir de dérivés du 3,4-éthylènedioxypyrrole (EDOP) et 3,4-propylènedioxypyrrole (ProDOP)

Thesis Title

Synthesis of original superhydrophobic/superoleophobic nanofibrous surfaces using 3,4-ethylenedioxypyrrole (EDOP) et 3,4-propylenedioxypyrrole (ProDOP) derivatives

Directeur de Thèse (HDR ou assimilé)

Nom : Darmanin

Prénom : Thierry

Téléphone : 0634121013

Courriel : thierry.darmanin@unice.fr

Laboratoire d'accueil

NICE LAB

Co-directeur

Nom : Guittard

Prénom : Frédéric

HDR : Oui

Unité de recherche : NICE LAB

Téléphone :

Courriel : guittard@unice.fr

Domaine Scientifique

DS4 - Chimie

Description du sujet

Prenant inspiration dans la Nature par exemple chez des collemboles, il est connu que la présence de structurations de surface avec des courbures ré-entrantes telles que des structures en champignon ou en forme de T peuvent induire une augmentation très importante en hydrophobie et oléophobie de surface. C'est également le cas des structures en forme de nanofibre. De plus, l'augmentation est très dépendante de leur longueur, diamètre, de leur orientation sur la surface ou encore de l'espacement entre les fibres. Différents procédés peuvent être utilisés pour former des nanofibres. Les polymères conducteurs ont été déjà employés pour former des nanofibres en solution ou directement en surface. Par exemple, la polyaniline a été largement employée car la présence de fonctions NH induit la formation de nanofibres par liaisons hydrogène.

L'électropolymérisation peut également être utilisée pour former des nanofibres directement en surface. Par exemple, des dérivés du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) et 3,4-propylènedioxythiophène (ProDOT) ont conduit à la formation de nanofibres. Ceci est probablement due à de très fortes interactions à l'intérieur de squelette polymérique. Cependant, à cause du caractère peu polaire de l'atome de soufre, il est difficile d'obtenir de fortes propriétés oléophobes. Ainsi, une des stratégies serait de remplacer l'atome de soufre de l'EDOT ou ProDOT par un atome beaucoup plus polaire comme l'azote (NH). En effet, les dérivés du 3,4-éthylènedioxypyrrole (EDOP) and 3,4-propylènedioxypyrrole (ProDOP) sont des monomères avec une capacité de polymérisation exceptionnelle. Cependant, due à l'extrême difficulté de synthétiser ces dérivés (souvent en plus de 10 étapes), il y a peu de travaux dans la littérature. De notre côté, nous avons synthétisé différents dérivés de l'EDOP et du ProDOP en greffant des substituants sur l'azote et n'avons jamais observé la formation de nanofibres. Ainsi, afin de créer des nanofibres en utilisant des dérivés de l'EDOP et du ProDOP, il est préférable de greffer le substituent sur le pont alkylènedioxy plutôt que sur l'azote, laissant ainsi des fonctions NH libres nécessaires à la formation de nanofibres. Des premiers essais ont montré la formation de très jolies nanofibres avec de hautes propriétés hydrophobes et oléophobes. Le but de cette thèse sera de synthétiser de nouveaux monomères afin de trouver une relation entre nature du monomère, formation de nanofibres et propriétés hydrophobes/oléophobes.

Description of the thesis

Taking inspiration from Nature, for example from springtails, it is known that the presence of surface structurations with re-entrant curvatures such as mushroom-like or T-like structures can induce a high increase in surface hydrophobicity and oleophobicity. This is also the case of nanofibers. Moreover, the increase is very dependent on their length, diameter, orientation to the substrate or the spacing between the nanofibers. Various processes can be used to prepare nanofibers. Conducting polymers have been employed to form nanofibers in solution or directly on surface. For example, the polyaniline was largely used because the presence of NH groups induces the formation of nanofibers thanks to hydrogen bonds. The electropolymerization can also be used to obtain nanofibers directly on surface. For example, 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) et 3,4-propylenedioxythiophene (ProDOT) led to the formation of nanofibers due to high interactions inside the polymer backbone. However, because of the low polarity of sulfur atoms, it is difficult to obtain high oleophobic properties. Hence, one of the strategies would be to replace the sulfur atom by a much polar atom such as the nitrogen (NH). Indeed, 3,4-ethylenedioxypyrrole (EDOP) and 3,4-propylenedioxypyrrole (ProDOP) are

monomers with exceptional polymerization capacity. But, due to the high difficulty to synthesize them (usually in about ten steps), there is few works in the literature. In our laboratory, we synthesized different EDOP and ProDOP derivatives by grafting substituents on the nitrogen but we never observed the formation of nanofibers. In the aim to obtain nanofibers from EDOP and ProDOP derivatives, it is preferable to place the substituent on the alkylendioxy bridge rather than on the nitrogen, keeping NH groups free, necessary for the formation of nanofibers. First tests have shown the formation of very nice nanofiber structures with high hydrophobic and oleophobic properties. The aim of the thesis will be to synthesize original monomers in order to find a relationship between the chemical structure of the monomer, the formation of nanofibers and the resulting hydrophobic/oleophobic properties.

Informations complémentaires