
THESE DE DOCTORAT

présentée à
L'école doctorale Sciences pour l'ingénieur
Spécialité Micro-Nanosystèmes et capteurs

intitulée
**Caractérisation et électro-actionnement du PEDOT:PSS
en liquide pour son utilisation comme revêtement
antisalissure en milieu marin**

Par
Caroline Duc

Soutenue publiquement le 10 mai 2017 devant le jury d'examen :

Rapporteur	Sophie Cantin-Rivière	Professeure Univ. de Cergy-Pontoise, LPPI
Rapporteur	Yves Grohens	Professeur Univ. de Bretagne Sud, LIMATB
Examineur	Christine Bressy	Maître de Conférences Univ. de Toulon, MAPIEM
Examineur	Laurent Gremillard	Directeur de recherche CNRS, Mateis, <i>Lyon</i>
Invitée	Marie-Christine Sainte Catherine	RDS Adjoint matériaux, chimie et énergie, DGA
Co-Encadrant	Alexis Vlandas	Chargé de recherche CNRS, IEMN, <i>Lille</i>
Co-directeur	George Malliaras	Professeur EMSE, CMP, <i>Gardanne</i>
Directeur	Vincent Senez	Directeur de recherche CNRS, IEMN, <i>Lille</i>

*« Je me sens proche de ces utopistes qui, à force de croire obstinément à leurs rêves,
finissent par leur imposer la réalité. »*

Pierre Mauroy

Résumé

Caractérisation et électro-actionnement du PEDOT:PSS en liquide pour son utilisation comme revêtement antisalissure en milieu marin.

Les surfaces manufacturées par l'homme sont facilement colonisées par des microorganismes, qui limitent leurs performances. Ici, nous caractérisons en milieu aqueux, le polymère électro-actif poly(3,4-éthylènedioxythiophène):polystyrène sulfonate, afin d'évaluer son aptitude à limiter l'encrassement biologique en milieu marin. Premièrement, nous nous intéressons à l'évolution de sa mouillabilité et de ses propriétés mécaniques en fonction de sa composition chimique quand il est vieilli ou stimulé électriquement. Nos mesures d'angle de contact sur 6 mois révèlent que, indépendamment du taux de réticulant couramment utilisé pour stabiliser le polymère, son interface change grandement avec le temps et les conditions de caractérisation ou de stockage (influence de l'humidité et de la température). Puis, via des études de microscopie en champ proche, nous quantifions son taux d'hydratation et son élasticité lorsqu'il est immergé. Semblable aux hydrogels, il peut absorber jusqu'à 10 fois son volume et présente un module d'Young inférieur à 1 MPa. Mais le réticulant impacte sévèrement ces propriétés sans assurer une excellente stabilité de l'interface. Enfin, siège de phénomènes d'électromouillage, le polymère subit des variations de 30° de son angle de contact sans présenter d'actionnement mécanique dans nos conditions de test. Deuxièmement, nous étudions l'adhésion de bactéries marines TC8 (*Pseudoalteromonas lipolytica*) sur le polymère pour évaluer ses propriétés antisalissure en fonction du taux de réticulant. Activable, facilement structurable à l'échelle micrométrique et limitant l'adhésion des bactéries, le PEDOT:PSS est un candidat intéressant pour les revêtements marins.

Mots-clés : salissures biologiques, PEDOT:PSS, hydrogel électro-actif, électromouillage, microscopie à force atomique en liquide, antiadhésion.

La thèse a été préparée à l'Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie

Avenue Henri Poincaré, 59491 Villeneuve-d'Ascq, France

Abstract

Characterization and electro-activity of PEDOT:PSS in liquid for marine anti-biofouling coatings.

Manmade surfaces often experience rapid fouling by a wide range of micro-organisms which impact their performances. Here, we characterize in aqueous solution, the electro-active polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate in order to assess its ability to limit biofouling in marine environment. Firstly, we evaluate the evolution of its wettability and mechanical properties as a function of chemical composition when samples are left to age or are stimulated electrically. Our contact angle measurements performed over 6 months reveal that the polymer interface changes drastically with time and conditions in which the polymer is characterized or stored (influence of the relative humidity and the temperature) regardless of the concentration of cross-linker added to stabilize it. Using atomic force microscopy, we quantify the swelling and elastic modulus of the immersed polymer. Like hydrogels, the native polymer is able to absorb 10 times its volume and its Young modulus is smaller than 1MPa. However, the cross-linker addition alters these properties without insuring a good stability of the interface. Applying an electric field as a way to modulate PEDOT:PSS properties is also investigated. We demonstrate a 30° modulation of its contact angle by electrowetting, but no mechanical actuation can be measured under our test conditions. Secondly, we study its anti-biofouling properties as a function of crosslinker concentration. Tests using the marine bacteria TC8 (*Pseudoalteromonas lipolytica*) show that this polymer limits bacterial adhesion. Electro-active, easily micropatterned and anti-adhesive, PEDOT:PSS could be interesting for marine coatings.

Keywords: biofouling, PEDOT:PSS, electro-active hydrogel, electrowetting, atomic-force microscopy in liquid, anti-adhesive.

Remerciements

Un grand merci à Vincent S., George M., Alexis V., la DGA et l'Université Lille 1 sans qui je n'aurai pu réaliser ma thèse dans ces conditions.

A l'IEMN

A Vincent S., merci de m'avoir permis de travailler sur un projet pluridisciplinaire avec plusieurs partenaires et de m'impliquer dans chaque étape, des financements à la valorisation. Merci d'avoir repoussé mes limites.

A Alexis V., merci pour le partage de tes vastes connaissances, de tes partenariats, de ta vision des sciences. Merci de pousser plus loin mes réflexions, de remettre en question mes théories et de développer mon sens de la répartie. Merci pour nos discussions à refaire ou tenter de comprendre le monde. Au cours de ces années, petit scarabée aura évolué...

A Anthony T., merci pour ton sens du service, ton accompagnement dans mon monitorat, ton partage de savoir-faire. D'un point de vue plus pragmatique, merci de m'avoir permis de partir en conférence et de prolonger mes expériences. Tu as des mains de fée, mais pas que !

A Céline V., merci pour tes attentions, tes bras chaleureux, ton écoute et tes consolations sucrées. A Jérôme F., merci pour ta bonne humeur et tes anecdotes biologiques à 3 cm. A Thomas D. merci pour ta sympathie discrète mais véritable. A Vincent T., merci pour tes conseils.

A tous ceux qui se sont assis dans le bureau 332 et qui ont rejoint le groupe BioMEMS trop tôt ou trop tard, MERCI ! A Flopichou, mon mentor de la culture *Geek*, merci pour tes bras accueillants, tes théories allumeuses, ta plume enjouée, tes découvertes littéraires et ta vision ludique de la science. A Alfy, merci d'avoir protégé et développé ma sensibilité. A Cat', *vă mulțumesc, ai fost cel mai bun co-office*. A Aude, Chris, Francky (alias Majid), George, Hélène, Juju, Ievgen, Marie, Martha, Maud, Mouahamad, Seb, merci pour nos discussions, nos échanges de bons procédés et de ressentis. A mes trois stagiaires Benjamin, David et Laurent, merci pour le travail réalisé et merci de m'avoir permis d'appréhender les enjeux humains et techniques de la supervision.

A tous ceux qui rendent nos expériences possibles, MERCI ! Vous que j'ai le plus sollicité, Annie F., Arnaud P., Christophe B., David G., Dominique D., Jean-François D., Jean-Louis C., Jean-Michel M., Marc D., Pascal T., Olivier B., Saliha O. et Yves D., je vous remercie grandement pour votre disponibilité, votre investissement dans mon projet et vos conseils.

A tous ceux qui préservent notre temps en assumant les tâches non-scientifiques, MERCI ! A Nora B., merci beaucoup pour ta pugnacité, ton efficacité et ton sourire. Tu es sûrement la seule à pouvoir un jour, me réconcilier avec le système administratif. A Hélène D., Sandrine F., et Nathalie H. merci de faire systématiquement votre possible pour accélérer l'arrivée de nos commandes et de nos remboursements. A Valérie merci d'assurer la propreté de notre environnement, merci pour ta générosité et tes encouragements.

A l'IBL

A l'équipe de Franck L., merci pour votre accueil, vos expertises et votre enthousiasme. A Sébastien J. et tout particulièrement Simone B., merci pour votre travail conséquent, votre réactivité et votre bonne humeur contagieuse. A Nicolas M., merci pour ton engagement désintéressé en vers la science et pour le partage de ta passion.

Au MAPIEM

A l'équipe de MAPIEM, qui m'a accueillie une semaine, merci ! A Jean-François B. merci pour la transmission de tes techniques et méthodologies de biologiste. A Christine B. et Hugues B., merci pour nos échanges.

A la DGA

A Marie-Christine S-C., merci pour votre réactivité, vos relectures attentives et vos critiques bienveillantes.

En Rhône-Alpes

A Frédéric L., Julien B., et Laurent G. (INSA), merci pour vos encouragements et nos discussions diverses et variées, scientifiques ou critiques.

A Laurent T. (SYMM), merci de m'avoir entraînée dans la voie de la recherche. Tu avais raison, je m'y sens bien et compte bien y rester !

A la maison

A Ben, merci pour ta patience, ton écoute, tes questionnements, tes encouragements, ta rationalité, ton intégrité, ta générosité, ton intelligence relationnelle, ton dynamisme, ton entrain, ta gestion du quotidien, tes folies, ou plus simplement merci pour ta présence.

A mes parents, merci de m'avoir offert une éducation où fille comme garçon nous avons le droit aux mêmes envies, aux mêmes ambitions, aux mêmes réussites. Culture de la différence, de l'ouverture et de l'écoute : merci de m'avoir donné ces quelques clés de l'adaptabilité.

« Apprendre, c'est toujours se transformer, changer, s'ouvrir, être touché, remis en question, déplacé dans sa façon d'être et ses manières d'agir. »

TRANSMETTRE, APPRENDRE. Essai de M.-C. Blais, M.Gauchet, D.Ottavi.

A vous tous qui m'avez appris, je dis MERCI !

Sommaire

Résumé	I
Abstract	II
Remerciements	III
Sommaire	V
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	XVII
Abréviation	XVIII

Chapitre 1. Introduction	1
1.1 Encrassement biologique, impacts économiques et écologiques.....	1
1.2 Processus d'encrassement biologique	2
1.2.1 Diversité des microorganismes dans le milieu marin.....	2
1.2.2 Un encrassement par étape.....	4
1.3 Propriétés clés du substrat	5
1.3.1 Tension de surface et mouillabilité	5
1.3.2 Rugosité et topographie.....	7
1.3.2.1 A l'échelle nanométrique.....	7
1.3.2.2 A l'échelle microscopique	9
1.3.2.3 Surface hiérarchisée	10
1.3.3 Propriétés mécaniques.....	11
1.4 Besoin de solutions antialissure durables et non-toxiques	12
1.4.1 Surface biocide	13
1.4.2 Surface non-toxique passive.....	14
1.4.3 Surface réactive	16
1.5 Récapitulatif.....	19
1.5.1 Mieux comprendre pour mieux contrer	19
1.5.2 Des solutions imparfaites	19
1.6 La thèse	20
1.6.1 Une nouvelle surface antialissure	20
1.6.2 Un matériau, aux propriétés changeantes	21
1.6.3 Organisation de la thèse.....	21

Chapitre 2. Caractériser des surfaces immergées et actives.....	23
2.1 Mouillabilité et angle de contact	23
2.1.1 Mouillabilité ?	23
2.1.2 Angle de contact statique : goutte posée ou bulle captive	24
2.1.3 Hystérésis et mesures dynamiques.....	26
2.1.4 Protocole expérimental	27
2.1.4.1 Angle de contact statique	27
2.1.4.2 Hystérésis et mesures dynamiques	27

2.1.4.3	Analyse des données	28
2.2	Rugosité et topographie	28
2.2.1	Décrire et quantifier le relief	28
2.2.2	Microscope à force atomique (AFM)	32
2.2.2.1	Dans l'air, dans l'eau, même topo	32
2.2.2.2	Mode contact ou intermittent ?	33
2.2.2.3	Protocole de mesure	33
2.3	Propriétés mécaniques	34
2.3.1	Propriétés mécaniques, signification et caractérisation	34
2.3.2	Mesure mécanique et AFM	35
2.3.2.1	Imager (mode intermittent)	35
2.3.2.2	Quantifier	36
2.3.2.3	Protocoles et précautions pratiques	38
2.3.2.3.1	Acquisition des mesures	38
2.3.2.3.2	Etalonnage	39
2.3.2.3.3	Analyse des données	40
2.4	Systèmes d'activation à trois électrodes	40
2.4.1	Adaptation des méthodes de caractérisation	41
2.4.1.1	Trois électrodes ?	41
2.4.1.2	Bulle captive et activation	42
2.4.1.3	AFM et activation	43
2.4.2	Réalisation d'une plateforme biologique activable	44
2.4.2.1	Tests d'adhésion, cahier des charges	44
2.4.2.2	Principe de la plateforme	45
2.4.2.3	Fabrication	46
2.4.2.3.1	Plaque de fond	47
2.4.2.3.2	Couche intermédiaire : électrode de référence et contre	48
2.4.2.3.3	Assemblage	49
2.4.2.4	Tests de fonctionnalité	49
2.5	Conclusion	51
Chapitre 3.	Impact du réticulant	53
3.1	Films de PEDOT:PSS à partir de solution aqueuse	53
3.1.1	Solution aqueuse de PEDOT:PSS et formulation	54
3.1.1.1	Une morphologie particulière	54
3.1.1.2	Le réticulant	55
3.1.1.3	Formulations étudiées	56
3.1.2	Dépôt de films	56
3.1.2.1	Nettoyage des substrats	57
3.1.2.2	Enduction centrifuge	57
3.1.2.3	Coulage (<i>drop-casting</i>)	57
3.1.3	Composition chimique et évaluation du taux de réticulant	58
3.2	Interface et mouillabilité	60
3.2.1	Goutte posée ou bulle captive, des techniques équivalentes ?	61
3.2.1.1	Limites de la goutte posée	61
3.2.1.2	Comparaison avec la bulle captive	62
3.2.2	Impact du réticulant sur les premières heures d'immersion	65
3.2.2.1	Protocole	65
3.2.2.2	Evolution de l'interface du PEDOT:PSS non-réticulé	66
3.2.2.3	Evolution de l'interface du PEDOT:PSS réticulé	67
3.2.3	Vieillessement à long terme : réticulant, un système anti-âge ?	68
3.2.3.1	Note d'intentions	68

3.2.3.2	Protocole.....	69
3.2.3.3	Impact de la pression et de l'humidité	69
3.2.3.4	Impact de la température	71
3.2.3.5	Quel taux de réticulant, pour un vieillissement limité ?.....	72
3.2.3.6	Discussion	73
3.2.4	Conclusion	77
3.3	Hydrogel et propriétés mécaniques.....	77
3.3.1	Impact du réticulant sur la prise en eau du PEDOT:PSS.....	78
3.3.1.1	Introduction	78
3.3.1.2	Protocole de mesure.....	78
3.3.1.3	PEDOT:PSS contenant différents taux de réticulant.....	80
3.3.2	Impact du réticulant sur les propriétés mécaniques.....	82
3.3.2.1	Introduction	82
3.3.2.2	Pointes sphérique ou pyramidale ?	83
3.3.2.3	Etude complète avec la pointe pyramidale.....	85
3.3.3	Deux propriétés liées ?.....	86
3.4	Conclusion.....	88
Chapitre 4.	Impact de l'activation.....	91
4.1	Electro-activité : aperçu électrochimique	91
4.1.1	Oxydoréduction du PEDOT	91
4.1.2	Techniques électrochimiques	94
4.1.2.1	Introduction	94
4.1.2.2	Voltampérométrie cyclique.....	95
4.1.2.3	Chronoampérométrie et courant transitoire	96
4.1.2.3.1	Courants transitoires : temps court.....	96
4.1.2.3.2	Chronoampérométrie : temps long.....	97
4.1.2.4	Spectroscopie d'impédance	97
4.1.3	PEDOT:PSS : réaction, cinétique, courant dominant.....	99
4.1.3.1	Tensions d'oxydoréduction du PEDOT:PSS	99
4.1.3.2	Domination du courant non-faradique	100
4.1.4	Capacité volumique du PEDOT:PSS	101
4.1.4.1	Voltampérométrie cyclique.....	101
4.1.4.2	Chronoampérométrie, courant transitoire	102
4.1.4.3	Spectroscopie d'impédance	103
4.1.4.4	Discussion	104
4.1.5	Vieillissement électrochimique.....	105
4.1.6	Conclusion	107
4.2	Modification de la mouillabilité	107
4.2.1	Tension électrique et mouillabilité	107
4.2.2	Variation de l'angle de contact du PEDOT:PSS	108
4.2.3	Modification du modèle d'électromouillage	110
4.2.3.1	Théorie de l'électromouillage sur une surface non-idéale	110
4.2.3.2	Application du modèle modifié au PEDOT:PSS.....	112
4.2.4	Fonctionnalisation et modulation électrique	115
4.2.5	Conclusion	117
4.3	Modification de la topographie.....	118
4.3.1	Changement de volume des polymères	118
4.3.2	Film de PEDOT:PSS réticulé	120
4.4	Conclusion.....	123

Chapitre 5. Adhésion bactérienne et perspectives.....	125
5.1 Essais biologiques	126
5.1.1 Système bactérien comme modèle, pourquoi ?	126
5.1.2 Test d'adhésion.....	126
5.1.2.1 Croissance des bactéries.....	127
5.1.2.2 Ensemencement	128
5.1.2.3 Révélation par fluorescence.....	128
5.1.3 Test de mortalité.....	129
5.2 Impact du réticulant.....	129
5.2.1 Plan d'expérience.....	129
5.2.2 Topographie.....	130
5.2.2.1 Différents procédés, différentes morphologies ?.....	131
5.2.2.2 Topographie et GOPS, des corrélations ?	133
5.2.3 Mouillabilité et propriétés chimiques des échantillons	134
5.2.4 Adhésion bactérienne	136
5.2.4.1 Impact de la colle	136
5.2.4.1.1 Plan d'expérience	136
5.2.4.1.2 Résultats.....	137
5.2.4.2 Impact des propriétés du PEDOT:PSS	138
5.2.4.2.1 Plan d'expérience	138
5.2.4.2.2 Résultats.....	139
5.3 Perspectives « Antiadhésives »	140
5.3.1 Adhésion biologique, PEDOT:PSS et activation.....	140
5.3.2 Adhésion biologique et micro-, nanostructurations	141
5.3.2.1 Note d'intention	141
5.3.2.2 Des surfaces PEDOT:PSS microstructurées	142
5.3.2.2.1 Structuration du PEDOT:PSS par moulage.....	143
5.3.2.2.2 Structuration du PEDOT:PSS par enduction	144
5.3.2.2.3 Conclusion	145
5.3.2.3 Des nanofils de silicium imprégnés de PEDOT:PSS	146
5.3.2.4 Nanostructurations et adhésion bactérienne	148
5.3.2.4.1 Plan d'expérience	148
5.3.2.4.2 Adhésion et viabilité des bactéries	149
5.4 Conclusion.....	150
 Conclusion	153
Annexe.....	159
Chapitre 3.....	159
Chapitre 4.....	160
Chapitre 5.....	161
Bibliographie.....	168

Liste des figures

Figure 1. 1 Principaux organismes colonisant les surfaces immergées en milieu marin. (a) bactéries vues au microscope électronique à balayage (MEB), (b) et (c) spores d'algue verte *Ulva* (MEB), (d) diatomée *Navicula* (MEB), (e) larve de ver tubicole *Hydroides elegans*, (f) cypris de balane *Amphibalanus amphitrite*, (g) balanes adultes, (h) vers tubicoles adultes *H. elegans*, (i) moule adulte, (j) algue verte *Ulva*. Tiré de Callow *et al.*¹⁵ 3

Figure 1. 2 Représentation schématique du processus d'encrassement en milieu marin. Dans les premières secondes d'immersion, des macromolécules nanométriques sont adsorbées. Puis des microorganismes adhèrent à la surface et forment en quelques heures un biofilm, recouvert peu à peu par des espèces multicellulaires et des macro-polluants qui forment des couches pouvant atteindre plusieurs centimètres. Tiré de Kirschner *et al.*²⁰ 4

Figure 1. 3 Deux modes d'action de la tension de surface sur l'encrassement biologique : *fouling-resistant* (qui résiste à l'adhésion) et *fouling-release* (qui détache les salissures). 5

Figure 1. 4 Surfaces aux topographies particulières limitant les bio-salissures. (a) Nanostructures d'aile de cigale permettant de tuer des bactéries (encadré : zoom sur l'empalement de la bactérie responsable de sa mort), adapté d'Ivanova *et al.*⁴¹, (b) revêtement Sharklet AFTM inspiré de la peau de requin, il limite l'invasion des macro-organismes (encadré : peau de requin Galapagos), adapté de Scardino *et al.*⁴², (c) surface hiérarchisée de pétale de rose superhydrophobe, adapté de Grewal *et al.*⁴³ 7

Figure 1. 5 Illustration de la théorie des points d'accroche. Les microorganismes ont peu de points d'accroche (flèches blanches) sur des surfaces structurées dont les reliefs sont plus petits qu'eux. 9

Figure 1. 6 Principe des revêtements composés de biocides intégrés à une matrice non-soluble (a) ou soluble (b). Adapté de Lējars *et al.*¹⁴ 13

Figure 1. 7 Schéma des actions pouvant améliorer la tenue dans le temps des surfaces superhydrophobes : (a) matériau structuré avec des géométries réentrantes, (b) surface avec des inclusions hydrophiles, (c) matériau poreux, (d) matériau imbibé d'huile, (e) surface avec des reliefs à l'échelle nano et micro permettant de rétablir la couche d'air par hydrolyse. 16

Figure 1. 8 Principe de surfaces actives capables de tuer des bactéries et les détacher grâce à un changement de température. (a) Au-dessus de 32 °C, les bactéries sont en contact avec le biocide, alors qu'au dessous les chaînes de PNIPAAm se déploient et les détachent, (b) Image AFM d'une surface biocide et réactive composée d'une alternance de nano-lignes de sels d'ammonium quaternaires et de PNIPAAm. Adaptées de Yu *et al.*¹²² 17

Figure 1. 9 Systèmes sensibles aux sollicitations mécaniques. (a) Dispositif pneumatique permettant de détacher des micro- et macro-organismes, adapté de Shivapooja *et al.*¹²⁶ (b) Matériau auto-cicatrisant permettant de réhabiliter spontanément la mouillabilité du matériau suite à un endommagement mécanique, adapté de Kuroki *et al.*¹²⁸ 18

Figure 2. 1 La forme d'une goutte ou d'une bulle d'air posée sur un substrat est définie par l'équilibre des tensions de surface entre le solide et le liquide, le solide et le gaz, le liquide et le gaz (γ_{SL} , γ_{SG} et γ_{LG}). 24

Figure 2. 2 Définition de la mouillabilité en fonction de l'angle de contact formé par les interfaces eau/gaz et solide/eau : illustration et correspondances des angles obtenus en fonction de la nature de la surface et de la technique utilisée. En bulle captive (cercle extérieur), l'angle est mesuré à l'extérieur de la bulle, alors qu'en goutte posée (cercle intérieur) l'angle est mesuré à l'intérieur de la goutte. 25

Figure 2. 3 Représentation des angles statique, d'avancée et de reculée mesurés par les techniques de goutte posée et de bulle captive. 26

Figure 2. 4 La description de la topographie dépend de l'échelle à laquelle elle est sondée et de la forme de l'outil de mesure. Dans le cas de nos surfaces, un stylet macroscopique sonde la forme de la topographie (a), un stylet plus fin révèle sa cambrure (b) et un stylet micro ou nanométrique permet de mesurer sa rugosité (c).....	28
Figure 2. 5 Limite de R_a pour décrire la topographie : exemple de deux surfaces différentes présentant la même rugosité - Tiré de Crawford <i>et al.</i> ⁵⁵	29
Figure 2. 6 Paramètres spatiaux. Importance de la définition des sommets dans le calcul de la densité de sommets (a), Surface avec des rapports d'aspect de texture (Str) proche de 0 et 1 (b).	30
Figure 2. 7 Schéma de fonctionnement de l'AFM	32
Figure 2. 8 Les comportements mécaniques rencontrés en essai de traction et visualisés sur une courbe force/contrainte versus élongation/déformation (a). Comportement élastique linéaire : définition du module d'Young (E) et du coefficient de Poisson (η) en fonction de la contrainte appliquée (σ_1), des déformations selon l'axe de traction (ϵ_1) et selon les autres axes (ϵ_2 et ϵ_3) (b).	35
Figure 2. 9 Mode intermittent, visualisation des variations d'amplitudes et de phases. Schéma représentant l'évolution de l'oscillation du levier quand il rencontre des reliefs (haut) ou une surface plane avec différentes propriétés mécaniques (bas) (a), image de l'amplitude (haut) et de la phase (bas) d'un scan de PEDOT:PSS réticulé présentant des domaines avec différentes propriétés mécaniques (b).	36
Figure 2. 10 Spectroscopie de force par AFM. Alors que la pointe est mise en contact avec la surface par un mouvement vertical, la déflection du levier (Z_c) est mesurée en fonction de la position du piézoélectrique (Z_p) (a). Mesure de l'indentation du substrat en fonction de la déflection du levier et de la position du piézoélectrique (b).	37
Figure 2. 11 Voltampérogrammes cycliques d'un film de PEDOT:PSS étudié à 100 mV/s dans une solution saline (NaCl 1M) avec la même électrode de référence positionnée à quelques millimètres de la surface (trait plein) ou à plusieurs centimètres (traits pointillés).	41
Figure 2. 12 Cellule de bulle captive permettant de mesurer les angles de contact de la surface en fonction de la tension électrique : photo du porte-échantillon (a), schéma du montage (b). ET représente l'électrode de travail, RE la référence et CE la contre.	42
Figure 2. 13 Expérience d'AFM liquide sous activation permettant de mesurer l'évolution de la topographie et de l'épaisseur du film polymère en fonction de la tension électrique : schéma de fonctionnement (a), photo du dispositif (b) ET représente l'électrode de travail, RE la référence et CE la contre.	43
Figure 2. 14 Plateforme de test biologique : schéma des différents composants de la plateforme (a), vue de dessus de la plaque de fond (support des électrodes de travail) et de la couche intermédiaire (support des électrodes de référence et des contres) (b), photo de la plateforme (c). Les annotations Réf, Ct et W représentent une rangée de 7 électrodes de référence, de contres et d'électrodes de travail, respectivement.	46
Figure 2. 15 Procédé de photolithographie et de décapage (lift-off) permettant de reporter des électrodes métalliques sur un substrat plan.	47
Figure 2. 16 Tests de la fonctionnalité de la plateforme. Voltampérogrammes cycliques de PEDOT:PSS mesurés à 100 mV/s avec une référence commerciale ajoutée à la plateforme (ligne continue) et avec la référence intégrée directement dans la plateforme (ligne grise discontinue) (a). Etude de surfaces PEDOT:PSS déposées dans la plateforme : voltampérogrammes cycliques mesurés à 100 mV/s dans 1, 2, 3, 4 ou 5 puits d'une même colonne (b).	50
Figure 3. 1 Structure chimique du PEDOT ⁺ et du PSS ⁻ et schéma de la microstructure du PEDOT:PSS : polymérisation des chaînes polymères (a), formation de colloïdes dispersés en solution (b) et formant un film solide avec des zone riche en PEDOT (bleu) et riches en PSS (gris) (c). Augmentation de la cristallinité des zones riches en PEDOT, par l'intermédiaire d'un co-solvant (d). Tiré de Rivnay <i>et al.</i> ...54	54

Figure 3. 2 Le réticulant GOPS peut former des liaisons fortes par réaction de ses groupes méthoxysilanes (silanisation) et par l'ouverture de ses cycles époxydes.	55
Figure 3. 3 Structures chimiques des composants du PEDOT:PSS réticulé, avec mise en avant des atomes permettant d'établir leurs proportions (en bleu l'atome de silicium porté par le réticulant, en orange et rouge les atomes de soufre associés au PEDOT et au PSS, respectivement)(a). Evolution en fonction du pourcentage de réticulant, de l'intensité du pic de silicium normalisé par l'aire du pic associé au PEDOT (b). Spectres XPS généraux pour des films de PEDOT:PSS sans (c) ou avec 1 %pds de réticulant (d). Les encadrés représentent des zooms sur les pics S2p associés aux atomes de soufre portés par le PEDOT:PSS. Les lettres O, C, S et Si représentent respectivement l'oxygène, le carbone, le soufre et le silicium.	59
Figure 3. 4 Limites de la technique de la goutte posée pour caractériser la mouillabilité du PEDOT:PSS non-réticulé. Evolution de l'angle statique et du diamètre de la goutte en fonction de la durée de la mesure (a). Profils de goutte montrant l'angle statique initial variant avec le taux d'humidité relative : à 5 % (b), 40 % (c) et 74 % (d).	61
Figure 3. 5 Evolution de l'angle de contact statique en fonction de la durée de la mesure sur du PEDOT:PSS non-réticulé (carré noir), du PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS (cercle bordeaux) et du verre (triangle orange) (a). Etude de l'impact du taux d'humidité sur les mesures d'angles de contact réalisées sur un film réticulé de PEDOT:PSS (1 %pds de GOPS) : profils de goutte à 5 % (b), 40 % (c) et 74 % (d).	62
Figure 3. 6 L'angle statique mesuré par la technique de la bulle captive est indépendant de la durée de la mesure (a) : étude du verre (triangle orange) et de films de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS (ronds bordeaux - photo (b)) ou non-réticulé (carré noir - photo (c)).	63
Figure 3. 7 Evolution de la surface d'un film de PEDOT:PSS non-réticulé exposé à des cycles répétés d'immersion : variation en fonction de la durée d'immersion, des angles de contact statiques mesurés par la technique de la goutte posée et celle de la bulle captive (a). Images AFM de la topographie du film avant immersion (b) et après 1200 min dans l'eau (7 cycles) (c). La barre représente 400 nm.	66
Figure 3. 8 Diminution du ratio PSS/PEDOT à la surface du film mesuré avant et après immersion dans l'eau : pics S(2p) des spectres XPS de PEDOT:PSS non-réticulé (a) et réticulé avec 1 %pds de GOPS (b). La perte de PSS en surface est calculée en utilisant la variation de l'aire des pics associés au PSS (à 168-169 eV) divisée par l'aire des pics associés au PEDOT (à 165 eV).	67
Figure 3. 9 Evolution de la surface d'un film de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS et exposé à des cycles répétés d'immersion : variation en fonction de la durée d'immersion, des angles de contact statiques mesurés par la technique de la goutte posée et celle de la bulle captive (a). Images AFM de la topographie du film avant immersion (b) et après 1700 min dans l'eau (8 cycles) (c). La barre représente 400 nm.	68
Figure 3. 10 Evolution de l'interface en fonction du temps et des conditions de stockage : variation des angles d'avancée mesurés par la technique de la goutte posée sur des films de PEDOT:PSS non-réticulé (a) et réticulé avec 1 % de GOPS (b). Les échantillons sont stockés sous un vide léger (cercles blancs et bordeaux), à atmosphère ambiante (carrés noirs) et dans l'EDI (triangles orange). Les lignes orange représentent la valeur de l'angle d'avancée initial.	70
Figure 3. 11 Evolution de l'interface immergée dans l'EDI en fonction de la température : variation des angles d'avancée mesurés par la technique de la goutte posée sur des films de PEDOT:PSS non-réticulé (a) et réticulé avec 1 %pds de GOPS (b). Les lignes orange représentent la valeur de l'angle d'avancée initial.	71
Figure 3. 12 Impact du réticulant sur l'évolution en fonction du temps, de l'angle d'avancée de films stockés dans l'EDI (triangles oranges) ou sous vide à -0.1 MPa (cercles bordeaux).	72
Figure 3. 13 Evolution de l'angle d'avancée des échantillons non-réticulés et réticulés avec 1 %pds de GOPS stockés dans le vide (symboles bordeaux) ou dans l'EDI (symboles orange) : comparaison des	

tendances suivies par des échantillons issus de différents lots de fabrication et utilisés soit dans l'étude sur le réticulant, soit sur celle concernant les conditions de stockage..... 74

Figure 3. 14 Images AFM d'un film non-réticulé avant (à gauche) et après hydratation dans l'EDI (à droite) : le film de PEDOT:PSS (phase 0 %) est déposé sur une couche d'accroche de polymère réticulé avec 1 %pds de GOPS (phase 1 %), lui-même fixé sur une lame en verre. 79

Figure 3. 15 Variation de la prise en eau du PEDOT:PSS en fonction du taux de réticulant : étude sur 3 séries d'échantillons réalisés le 28 avril (triangle noir), le 9 mai (cercle orange) et le 18 mai (carré bordeaux). Le taux de gonflement en fonction de l'inverse du taux de réticulant peut être modélisé par une fonction linéaire dont le coefficient directeur b est de 0.26 et le taux de gonflement à l'origine a est de 1.2. 81

Figure 3. 16 Courbes de force-déformation obtenues avec une pointe sphérique (a) ou pyramidale (b) sur un échantillon de PEDOT:PSS non-réticulé. 83

Figure 3. 17 Impact du choix de la pointe et de l'analyse des courbes sur les valeurs de Module d'Young obtenues sur des films non-réticulé (0 %pds GOPS) et réticulé avec 1.3 %pds de GOPS..... 84

Figure 3. 18 Homogénéité des valeurs de module d'Young déterminées par AFM en liquide avec une pointe pyramidale ($k = 3 \text{ N/m}$) : histogrammes représentant la distribution des valeurs mesurées sur une carte ou sur 7 cartes enregistrées à différents endroits d'un échantillon non-réticulé du 28 avril (a). L'encadré représente un exemple de carte d'élasticité obtenues sur du PEDOT:PSS réticulé avec 0.1 %pds de GOPS. Impact du taux de réticulant sur le module d'Young (b) : les symboles pleins représentent les valeurs calculées sur l'ensemble de la courbe force-déformation et les vides les valeurs calculées sur 50 nm d'indentation. 85

Figure 3. 19 Modélisation par une fonction exponentielle de type $y = y_0 + A \cdot e^{Rx}$ des variations du module d'Young en fonction du taux de gonflement pour les échantillons avec différents taux de réticulant fabriqués le 28 avril (triangles noirs) ou le 18 mai (carrés bordeaux) (a). Modélisation par une fonction linéaire de l'évolution du module d'Young des films réticulés avec 0.1 %, 0.5 %, 1 % et 1.3 %pds de GOPS, en fonction du taux de gonflement élevé à la puissance $-1/3$ (b). Tous les modèles présentent une bonne corrélation avec les données expérimentales ($R^2 > 0.99$). 87

Figure 4. 1 Formules chimiques de la chaîne de PEDOT sous sa structure aromatique (non-dopée), ses structures quinoïdes (polaron et bipolaron) et les conséquences de ces transformations sur les bandes d'énergies du PEDOT (HOMO – Bande Valence, LUMO – Bande conduction). 92

Figure 4. 2 L'oxydo-réduction des chaînes de PEDOT entraînent des flux entrant et sortant d'ions qui viennent neutraliser les polyanions PSS fixés dans le polymère..... 93

Figure 4. 3 Spécificité des rampes de potentiels appliquées en fonction des analyses électrochimiques menées : voltampérométrie cyclique (a), chronoampérométrie (b) et spectroscopie d'impédance (c)..... 94

Figure 4. 4 Modèles (lignes) et mesures (carrés) de l'amplitude et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence de la tension appliquée (0.2 V). L'encadré représente le circuit équivalent utilisé pour modéliser nos données, il comporte deux résistances une liée à la solution (RS) et l'autre au polymère (RP), un condensateur lié à la capacité du polymère (CP) et un élément Warburg lié aux phénomènes faradiques (W)..... 98

Figure 4. 5 Voltampérogramme cyclique du PEDOT:PSS réticulé (1 %pds GOPS) et d'une électrode d'or dans une solution saline (1M NaCl_{aq}) (a). Etude d'une électrode d'or dans le même électrolyte avant et après dégazage des gaz dissouts grâce au bullage de N₂ (b). A noter, les courants relevés dans le graphique (a) sont rapportés à leur aire afin de pouvoir comparer ces deux systèmes présentant des surfaces distinctes. Par contre dans le graphique (b), les résultats sont présentés en valeur absolue car nous comparons deux états d'une même électrode dont on ne connaît pas l'aire. 99

Figure 4. 6 Diagramme de Cottrell du PEDOT:PSS réticulé (230 nm) réalisé à partir d'un changement de potentiel de 0 V à -0.8 V. L'encadré est un zoom sur la partie grisée représentant les temps les plus longs. (b). 100

Figure 4. 7 Voltampérogrammes cycliques d'un film de PEDOT:PSS réticulé d'épaisseur 370 nm, réalisés à différentes vitesses de balayage (a). Etude sur deux échantillons d'une épaisseur de 370 et 230 nm (symboles plein et vides, respectivement) : variation en fonction de la vitesse de balayage (v), de la densité volumique de courant mesuré à 0 V (carrés) et au pic d'oxydation à -0.77 V ou -0.75 V (triangles) (b).	101
Figure 4. 8 Mesures par la technique des courants transitoires de l'évolution en fonction du potentiel appliqué, de la densité de charge volumique dans des films de PEDOT:PSS réticulés (35 et 175 nm) (a) Comparaison de la quantité de charges stockée pour un film d'or de 50 nm et un film de PEDOT:PSS fin (35 nm) (b).	102
Figure 4. 9 Evolution en fonction du potentiel appliqué, de la charge volumique stockée par des films de PEDOT:PSS (35 et 175 nm) mesurée par spectroscopie d'impédance (symboles) et par chronoampérométrie (ligne).	103
Figure 4. 10 Représentation de la morphologie du PEDOT:PSS et de son impact sur la dépendance volumique de la capacité.	104
Figure 4. 11 Evolution au cours de multiples cycles, du voltampérogramme cyclique du PEDOT:PSS réticulé étudié en solution saline (NaCl 1M).	105
Figure 4. 12 Evolution des propriétés électrochimiques de films réticulés de PEDOT:PSS après 640 cycles de chronoampérométrie (variation de la tension entre -0.8 V et 0 V) : mesures de la quantité de charges stockées.	106
Figure 4. 13 Variation de l'angle d'avancée et de reculée en fonction de la tension électrique : étude du PEDOT:PSS réticulé (a) et de l'or (b) dans une solution saline (NaCl _{aq} 1M).	109
Figure 4. 14 Représentation schématique des forces agissant à la frontière des trois phases nommée ligne triple. Nous notons l'angle de contact de Young (Θ_Y), la force électrostatique (F_{elec}) et les tensions de surface entre les phases liquide/gaz (γ_{LG}), solide/liquide (γ_{SL}) et solide/gaz (γ_{SG}).	110
Figure 4. 15 Images AFM d'un film réticulé de PEDOT:PSS : l'image de l'amplitude montre que l'interface est lisse (a) alors que l'image de phase révèle des régions avec différentes propriétés mécaniques (b). Les phases riches en PEDOT (zones claires) sont dispersées dans une matrice riche en PSS (zones sombres).	112
Figure 4. 16 Modèle modifié d'électromouillage appliqué aux variations de l'angle d'avancée mesuré sur un film de PEDOT:PSS réticulé (NaCl _{aq} 1M). Les angles prédits sont calculés pour différentes valeurs du paramètre géométrique α , paramètre dépendant du rapport des surfaces entre l'électrolyte et les régions riches en PEDOT, reportées au volume du film.	114
Figure 4. 17 Comparaison des spectres XPS d'échantillons réticulés de PEDOT:PSS avant (a) et après (b) modification chimique de la surface avec du PFTS. Les encadrés représentent des zooms sur les pics S2p associés aux atomes de soufre portés par le PEDOT:PSS.	115
Figure 4. 18 Variation avec la tension de l'angle d'avancée, mesurée (carrés noirs) et prédite (ligne orange) pour un film fonctionnalisé avec une couche hydrophobe du PFTS (a). Les angles prédits sont calculés pour différentes valeurs de paramètre géométrique α , qui dépend des surfaces entre l'électrolyte et les régions riches en PEDOT, reportées au volume du film. Voltampérogramme cyclique de films de PEDOT:PSS avant (ligne continue) et après (tirets) fonctionnalisation (b). Variation des charges stockées dans le film par la méthode des courants transitoires avant (carrés noirs) et après (triangles gris) fonctionnalisation (c).	117
Figure 4. 19 Les divers comportements du PEDOT:PSS en fonction de la densité de charge de surface des zones conductrices (U_{el}). Le PEDOT est réduit, il ne peut plus stocker autant de charges à son interface en contre partie, les charges portées par le PSS ⁻ qui stabilisaient le PEDOT ⁺ dans son état oxydé, doivent être neutralisées, ce qui conduit à un équilibre difficile à prédire (a). Lorsque la densité de charge surfacique du support est négative, le polymère se gonfle par attraction des charges mobiles et répulsion des charges fixes négatives portées par le PSS en excès (b). En absence de champ électrique,	

l'hydrogel est à l'équilibre (c). Lorsque la densité de charge est positive, le polymère se contracte, par répulsion des charges mobiles et attraction des charges fixes négatives (d)..... 119

Figure 4. 20 Oxydoréduction du PEDOT:PSS pendant les mesures de hauteur par AFM : Voltampérogramme (a), Photos de la surface à 0 V (b) et à -0.8 V (c). 120

Figure 4. 21 Evolution de la hauteur du film de PEDOT:PSS en fonction de la tension appliquée à la surface : profils et moyennes des hauteurs mesurées sur chaque image aux trois mêmes endroits (a) hauteurs mesurées sur une autre zone de l'échantillon (b). 121

Figure 4. 22 Etude de l'impact d'une sollicitation électrique sur le volume d'un film réticulé de PEDOT:PSS (1 %pds de GOPS) fonctionnalisé avec une couche hydrophobe de PFTS : profils sous divers potentiels électriques et photos des échantillons à 0 V et -1 V (a), voltampérogramme cyclique à 100 mV/s (b). 122

Figure 5. 1 Suivi par absorbance de la croissance d'une colonie de bactéries maintenues dans un milieu fermé..... 127

Figure 5. 2 Vue en trois dimensions des images AFM réalisées sur des échantillons de PEDOT:PSS réticulés avec 1 %pds de GOPS fabriqués par enduction centrifuge (normal) ou coulage (épais). Les scans sont effectués sur 45 x 90 μm , 10 x 20 μm et 1 x 1 μm 131

Figure 5. 3 Films fabriqués par enduction centrifuge (normaux) ou coulage (épais) à partir de solution de PEDOT:PSS plus ou moins riche en réticulant : rugosités RMS calculée sur des images de 90 x 45 μm (a), 20 x 10 μm (b) et 1 x 1 μm (c), et densité de sommets à 1 x 1 μm (d). 133

Figure 5. 4 Angles d'avancée des échantillons de différentes épaisseurs comportant divers taux de réticulant, exprimés ici en pourcentage massique ajouté à la solution de fabrication : mesures réalisées en même temps que les essais biologiques (a) ou en même temps que les analyses XPS (b). Taux de PSS par rapport au PEDOT mesuré par XPS sur les échantillons normaux et épais (c). 135

Figure 5. 5 Photo d'une microplaque 96 puits noire dont une partie des puits a été percée et remplacée par une plaque de PS transparent (cadre blanc) (a). Photo d'une microplaque 96 puits transparente dont l'ensemble des puits a été percé et remplacé par 4 échantillons de PEDOT:PSS (b). Le cadre jaune délimite un des échantillons composés de lames de verre recouvertes par du PEDOT:PSS. 136

Figure 5. 6 Etude de l'accroche de bactéries TC8 sur des échantillons de PS, reportés en fond de plaques 96 puits transparentes ou noires, à l'aide de deux colles différentes : l'époxy et la glue Méga Strong. . 137

Figure 5. 7 Taux d'adhésion de bactéries TC8 sur des échantillons de PEDOT:PSS. Comparaison entre les substrats de différentes épaisseurs pour chaque taux de réticulant (a). Comparaison des taux d'adhésion sur des échantillons épais comportant divers pourcentage massique de réticulant ajouté à la solution de polymère servant à fabriquer les films (b). La croix au sein de chaque boîte à moustache correspond à la moyenne des valeurs, le trait à la médiane, les bords du rectangle aux 5^{ème} et 95^{ème} centiles, et les écarts extérieurs aux valeurs minimale et maximale..... 139

Figure 5. 8 Etapes de fabrication d'une surface de PEDOT:PSS structurée par moulage. Le noir représente le silicium, le bleu le PEDOT:PSS, le gris le platine et le blanc-cassé le verre. 143

Figure 5. 9 Visualisation du moule silicium (à gauche) après démoulage de son négatif réalisé en PEDOT:PSS non-réticulé (à droite) (a). Photo d'un échantillon présentant des motifs à mi-hauteur d'une trentaine de microns et un rapport d'aspect inférieur à 0.6 (b). 144

Figure 5. 10 Image MEB d'une surface structurée de polysilicium recouverte d'or et de PEDOT:PSS réticulé : exemple d'échantillons présentant des trous (a) ou des rainures (b). 145

Figure 5. 11 Mouillabilité de revêtements structurés ou non, en PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS, analysés dans l'air par la technique de la goutte posée et dans l'eau par celle de la bulle captive. L'échantillon est fabriqué par enduction d'un substrat en polysilicium présentant des trous de 3 μm de diamètre (voir encadré). Quand il est caractérisé par la goutte posée, ses trous forment des poches d'air

qui rend la surface PEDOT:PSS plus hydrophobe. A l'inverse, quand il est immergé, les trous sont remplis d'eau, la surface est plus hydrophile. Les mesures ont été réalisées sur un même échantillon présentant des zones lisses et d'autres structurées. 146

Figure 5. 12 Images MEB de nanofils de silicium nus (a) et imbibés de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS (b). Le polymère a été déposé sur les nanofils et maintenu à température et pression ambiante pendant 2 h 45 avant d'être recuit 1 h à 140 °C. 147

Figure 5. 13 Image MEB des nanofils de silicium mis en contact avec les bactéries. 148

Figure 5. 14 Etude du silicium nanostructuré : taux d'adhésion de la bactérie TC8 (a), image par fluorescence de bactéries marquées avec du Syto-9 et de l'IP sur une surface superhydrophile (b). 149

Figure A. 1 Angles d'avancée mesurés par la technique de la goutte posée exprimés en fonction du taux de PSS par rapport au PEDOT mesuré à partir de spectres XPS. Les films étudiés sont composés de PEDOT:PSS comportant différents taux de réticulant. Ils ont été fabriqués par enduction centrifuge. ... 159

Figure A.2 Mesure de taux d'hydratation par AFM : Influence de la force d'appui sur la mesure de l'épaisseur d'un film de PEDOT:PSS non-réticulé immergé dans l'eau. Etant donné la ductilité du film, la pointe parvient à le compresser, ce qui fausse la valeur mesurée. 159

Figure A. 3 Modélisation par une fonction exponentielle de type $y = y_0 + A \cdot e^{R^x}$ des variations du module d'Young en fonction du taux de gonflement pour les échantillons avec différents taux de réticulant fabriqués le 28 avril (triangles noirs) ou le 18 mai (carrés bordeaux) (a). Modélisation par une fonction linéaire de l'évolution du module d'Young des films réticulés avec 0.1 %, 0.5 %, 1 % et 1.3 %pds de GOPS, en fonction du taux de gonflement élevé à la puissance -1/3 (b). Tous les modèles présentent une bonne corrélation avec les données expérimentales ($R^2 > 0.99$). Les modules d'Young sont ici calculés à partir de la modélisation sur l'ensemble de l'indentation de courbes de force-déformation acquises avec une pointe pyramidale. 160

Figure A. 4 Etude par spectroscopie d'impédance sur des films plus ou moins fins (175 ou 35 nm) de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS : représentations expérimentales (carrés rouges) et modélisées (lignes vertes) de la phase en fonction de la fréquence pour différents potentiels continus appliqués (-1 V, -0.6 V et 0V). 160

Figure A.5 Evolution en fonction de la tension, des angles d'avancée (carrés noirs) et de reculée (cercles blancs) mesurés sur un film de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS et fonctionnalisé avec une couche hydrophobe de PFTS (mesure réalisée tous les 0.1 V). 161

Figure A. 6 Evaluation du taux de réticulant en surface des échantillons de PEDOT:PSS utilisés pour les tests d'adhésion bactérienne. 163

Figure A.7 Impact du choix de la référence sur l'évaluation du taux d'adhésion bactérienne sur du PEDOT:PSS : l'intensité de fluorescence des puits couverts de polymère sont reportées à celle de puits de PS issus de plaques noires (colonnes unies) ou à celle de puits dont le fond PS a été collé avec de la glue Méga Strong selon le même procédé que les films polymères (colonnes rayées). D'après une analyse de la variance, il n'y a pas de différence significative entre les deux références. 163

Figure A. 8 Enduction de PEDOT:PSS réticulé sur des substrats structurés de polysilicium métallisés avec de l'or : impact de la durée d'enduction sachant que la vitesse est fixée à 1000 rpm. L'allongement de la durée d'enduction améliore l'homogénéité d'épaisseur du film sur la totalité de l'échantillon. 164

Figure A. 9 Enduction de PEDOT:PSS sur des substrats structurés de polysilicium métallisés avec de l'or : impact de la vitesse d'enduction sachant que la durée est fixée à 60 s. Au-delà de 1000 rpm, la continuité du film est compromise. Les vitesses 1000 rpm et 800 rpm assurent une bonne homogénéité sur l'ensemble de l'échantillon. 164

Figure A. 10 Enduction de PEDOT:PSS sur des substrats structurés de polysilicium métallisés avec de l'or : impact du rapport d'aspect des micro-structures. La vitesse d'enduction est fixée à 1000 rpm et la durée à 60 s. L'augmentation du rapport d'aspect des microstructures peut entraîner une rupture de la continuité du film.	165
Figure A. 11 Imprégnations par enduction centrifuge de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS (PH500 Clevios Heraeus, 1 - 1.3 % de solide) réticulé avec 1 %pds de GOPS : impact de la température d'imprégnation visualisé par MEB. Paramètres de fabrication : température d'imprégnation de 90 °C ou 75 °C, temps d'imprégnation avant enduction de 1 min, enduction à 500 rpm pendant 30 s (accélération de 550 rpm/s).	166
Figure A. 12 Imprégnations par enduction centrifuge de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS (PH500 Clevios Heraeus, 1 - 1.3 % de solide) réticulé avec 1 %pds de GOPS : impact du temps d'imprégnation visualisé par MEB. Paramètres de fabrication : température ambiante pour l'imprégnation, temps d'imprégnation de 30 s, 1 min 30, 5 min ou 10 min, enduction à 500 rpm pendant 30 s (accélération de 550 rpm/s).	166
Figure A. 13 Imprégnations par coulage de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS (PH500 Clevios Heraeus, 1 - 1.3 % de solide) réticulé avec 1 %pds de GOPS : impact de la température d'imprégnation visualisé par MEB. Paramètres de fabrication : température d'imprégnation à 110 °C ou 60 °C, temps d'imprégnation de 15 min, pression ambiante.	167
Figure A. 14 Imprégnations par coulage de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS (PH500 Clevios Heraeus, 1 - 1.3 % de solide) réticulé avec 1 %pds de GOPS : impact de la pression d'imprégnation visualisé par MEB. Paramètres de fabrication : température ambiante pour l'imprégnation, temps d'imprégnation de 2 h 45, à pression ambiante ou -0.09 MPa.	167
Figure A. 15 Imprégnations par coulage de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS (PH510 Clevios Heraeus, 1.5 - 1.9 % de solide) réticulé avec 1 %pds de GOPS : impact de la concentration en solide de la solution. Paramètres de fabrication : température ambiante pour l'imprégnation, temps d'imprégnation de 2 h 45, à pression ambiante ou -0.09 MPa.	167

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 Sélectivité des nanostructures capables de tuer des bactéries.	8
Tableau 2. 1 Paramètres statistiques utilisés pour permettre de quantifier le relief des surfaces. Les paramètres de rugosité (Rx) sont définis ici en 2 dimensions (le long d'un profil), leurs homologues en 3 dimensions (selon un plan) sont calculés de manière similaire et nommés Sx.	31
Tableau 2. 2 Formules permettant de calculer les modules d'Young (E) à partir des courbes force-distance : déclinaisons du modèle d'Hertz en fonction de la géométrie de la pointe ¹⁵³	38
Tableau 2. 3 Récapitulatif du cahier des charges à remplir pour fabriquer un dispositif capable d'étudier l'adhésion bactérienne en fonction de différents cycles d'activation électrique.	45
Tableau 2. 4 Paramètres de fabrication des électrodes de travail de la plaque de fond.	47
Tableau 2. 5 Paramètres des étapes de fabrication de la couche intermédiaire de la plateforme biologique activable.	48
Tableau 3. 1 Récapitulatif des solutions utilisées dans ce projet.	56
Tableau 3. 2 Valeurs des angles de contact mesurés sur des échantillons non-réticulés et réticulés de PEDOT:PSS ayant subi plusieurs cycles d'immersion. Les données représentent la moyenne sur trois mesures $\pm$ l'écart-type. Un angle de reculée de 0° signifie que l'interface liquide/gaz n'a pas bougé jusqu'à la disparition de la goutte.	64
Tableau 3. 3 Epaisseurs des films utilisés dans le cadre de l'étude de prise en eau du PEDOT:PSS. L'épaisseur est mesurée à sec après que les échantillons aient subi un bain d'EDI de plus de 15 h suite à leur fabrication. La valeur et l'erreur correspondent à la moyenne et l'écart-type sur trois endroits de la surface.	80
Tableau 3. 4 Epaisseurs des films utilisés dans le cadre de l'étude de l'élasticité du PEDOT:PSS. L'épaisseur est mesurée par un profilomètre au centre de l'échantillon alors qu'il a été séché après un bain d'EDI de plus de 15 h.	82
Tableau 4. 1 Paramètres utilisés pour modéliser les variations d'amplitude et de phase de l'impédance en fonction de la fréquence des sollicitations appliquées à deux films de PEDOT:PSS réticulés de différentes épaisseurs (175 et 35 nm).	103
Tableau 5. 1 Protocole des essais de bioadhésions permettant de tester l'impact de la colle utilisée pour reporter les films polymères en fond de puits : récapitulatif du nombre de puits remplis avec la solution bactérienne ou simplement avec le milieu sur des plaques 96 puits en PS noir ou transparent.	136
Tableau 5. 2 Protocole des essais de bioadhésions permettant de tester l'impact de la formulation du PEDOT:PSS : récapitulatif du nombre de puits remplis avec la solution bactérienne (bact.) ou simplement avec le milieu (blanc).	138
Tableau 5. 3 Récapitulatif des systèmes structurés envisagés et état d'avancement.	142
Tableau 5. 4 Propriétés des échantillons de silicium considérés dans l'étude de l'impact des nanostructurations sur le comportement des bactéries TC8. Les données représentent la moyenne sur trois mesures $\pm$ l'écart-type. Les angles de contact ont été mesurés par la technique de la goutte posée.	148

Abréviation

%pds, % massique (en poids)

A-B

A, paramètre libre de la modélisation du module d'Young exprimé en fonction de l'exponentiel du taux de gonflement.

ADN, acide désoxyribonucléique

AFM, microscope à force atomique

Ag/AgCl, électrode de référence à base d'argent et de chlorure d'argent

AgNO₃, nitrate d'argent

B, facteur de proportionnalité entre le module d'Young et le taux de gonflement élevé à la puissance moins un tiers

C

C, concentration d'espèce active

C*, capacité volumique du PEDOT:PSS

C_{dl}, capacité surfacique de double couche

C_p, capacité du polymère

D

d, distance entre l'échantillon et la pointe AFM

D, coefficient de diffusion des espèces actives

d*, sensibilité de déformation (*deflection sensitivity*) réelle

d_{mesuré}, sensibilité de déformation mesurée en réalisant une courbe de force sur du verre

DBSA, acide dodécylbenzène sulfonique

DBS⁻, dodécylbenzènesulfonate

E

E, module élastique ou d'Young

EDI, eau déionisée

EG, éthylène glycol

E(U), variation de l'énergie stockée avec la tension

EWOD, électromouillage sur diélectrique

F-G

F, force

F_{ancrage}, force d'ancrage de la ligne triple

F_{elec}, force électrostatique

F_F, constante de Faraday

FIB, sonde ionique focalisée

G0, G0.1, G0.5, G1 ou G1.3, PEDOT:PSS avec 0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1 % ou 1.3 %pds de GOPS

GOPS, 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane

H

HF, acide fluoridrique

h_{G1} , hauteur à sec du film polymère réticulé avec 1 %pds de GOPS

H_{max} , hauteur maximale

h_{min} , hauteur minimale

HOMO (Highest occupied electron band), bande valence

h_{tot} , hauteur à sec du film complet de polymère

H_{tot} , hauteur du film polymère total hydraté

I-J-K-L

I ou i, intensité du courant

IBL, Institut de Biologie de Lille

IEMN, Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie

IF_x , intensité de fluorescence de puits en matériau x inoculés

IF_x^0 , intensité de fluorescence de puits en matériau x non-inoculés

IP, iodure de propidium

j, nombre imaginaire ($j^2 = -1$)

$k_{Bruit\ Th}$, constante de raideur du levier mesurée par la technique du bruit thermique

k_c , constante de raideur du levier

$k_{Réel}$, constante de raideur du levier « réelle » mesurée par vibromètre laser

KCl, solution de chlorure de potassium

$LiClO_4$, solution de perchlorate de lithium

LUMO (*Lowest unoccupied band*), bande de conduction

M-N-O

MACE (*Metal-Assisted Chemical Etching*), procédé de gravure chimique du silicium

MAPIEM, laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin

M_c , masse moléculaire moyenne des chaînes entre deux nœuds de réticulation

MEB, microscope électronique à balayage

M_n , masse moléculaire moyenne des chaînes polymères en absence de réticulation

n, nombre d'électrons transférés

N_2 , diazote

NaCl, solution de chlorure de sodium

NaDBS, solution de dodécylbenzènesulfonate de sodium

OH, groupe hydroxyle

P

PBS (*phosphate buffered saline*), tampon phosphate salin

PDMS, polydiméthylsiloxane

PEDOT, poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PEG, polyéthylène glycol

PEO, poly(éthylène oxyde)

PFTS, 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane

pH, potentiel hydrogène

PNIPAAm, poly(N-isopropylacrylamide)

PPy, polypyrrole

PS, polystyrène

PSM, poste de sécurité microbiologique

PSS, poly(styrène sulfonate)

Q

Q, nombre de charges stockées par le polymère

Q_{ads} , nombre de charges de l'électrode en présence d'espèce adsorbée.

Q_0 , nombre de charges de l'électrode en absence d'espèce adsorbée.

R

R, constante universelle des gaz parfaits

R_0 , paramètre libre dans la modélisation du module d'Young exprimé en fonction de l'exponentiel du taux de gonflement.

R^2 , coefficient de détermination mesurant la qualité de la prédiction d'une régression linéaire

R_a (*average roughness*), rugosité moyenne

R_{ku} , kurtosis

R_{max} , rugosité maximale

R_p , résistance du polymère

rpm, rotations par minute

R_q ou RMS (*root-mean-square roughness*), rugosité RMS

R_s , résistance de l'électrolyte

R_{sk} (*skewness*), dissymétrie

R_z (*ten-point-average roughness*), rugosité moyenne maximale

S

S, aire

S_a , rugosité moyenne calculée sur une surface

XX

S_{ds} (*summits density*), densité de sommets

SiO_2 , oxyde de silicium

S_{ku} , *kurtosis* calculée sur une surface

S_p , rugosité maximale calculée sur une surface

$S_{PEDOT/PSS}$, aire de l'interface entre les phases riches en PEDOT et l'électrolyte

S_q , rugosité RMS calculée sur une surface

S_{sk} , dissymétrie calculée sur une surface

S_{tr} (*texture aspect ratio*), rapport d'aspect de texture

T

T, la température

t, temps

TBT, tri-butylétain

TC8, souche bactérienne du genre *Pseudoalteromonas lipolytica*

U-V-W-X

U, potentiel/tension appliqué(e)

U_{el} , densité de charge de surface

U_0 , potentiel/tension à zéro charge adsorbée

UV, ultra-violet

VNSS (*Vaatanen nine-salt solution*), solution aqueuse composée de 9 sels

V_{polym} , volume total du film de PEDOT:PSS

W, élément Warburg

XPS, spectrométrie photo-électronique X

Z

Z, fonction d'impédance

$|Z(\omega)|$, amplitude de la fonction d'impédance

$\bar{Z}$, hauteur moyenne

Z_c , déflexion du levier d'AFM

Z_i , hauteur en un point i

Z_p , position verticale du piézoélectrique de l'AFM

α - ω

α (m^{-1}), paramètre géométrique décrivant la relation entre $S_{PEDOT/PSS}$ et V_{polym}

γ , tension ou énergie de surface

γ_{SL} , γ_{LG} , γ_{SG} , tensions de surface aux interfaces solide/liquide, liquide/gaz, solide/gaz

$\Delta...$, incertitude sur une mesure

$\Delta\Theta$, hystérésis d'angle de contact
 δ , profondeur d'indentation
 ε , déformation
 η , coefficient de Poisson
 Θ , angle apparent
 Θ_y , angle d'Young
 Θ_a , angle d'avancée
 Θ_r , angle de reculée
 $\Theta_{a/r}^0$, angle d'avancée ou de reculée apparent à zéro charge
 Θ_{app}^0 , angle apparent au potentiel à zéro charge
 Θ_Y^0 , angle de Young au potentiel à zéro charge
 $\Theta(U)$, variation de l'angle apparent avec la tension
 π , nombre Pi
 ρ , densité du polymère
 σ , contrainte
 T_{adh} , pourcentage d'adhésion des bactéries par rapport au PS
 $T_{gonfl.} (Gx)$, taux de gonflement du polymère Gx
 v , vitesse de balayage en voltampérométrie cyclique
 $v_{2,r}$, fraction volumique de polymère avant tout gonflement
 $v_{2,s}$, fraction volumique de polymère à l'état hydraté
 $\varphi(\omega)$, déphasage du courant (phase de la fonction d'impédance)
 Φ_{PEDOT} , taux de surface couverte par la phase riche en PEDOT
 ω , fréquence radiale d'une tension alternative

*« Vivre^a, c'est passer d'un espace à un autre en essayant le plus possible de ne pas se
cogner. »*

ESPECE D'ESPACE, George Perec

^a Vivre, traverser ou mener un projet pluridisciplinaire...

Chapitre 1. Introduction

1.1	Encrassement biologique, impacts économiques et écologiques.....	1
1.2	Processus d'encrassement biologique	2
1.2.1	Diversité des microorganismes dans le milieu marin.....	2
1.2.2	Un encrassement par étape.....	4
1.3	Propriétés clés du substrat	5
1.3.1	Tension de surface et mouillabilité	5
1.3.2	Rugosité et topographie.....	7
1.3.3	Propriétés mécaniques.....	11
1.4	Besoin de solutions antisalissure durables et non-toxiques	12
1.4.1	Surface biocide	13
1.4.2	Surface non-toxique passive.....	14
1.4.3	Surface réactive	16
1.5	Récapitulatif.....	19
1.5.1	Mieux comprendre pour mieux contrer	19
1.5.2	Des solutions imparfaites	19
1.6	La thèse	20
1.6.1	Une nouvelle surface antisalissure	20
1.6.2	Un matériau, aux propriétés changeantes	21
1.6.3	Organisation de la thèse.....	21

Dans le cadre de cette thèse, nous étudions un polymère électro-actif afin de proposer une alternative aux problèmes d'encrassement biologique rencontrés dans le milieu marin. Tout d'abord, nous présentons la nature et l'origine des désagréments posés par ces phénomènes. Ensuite, nous voyons quels sont les paramètres sur lesquels nous pouvons agir pour limiter l'encrassement des surfaces. Puis nous nous intéressons aux solutions déjà existantes, pour finalement présenter notre démarche.

1.1 Encrassement biologique, impacts économiques et écologiques

Dans les milieux biologiques tels que le corps humain ou le milieu marin, les surfaces manufacturées par l'homme sont facilement colonisées par des microorganismes qui limitent l'usage et les performances de ces matériaux. Cet encrassement biologique présente des enjeux aussi bien sanitaires qu'économiques et environnementaux.

Dans le cas du milieu marin qui est au cœur de ce projet, cette colonisation impacte la durée de fonctionnement des capteurs, la tenue des plateformes *offshore*, des navires et autres surfaces immergées. En effet, les microorganismes se logeant sur ces dispositifs peuvent accélérer la corrosion^{1,2} des matériaux et augmenter la rugosité de la surface entraînant dans le cas des bateaux, une surconsommation de carburant. A titre d'exemple, l'armée américaine estime que l'encrassement biologique de leurs navires est à l'origine, d'une perte de vitesse de 2 % et d'une augmentation des coûts de 6 à 45 % suivant la taille de l'embarcation^{3,4}. Au début des années 2000, les surcoûts engendrés par la prévention et les bio-salissures marines étaient estimés à plusieurs milliards de dollars par an dans le monde⁵.

L'encrassement biologique engendre non seulement des coûts financiers mais il impacte aussi l'écologie⁶. En effet, ils perturbent les écosystèmes en transportant des espèces non-autochtones^{5,7} et en rejetant des éléments polluants ou biocides. Dès l'Antiquité, l'homme a fabriqué des revêtements antisalissure utilisant au cours des siècles de la cire, du plomb, du cuivre, de l'arsenic et bien d'autres éléments pouvant troubler les biotopes marins. Les années 1960 ont vu se développer les peintures avec un fort impact écologique. Bas coût et durables (efficacité de 5ans), elles incorporent du tributylétain (TBT), biocide à large champ d'action qui a entraîné, entre autres, des troubles de la reproduction chez certaines espèces. Les revêtements contenant du TBT ont alors été interdits dans la majorité des pays européens avant d'être totalement banni par la convention internationale adoptée par l'Organisation Maritime Internationale en 2001^b et mise en application en 2008.

Finalement, les bio-salissures marines entraînent l'augmentation des coûts de maintenance et de la consommation de carburant, la génération de polluants chimiques et la dispersion d'espèces invasives. Face à ces enjeux, les acteurs du privé et du public se mobilisent pour trouver de nouveaux revêtements antisalissure, durables, peu onéreux, faciles à fabriquer et à faible impact écologique.

1.2 Processus d'encrassement biologique

1.2.1 Diversité des microorganismes dans le milieu marin

Le défi majeur pour limiter l'encrassement biologique en milieu marin réside dans la diversité des organismes et de leurs mécanismes d'adhésion. Parmi les plus de 4000 espèces invasives recensées, on distingue trois catégories d'organisme, en fonction de leur impact sur l'écoulement de l'eau à la surface des matériaux colonisés :

- Les microorganismes (bactéries, diatomées et spores d'algues) forment des biofilms responsables d'une augmentation de 2 % des frottements,
- Les macro-polluants mous (algues) sont responsables d'une augmentation de 10 % des frottements,
- Les macro-polluants durs (balanes, vers tubicoles, moules et bryozoaires) entraînent une augmentation de 40 %⁸.

Les **bactéries** de 0.5 à 3 μm de long sont présentes en abondance dans le milieu marin (entre 10^5 et 10^6 organismes par mL)⁹. Elles évoluent librement en solution sous leur forme planctonique, ou sont immobilisées sur un solide sur lequel elles forment un biofilm, une matrice biologique active composée de cellules et d'un polymère extracellulaire. Présentant généralement des appendices types flagelles, elles sont capables de se mouvoir sous leur forme planctonique. Une fois le contact établi avec une surface, les bactéries adhèrent de manière réversible. Elles se réorientent afin d'explorer leur environnement et sélectionner les zones d'interactions fortes entre leurs molécules et le substrat¹⁰. Ensuite elles forment des liaisons chimiques avec le substrat et adhèrent

^b Le texte de l'Organisation Maritime Internationale est l'*International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships*. Sa transposition dans la législation européenne est le EC - No 782/2003.

de manière irréversible. Une fois les bactéries immobilisées à la surface, elles se divisent et produisent du polymère extracellulaire afin de créer un biofilm qui présente la particularité de protéger les cellules dont il est formé¹¹.

Les **diatomées**, algues unicellulaires de 3 à 15 μm environ, sont enveloppées dans un squelette externe en dioxyde de silicium et représentent, avec les bactéries, les principaux composants des biofilms marins¹². La prédominance des unes par rapport aux autres dépend de l'écosystème dans lequel le biofilm se développe. La majorité des diatomées ne possédant pas de flagelles, elles sont mises en contact avec la surface sous l'action des courants marins ou de la gravité. Comme les bactéries, elles peuvent se déplacer sur la surface avant d'adhérer définitivement, se diviser et former un biofilm pouvant atteindre 500 μm d'épaisseur¹³. Sur les revêtements antisalissure, sont rencontrées principalement les diatomées de genre *Amphora* et *Navicula*.

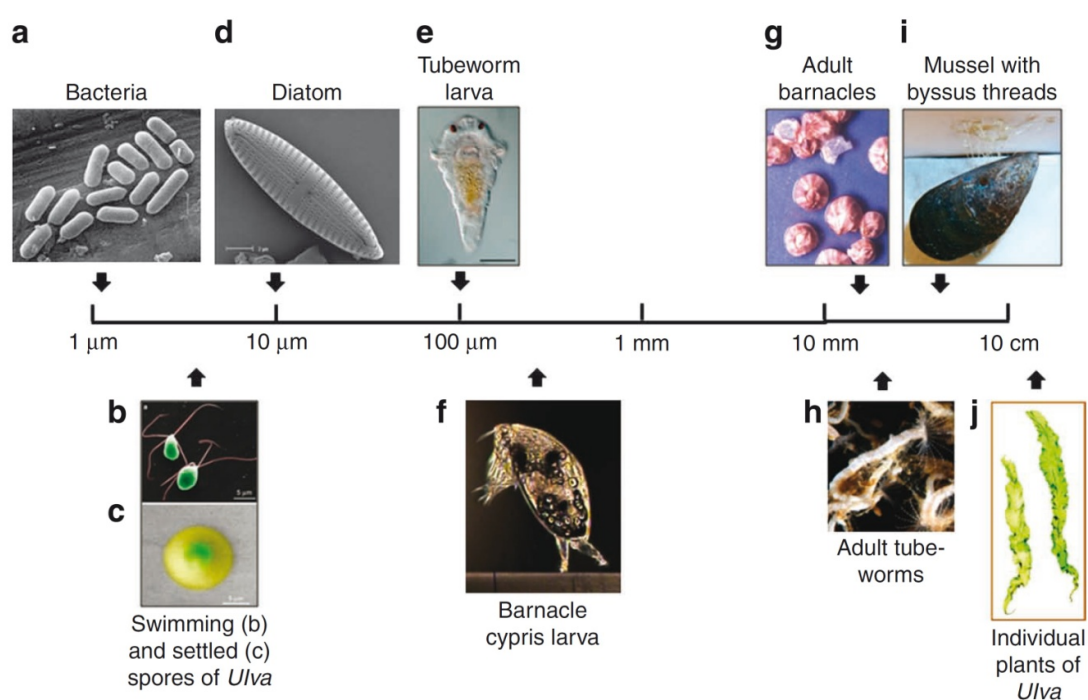


Figure 1. 1 Principaux organismes colonisant les surfaces immergées en milieu marin. (a) bactéries vues au microscope électronique à balayage (MEB), (b) et (c) spores d'algue verte *Ulva* (MEB), (d) diatomée *Navicula* (MEB), (e) larve de ver tubicole *Hydroides elegans*, (f) cypris de balane *Amphibalanus amphitrite*, (g) balanes adultes, (h) vers tubicoles adultes *H. elegans*, (i) moule adulte, (j) algue verte *Ulva*. Tiré de Callow et al.¹⁴

Les **algues** vertes *Ulva* sont les macro-algues les plus communes dans les phénomènes d'encrassement biologique et sont souvent utilisées comme système modèle dans les études expérimentales. Ces algues colonisent une nouvelle surface à travers la production d'une grande quantité de spores mobiles et microscopiques (5-7 μm)¹⁵. Les spores nagent jusqu'à la surface, ralentissent et adhèrent temporairement. Ensuite, ils entament un mouvement de rotation plus ou moins long en fonction de l'attractivité de la surface. Une fois un substrat sélectionné, une division cellulaire se produit formant à termes de jeunes plantes fortement attachées¹⁶.

Les **balanes** appartiennent aux organismes les plus couramment rencontrés sur les bateaux. A l'âge adulte, les balanes sont inscrites dans une coquille calcaire fixée à un

substrat complètement ou partiellement immergé¹⁷. Avant de s'attacher durablement, les balanes se présentent sous la forme de larves nommées cypris. Les cypris mesurant environ 500 μm de long, sont équipées pour explorer et sélectionner les surfaces auxquelles se fixer¹⁸. Evaluant les propriétés du substrat en utilisant des récepteurs mécaniques et chimiques, les larves le sondent et s'y attachent temporairement laissant ainsi derrière elles une empreinte résistante qui entraîne la colonisation d'autres cypris. Une fois fermement attachée au substrat les cypris se métamorphosent en balanes¹³.

Les critères définissant l'attractivité d'une surface varient en fonction des organismes marins à l'origine de l'encrassement biologique, de leur taille, leurs récepteurs sensoriels et la composition chimique de leurs sécrétions adhésives. Ils présentent des mécanismes d'adhésion développés pour s'adapter à la diversité des substrats rencontrés.

1.2.2 Un encrassement par étape

Communément, l'encrassement biologique en milieu marin est présenté comme un processus dynamique s'établissant en 4 étapes successives (Figure 1. 2) :

- La formation d'un film organique (protéines ou polysaccharides),
- La colonisation primaire, ayant pour conséquences la formation d'un biofilm,
- La colonisation secondaire, marquée par l'arrivée d'espèces multicellulaires comme des spores d'algues,
- La colonisation tertiaire, qui est menée par des macro-polluants (balanes, algues, éponges...).

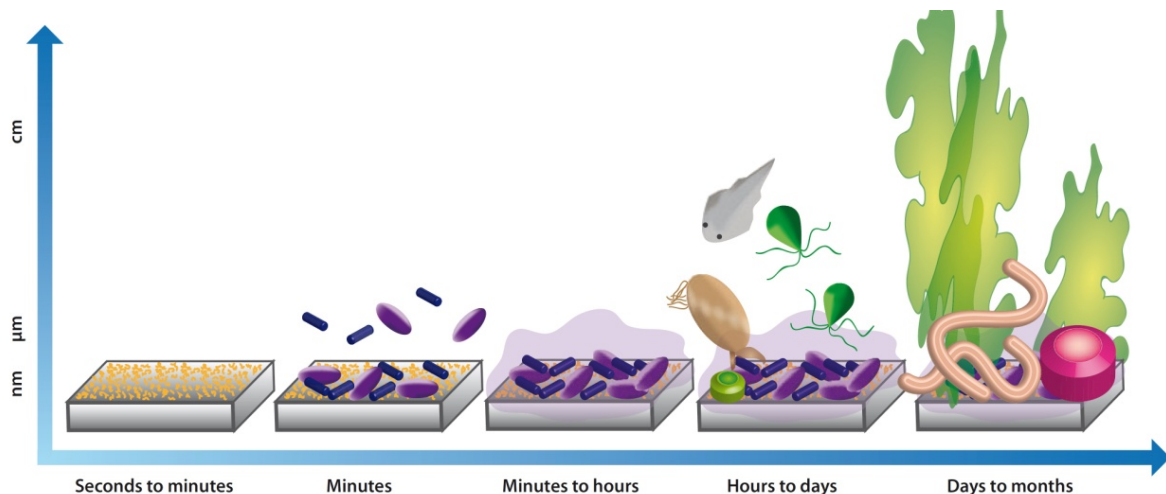


Figure 1. 2 Représentation schématique du processus d'encrassement en milieu marin. Dans les premières secondes d'immersion, des macromolécules nanométriques sont adsorbées. Puis des microorganismes adhèrent à la surface et forment en quelques heures un biofilm, recouvert peu à peu par des espèces multicellulaires et des macro-polluants qui forment des couches pouvant atteindre plusieurs centimètres. Tiré de Kirschner et al.¹⁹.

Dès les premières secondes d'immersion, des molécules organiques (protéines ou polysaccharides) sont adsorbées physiquement sur la surface. Dans les minutes suivantes, des bactéries et diatomées colonisent et adhèrent à la surface pour former en quelques heures un biofilm. Ce biofilm recouvre la surface et ses moyens de défense et

tend à favoriser l'installation d'espèces multicellulaires (colonisation secondaire) et de macro-polluants (colonisation tertiaire) dans les heures et mois suivants.

En pratique, cette séquence d'évènements n'est pas systématiquement respectée. Chaque étape peut s'effectuer en parallèle. Le biofilm n'est pas nécessaire à la formation d'une colonisation secondaire ou tertiaire¹². Ainsi des macro-polluants comme la balane *Amphibalanus amphitrite* peuvent coloniser une surface vierge¹³. De plus, la présence d'un biofilm favorise généralement l'accroche d'autres organismes, mais elle peut aussi être nuisible à l'installation de certaines larves ou macro- algues²⁰.

A terme, la composition mature de cette communauté envahissant les surfaces immergées dépend du substrat, des conditions environnementales (pH, température, salinité, courants...) et surtout des propriétés physico-chimiques des espèces présentes dans le milieu marin ainsi que de leurs structures biologiques (capacité à se déplacer, à produire des substances adhésives...).

1.3 Propriétés clés du substrat

L'impact des propriétés du substrat sur l'encrassement biologique est d'un enjeu majeur pour fabriquer des revêtements antisalissure. Quelles caractéristiques physico-chimiques de la surface influencent l'installation des organismes et comment ? Pour répondre à ces questions, la communauté scientifique s'est intéressée (i) à l'impact de la composition chimique et particulièrement de la mouillabilité (caractère hydrophile/hydrophobe), (ii) à la rugosité et la topographie et (iii) aux propriétés mécaniques.

1.3.1 Tension de surface et mouillabilité

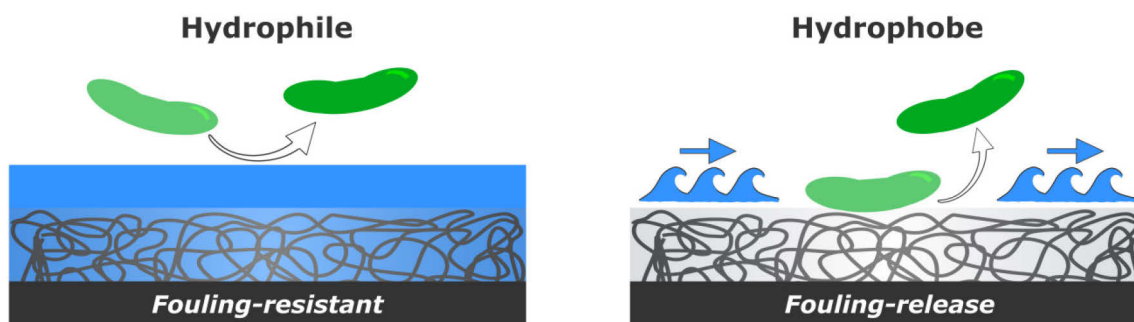


Figure 1. 3 Deux modes d'action de la tension de surface sur l'encrassement biologique : fouling-resistant (qui résiste à l'adhésion) et fouling-release (qui détache les salissures).

La tension de surface^c du substrat est un paramètre physico-chimique affectant l'adhésion des organismes comme l'a montré empiriquement R. E. Baier²¹. D'un point de vu qualitatif, cette notion est associée aux affinités de la surface avec le liquide du milieu ambiant. Par exemple, un matériau hydrophobe possède une faible tension de surface et peu d'affinité avec l'eau. Généralement les systèmes biologiques hydrophiles

^c La tension de surface est discutée plus en détail dans le chapitre 2 section 2.

sont attirés par les matériaux hydrophiles et inversement pour les hydrophobes. Cependant, cette tendance n'est pas universelle et se vérifie uniquement pour certaines espèces, dans certains milieux^{13,22}.

L'impact de la tension de surface sur l'encrassement biologique peut être défini selon deux modes d'actions (Figure 1. 3) : soit l'accroche des organismes est rendue très difficile (surface hydrophile), soit elle est autorisée mais facilement remédiable (surface hydrophobe)²³.

Au cours des premiers stades d'encrassement, la colonisation des microorganismes peut être limitée par des surfaces **hydrophiles** comportant des molécules capables de former des liaisons hydrogènes et/ou présentant un fort encombrement stérique, comme les gels à base de polyéthylène glycol (PEG)²⁴, les polymères zwiterioniques²⁵⁻²⁸, *brushes*²⁹⁻³³ ou les polysaccharides³⁴ (polymère naturel). Par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes ou de forces électrostatiques fortes, ces surfaces retiennent une couche d'eau très stable d'un point de vue thermodynamique. Difficile à rompre, elle limite l'adsorption non-spécifique des molécules organiques et l'accroche des microorganismes³⁵. Cependant, si les colonisateurs parviennent à « casser » ce fin film d'eau protecteur et entrer en contact avec le matériau, ils adhèrent fortement. Etant donné les nombreuses liaisons chimiques possibles avec la surface, il est alors très difficile de les déloger. Ces substrats hydrophiles résistants à l'adhésion sont présentés comme *fouling-resistant*. Leur efficacité est aussi influencée par la flexibilité et la longueur des chaînes polymères composant la surface. L'approche d'une molécule ou d'un animal entraîne la compression des chaînes. De longues chaînes polymères s'accompagnent d'un encombrement stérique important qui limite les phénomènes d'adsorption^{16,36}.

Inversement des revêtements *fouling-release* (qui détachent les salissures) peuvent reposer sur l'utilisation de polymères **hydrophobes** qui présentent des tensions de surface peu élevées comme l'élastomère polydiméthylsiloxane (PDMS)³⁷. Les surfaces apolaires montrent une faible adhésion des molécules polaires. La mobilité de leur squelette silicium-oxygène ou les paires d'électrons des groupes fluorés réduisent leur capacité à établir des liaisons hydrogènes et des interactions polaires. Ainsi elles présentent peu d'affinité avec l'eau, ce qui favorise l'écoulement à l'interface. Etant donné le peu de liaisons chimiques disponibles, la majorité des microorganismes adhère faiblement et peut facilement être détachée par le courant. De plus, pour adhérer les organismes doivent pouvoir dispenser leurs sécrétions adhésives sur la surface. Or ces bioadhésifs peinent souvent à s'étaler sur des surfaces hydrophobes, ce qui diminue l'aire de contact et donc leur force d'adhésion¹⁶. Néanmoins certaines espèces comme les diatomées *Amphora*³⁸ s'accumulent sur ces substrats et s'attachent fortement. Elles forment alors un biofilm qui masque les propriétés chimiques de surface et favorise l'accroche d'autres organismes.

Depuis quelques années, des surfaces comportant des fonctions polaires et apolaires présentent de prometteuses performances en termes d'antisalissure. Alliant les deux caractères *fouling-resistant* et *fouling-release*, ces surfaces **amphiphiles** possèdent des domaines hydrophobes et d'autres hydrophiles. L'efficacité des substrats amphiphiles semble dépendre de leur structure et leur composition chimique (ratio entre les domaines hydrophobes et hydrophiles)^{39,40}. Néanmoins, il reste encore beaucoup à découvrir quant à l'origine de ces performances et les règles à suivre pour les renforcer.

Finalement, la tension de surface s'est souvent avérée un facteur déterminant dans la conception de revêtement antisalissure. Cependant ce paramètre macroscopique englobe plusieurs informations physico-chimiques (présence de molécules polaires, charge de

surface, mobilité des chaînes...). Ainsi, il peine parfois à expliquer les connivences entre les surfaces et les organismes. Par exemple, la sélection et la force d'adhésion temporaire des cypris (*B. Amphitrite*) semble dictée par la charge de surface plutôt que la mouillabilité¹⁶. Avec l'arrivée des surfaces amphiphiles hétérogènes, il semble important de considérer des paramètres physico-chimiques plus fondamentaux pour approfondir notre compréhension des mécanismes réellement en jeu lors des interactions entre les microorganismes et leur milieu.

1.3.2 Rugosité et topographie

La topographie de surface influence la colonisation des organismes de manière ambivalente en fonction de la taille des reliefs. La présence de porosités et rugosités implique une augmentation des points d'accroche, des creux et des recoins pouvant protéger les organismes ou leurs permettre d'adhérer plus fortement. Théoriquement plus une surface est rugueuse plus elle est encline à être envahie. Cependant des topographies bien définies et appropriées peuvent réduire l'adhésion biologique (Figure 1. 4).

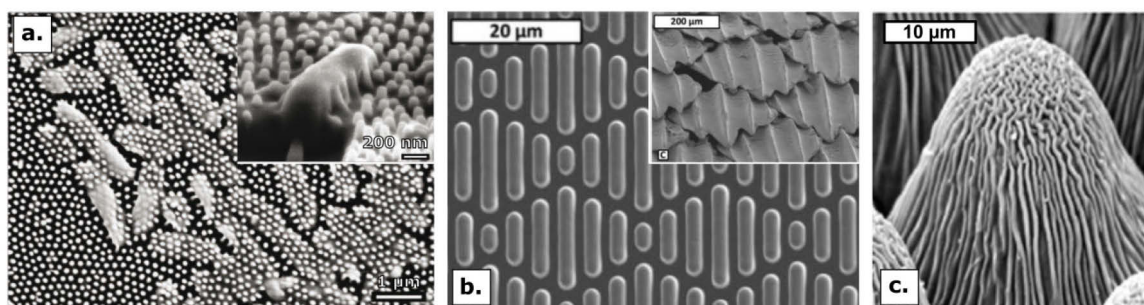


Figure 1. 4 Surfaces aux topographies particulières limitant les bio-salissures. (a) Nanostructures d'aile de cigale permettant de tuer des bactéries (encadré : zoom sur l'empalement de la bactérie responsable de sa mort), adapté d'Ivanova et al.⁴¹, (b) revêtement Sharklet AFTM inspiré de la peau de requin, il limite l'invasion des macro-organismes (encadré : peau de requin Galapagos), adapté de Scardino et al.⁴², (c) surface hiérarchisée de pétale de rose superhydrophobe, adapté de Grewal et al.⁴³

Afin d'avoir un aperçu plus précis des mécanismes en jeu à l'interface des organismes et des substrats dont la topographie présente des reliefs aux échelles nano-, microscopiques et mixtes, cette partie présente des publications traitant de l'encrassement marin mais aussi des biofilms bactériens installés dans d'autres milieux comme le corps humain.

1.3.2.1 A l'échelle nanométrique

Les effets des nanostructures sur l'encrassement macroscopique et la formation du biofilm ont récemment attiré l'attention. Suivant leur géométrie (rapport d'aspect, largeur, espacement, rayon de courbure), les reliefs peuvent tuer des bactéries, altérer l'organisation et la formation du biofilm ou limiter l'accroche des micro- et macro-organismes.

Les nanostructures présentent de bonnes dispositions pour se défendre face à la colonisation primaire aboutissant à la formation de biofilm. Basé sur l'observation des nanocônes des **ailes de cigale**^{41,44} (Figure 1. 4.a.), il a été montré que des surfaces composées de nanofils d'oxydes métalliques^{45,46} tuent certaines bactéries. Selon les

mécanismes avancés⁴⁷, les reliefs fins et étroits entraînent la mort des organismes par déchirement de leur membrane. Suivant leur géométrie (hauteur, périodicité et diamètre), les systèmes présentent des sélectivités différentes. Par exemple, les nanocônes des cigales atteignent uniquement les bactéries à gram-négatif⁴⁴, qui présentent une membrane plus fine. Inversement, les nanofils d'oxyde de titane touchent les bactéries mobiles à gram-négatif comme positif⁴⁶. Les différentes nanostructures et leur impact sur la mortalité des microorganismes sont récapitulés dans le Tableau 1. 1. Etant donnée la variété des reliefs envisagés, il reste difficile de les comparer et de déterminer les paramètres directement liés à leur sélectivité. La surface à plus large spectre en silicium 'noir', semblent prometteuses. Récemment, elle a été utilisée dans un système micro-fluidique⁴⁸ servant à purifier une solution contenant des bactéries. Ces dernières sont tuées et retenues par les nanofils.

Composition (angle de contact avec l'eau)	Géométrie			Sélectivité bactéries testées
	Diamètre	Espacement	Hauteur	
Aile de cigale ⁴¹ Lipide/Cire (159°) Au (105°)	Haut Cône : 60 nm Base Cône : 100 nm	170 nm Périodique	200 nm	Gram-négatif <i>B. subtilis</i> , <i>B. catarrhalis</i> , <i>E. coli</i> , <i>P. maritimus</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>P. fluorescens</i> et <i>S. aureus</i>
Aile libellule ⁴⁵ Lipide/Cire (153°)	5-90 nm Aléatoire	200-1800 nm Aléatoire	240 nm	Gram-négatif, Gram positif et spores <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> , spores de <i>B. subtilis</i>
Silicium noir ⁴⁵ SiO ₂ (80°)	20/80 nm Distribution bimodale	100-400 nm Aléatoire	500 nm	Gram-négatif, Gram positif et spores <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> , spores de <i>B. subtilis</i>
Nano-colonnes de titane ⁴⁹ TiO ₂ (°)	100 nm	158-600 nm Aléatoire	480 nm	Gram-négatif mobile (<i>E. coli</i> et <i>S. aureus</i>)
Nano-fils de titane ⁴⁶ TiO ₂ (°)	100 nm	Dispersion aléatoire de fils qui se croisent	3000 nm	Mobile <i>P. aeruginosa</i> , <i>E. coli</i> , <i>K. pneumonia</i> , <i>S. aureus</i> , <i>B. subtilis</i> et <i>E. faecalis</i>

Tableau 1. 1 Sélectivité des nanostructures capables de tuer des bactéries.

La topographie à l'échelle nanométrique peut aussi perturber l'organisation des bactéries et la **formation des biofilms**. En présence de structures de taille légèrement inférieure ou égale à celle de leur diamètre, les microorganismes sont plus isolés ou emprisonnés dans les vallées. Les agrégats nécessaires à la formation du biofilm sont alors plus petits et moins bien organisés⁵⁰. Ces grandes nanostructures (0,5 µm) influencent les premiers stades de formation du biofilm sans empêcher sa maturation. Grâce à leurs flagelles connues pour aider les bactéries à se déplacer et sonder la surface, elles sont capables de dépasser cette barrière topographique pour rentrer en contact avec leurs paires et s'organiser⁵⁰. Afin de gagner en efficacité, les structures anti-biofilm doivent être plus hautes que la longueur des flagelles (6-10 µm par exemple pour *E. Coli*) et les vallées moins larges que les bactéries, pour éviter qu'elles se réfugient dans les creux⁵¹.

D'autre part, structurer une surface permet de rendre un substrat initialement hydrophobe, **superhydrophobe**. Grâce à la présence de poches d'air piégées entre les reliefs, l'eau ne pénètre pas et glisse plus facilement à l'interface. Pendant quelques mois, ces substrats nanostructurés et superhydrophobes limitent l'accroche de divers organismes (diatomées, bactéries, spores d'algues, balanes...) en laboratoire⁵² comme en condition réelle^{53,54}. Le liquide et les animaux sont alors confrontés à une interface mixte avec des domaines solides et d'autres gazeux. La présence de ces poches d'air fragilise l'adhésion en diminuant le nombre de points d'accroche et en favorisant l'écoulement de l'eau sur le substrat (augmentation des forces de cisaillement). L'efficacité de ces substrats est directement reliée à la présence de l'air. Or il tend à disparaître avec les pressions extérieures exercées par les courants, la profondeur, les polluants mouillants qui augmentent la tension de surface du milieu, la diffusion du gaz...

Concernant la **rugosité** (distribution désordonnée de reliefs nanométriques), son impact sur la bioadhésion reste controversée⁵⁵. Suivant les bactéries, la forme de la surface testées et sa nature, il apparaît qu'une augmentation de la rugosité augmente l'accroche des bactéries ou inversement. Finalement, l'adhésion semble influencée plus particulièrement par la forme et le nombre de points d'accroche disponibles plutôt que par la rugosité⁵⁶. En présence de petits et bas reliefs (inférieurs à 15 nm), les bactéries adhèrent en plus petit nombre sur les surfaces qui présentent une densité de pics plus faible (moins de points d'accroche). Ces dernières observations rejoignent les théories développées à l'échelle microscopique.

Etant donné les résultats contradictoires et la diversité des systèmes étudiés, il reste difficile, à l'échelle nanométrique, de déterminer les paramètres topographiques présentant un impact déterminant sur la bioadhésion. Pour l'instant, le développement de nouvelles nanostructures antisalissure nécessitent une meilleure compréhension des interactions entre les microorganismes et le matériau.

1.3.2.2 A l'échelle microscopique



Figure 1. 5 Illustration de la théorie des points d'accroche. Les microorganismes ont peu de points d'accroche (flèches blanches) sur des surfaces structurées dont les reliefs sont plus petits qu'eux.

D'après la théorie des points d'accroche⁵⁷ établie initialement sur des surfaces microstructurées, une topographie antisalissure doit présenter des proéminences d'une taille inférieure ou égale à celle des organismes en phase d'approche ou à celle de leurs membres explorant la surface (type flagelle). Dans ce cas, les organismes ont peu de points d'accroche et présentent des difficultés à s'installer durablement (le taux et la force d'adhésion peuvent être impactés Figure 1. 5).

La nature présente des surfaces rugueuses non colonisées par les microorganismes. Inscrites dans une **démarche biomimétique**, de nombreuses études sur le monde animal⁵⁸⁻⁶² et végétal^{63,64} ont déterminé leurs particularités pour tenter de les imiter. Par exemple, les travaux de Scardino^{42,58} basés sur l'observation de coquilles de mollusques marins, ont permis de déterminer quelques caractéristiques importantes. Il est donc préférable de présenter des surfaces peu complexes (à faible dimension fractale), arborant des pics (haute asymétrie de la rugosité) et des motifs hauts (rapport d'aspect élevé)⁶⁵. Depuis, de nombreuses microstructures avec des tranchées, des lignes, des plots ou des cônes de largeurs et espacements variables (de 1 à 1000 μm) ont été testées⁶⁶.

Parmi les géométries biomimétiques, la **Sharklet AFTM** est la plus aboutie (Figure 1. 4.b.). Directement inspirée par la peau de requin, elle se compose de plots larges et espacés de 2 μm , présentant différentes longueurs (de 2 à 16 μm) et généralement d'une hauteur de 3 μm . Réalisée en PDMS, elle limite l'adhésion des balanes et des spores d'algues en compliquant leur phase d'exploration et leur accroche. Cependant en milieu naturel, elle fonctionne mal sur des surfaces statiques (plateforme, bateau à quai...) et s'encrasse après une vingtaine de jours. En effet les bactéries et diatomées ont tendance à s'installer dans les creux. Limitées dans leur organisation par les reliefs, elles mettent plus de temps à former un biofilm^{67,68} mais finissent par y parvenir et recouvrir la topographie.

Les organismes marins et leurs membres explorant la surface présentent des tailles variées : moins de 1 μm pour les flagelles des bactéries, entre 0.5 et 3 μm pour les bactéries, 3 à 15 μm pour les diatomées et les spores, autour de 30 μm pour les membres explorateurs des cypris, plus de 200 μm pour les balanes... Les reliefs limitent l'adhésion uniquement s'ils sont plus petits⁶⁹. Face à cette diversité, il est difficile de concevoir une surface universelle gênant tous les colonisateurs.

1.3.2.3 Surface hiérarchisée

Les surfaces multi-échelles (Figure 1. 4.c) composées de différents niveaux de structuration superposés présentent une double fonction. D'une part, elles tentent de répondre au problème posé par la diversité des tailles et morphologies des microorganismes, et d'autre part, elles améliorent la tenue de la superhydrophobie des surfaces⁷⁰.

Pour repousser simultanément des animaux de différentes tailles, une structuration connue pour être efficace pour un microorganisme est superposée à une structuration plus large qui limite l'accroche des macro-organismes. Les premières tentatives combinant **plusieurs niveaux de topographie** se montrent relativement opérantes. Par exemple, des substrats plissés, avec des reliefs de 50 nm à 500 μm , limitent en milieu naturel, le recrutement et l'adhésion des organismes sur un an⁷¹. Considérablement efficaces sur les macro-organismes, ces substrats restent colonisés par les microorganismes qui s'installent dans les creux des reliefs les plus larges. La double ou triple structuration ne parvient pas à empêcher leur installation. Ainsi, les proéminences qui empêchent l'adhésion des balanes favorisent celles de spores d'algues et des diatomées qui sont protégés dans les vallées^{65,72}. Finalement, une étude⁶² de la géométrie multi-échelle des carapaces de crabe et leur impact sur des colonies naturelles de diatomées montre que le recrutement des microorganismes dépend non-seulement de la taille et de la forme des diatomées mais aussi de leur mobilité.

De plus, les topographies hiérarchisées associées à une tension de surface faible permettent de renforcer la **superhydrophobie**⁴³. Un substrat hydrophobe structuré à plusieurs échelles devient extrêmement non-mouillant et robuste. Connu sous le nom de l'effet Lotus, des nanostructures superposées à des microstructures favorisent le maintien des poches d'air à l'origine de la superhydrophobie. La surface est alors plus robuste car il faut appliquer des contraintes plus élevées pour forcer l'eau à pénétrer la surface et retirer le gaz piégé dans les reliefs. L'augmentation de la robustesse ne suffit pas à assurer l'efficacité du revêtement antisalissure. Comparée à son homologue hiérarchisée, la surface uniquement nano-structurée empêche plus efficacement la colonisation de plusieurs espèces incluant des diatomées, des cypris, des bryozoaires et des algues⁵². Le facteur déterminant dans cette étude est le pourcentage d'air à l'interface. Une fois que l'eau commence à pénétrer les microstructures de la surface hiérarchisée, le matériau se comporte de la même façon que les surfaces simplement nano-structurées sauf que l'aire disponible est plus importante. Ainsi la présence de microreliefs augmente l'accroche des microorganismes de taille inférieure aux protubérances de la topographie.

La topographie qu'elle soit nano-, micrométrique ou multi-échelle peut être conçue de manière à avoir un impact positif sur la colonisation. Néanmoins, son influence reste limitée par la diversité des organismes et la tenue de ses effets dans le temps. De plus, des recherches complémentaires sont nécessaires pour comprendre à toutes les échelles, les interactions entre les reliefs et les organismes afin de définir des paramètres géométriques pertinents pour concevoir des revêtements antisalissure efficaces. Finalement, il faut considérer ce paramètre au regard des autres propriétés de surface. Une étude récente⁷³ sur des bactéries montre que l'impact sur l'adhésion d'une surface hiérarchisée inspirée du pétale de rose est grandement dépendant de la composition chimique de la surface (Figure 1. 4.c.). Cette dernière étude souligne l'importance de la synergie entre les différentes propriétés du matériau.

1.3.3 Propriétés mécaniques

Alors que l'influence des propriétés mécaniques sur le comportement de systèmes biologiques tels que les cellules eucaryotes est reconnue⁷⁴⁻⁷⁸, seules quelques études sur les organismes marins sont disponibles. Généralement, il apparaît que les surfaces rigides^{79,80} à module élastique élevé sont plus encrassées et difficilement nettoyables (adhésion forte). La dureté et le module élastique^d, utilisés pour quantifier les propriétés mécaniques des substrats, interviennent à différentes périodes du cycle d'encrassement biologique. Dans un premier temps, ils peuvent modifier le comportement des microorganismes et le développement du biofilm. Dans un second temps, ils peuvent aussi affaiblir l'adhésion des macro-organismes et faciliter leur décrochage.

Concernant les microorganismes, les propriétés mécaniques du substrat n'impactent pas systématiquement leur force et leur taux d'adhésion. Par contre, elles influencent le **développement du biofilm**. L'étude⁸¹ de deux souches de bactéries marines (*Pseudoalteromonas sp. D41* et *Bacillus sp. 4J6*) sur des films lisses et hydrophiles d'agarose montre qu'une diminution du module élastique de 110 kPa à 6 kPa diminue le taux d'adhésion de la première souche alors qu'elle modifie uniquement l'organisation

^d Les grandeurs quantifiant les propriétés mécaniques sont discutées dans le chapitre 2 section 2.3.1.

de la seconde (formation d'amas). Dans d'autres milieux et dans différentes gammes de module élastique (0.03 à 100 MPa), la dureté du matériau est directement corrélée au taux d'adhésion⁸², ou elle contrôle la taille des bactéries, leur mobilité, la vitesse de formation du biofilm et sa résistance aux contraintes extérieures^{83,84}. Le lien entre les propriétés mécaniques du substrat et le développement des biofilms reste encore peu exploré et incompris. Il semble dépendre fortement des espèces et leur mobilité, de la gamme des modules élastiques étudiés et des autres propriétés physico-chimiques du substrat.

Suite au développement des solutions antisalissure *fouling-release*, surfaces hydrophobes qui minimisent la **force d'adhésion** des espèces marines, des théories de mécanique de la fracture sont apparues afin de décrire la force nécessaire pour décoller les balanes des substrats⁸⁵⁻⁸⁷. Inspirées des modèles de Kendall⁸⁸, elles prédisent que cette force dépend du rayon de la base de l'animal, de l'épaisseur du revêtement et surtout qu'elle est proportionnelle à la racine carrée de la tension de surface et du module élastique du substrat, soit $(\gamma \cdot E_s)^{1/2}$. En présence d'un matériau à faible module élastique, l'application d'une force sur l'organisme déforme le substrat, ce qui fragilise l'interface et permet d'entraîner une fracture complète en consommant peu d'énergie mécanique. Ainsi une faible adhésion biologique coïncide avec un faible module élastique. En pratique, les macro-organismes durs et mous adhèrent donc plus fortement sur les surfaces rigides^{80,89}. Par exemple, autant de spores *Ulva* colonisent des revêtements PDMS de 9.4 MPa et 0.2 MPa mais l'application d'une force hydrodynamique retire 80 % des spores sur la surface plus déformable contre moins de 10 % sur l'autre⁸⁵. Ces théories de la fracture rendent compte d'une tendance sans permettre d'évaluer l'efficacité d'un nouveau revêtement en prédisant réellement la force nécessaire pour rompre l'interface substrat/animal. La rupture d'un organisme avec son support est un phénomène plus complexe déterminé par l'équilibre entre divers facteurs tels que la nature chimique des interactions, le couplage des interfaces (présence de microstructures...), les propriétés du ciment biologique qu'il produit¹⁷...

Finalement les propriétés mécaniques du substrat ont un impact certain sur l'adhésion et la persistance des salissures biologiques mais les mécanismes en jeu ne sont pas clairs. La difficulté d'isoler ces propriétés des autres caractéristiques physico-chimiques de la surface rendent souvent les conclusions hasardeuses. De plus, seuls ont été abordés dans ce paragraphe les propriétés mécaniques globales du matériau. Or l'ajout de microstructurations ou d'hétérogénéité peut modifier la dureté de la surface perçue par les organismes. En effet, on peut s'interroger sur la pertinence de mesurer des paramètres mécaniques macroscopiques alors que les micro- et macro-organismes sondent la surface à une échelle bien inférieure. A priori, deux matériaux avec le même module élastique, l'un homogène et l'autre présentant des nano-domaines plus ou moins durs, influenceront différemment le développement de l'encrassement.

1.4 Besoin de solutions antisalissure durables et non-toxiques

Avec l'interdiction du TBT en 2008 est né le besoin de développer de nouveaux revêtements antisalissure. Malgré l'arrivée de stratégies plus respectueuses de l'environnement reposant sur l'usage de surfaces passives (*fouling-resistant* ou *fouling-release*), les surfaces biocides restent les plus utilisées par l'industrie des revêtements antisalissure.

Les paragraphes suivant reviennent brièvement sur les revêtements biocides, les surfaces non-toxiques passives et les surfaces réactives, dont les propriétés sont modulables en cours d'utilisation.

1.4.1 Surface biocide

Basée sur le même principe que les peintures contenant du TBT, la majorité des revêtements biocides actuels comportent des composés chimiquement actifs intégrés à une matrice polymère soluble ou non (Figure 1. 6). Les matrices solubles sont conçues pour connaître une dégradation contrôlée dans le temps. Ainsi elles libèrent au fur et à mesure le biocide, assurant le maintien de ses propriétés antisalissure sur quelques années (3-5 ans). Ces peintures sont souvent préférées aux matrices non solubles qui présentent une bonne résistance mécanique mais sont efficaces moins longtemps (durée de vie de 12 à 18 mois)^{13,22}. Effectivement, au bout d'un certain temps les composés actifs doivent diffuser à travers la matrice insoluble, ce qui limite le taux de biocides en surface. L'impact environnemental de ces revêtements (matrice comme composant actif) est le facteur clé des nouveaux développements de ce type de solution. Un biocide acceptable dédié à l'antisalissure doit empêcher l'encrassement biologique tout en évitant de se retrouver dans le milieu marin, en concentration supérieure à son seuil de toxicité.

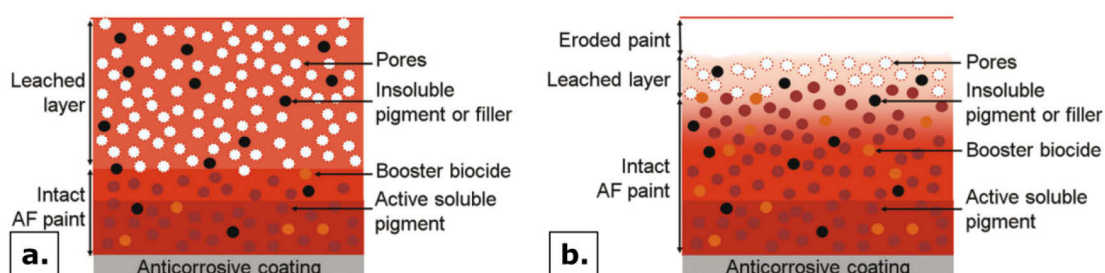


Figure 1. 6 Principe des revêtements composés de biocides intégrés à une matrice non-soluble (a) ou soluble (b). Adapté de Lélars et al.¹³

En laboratoire, les recherches se concentrent sur l'usage de nouvelles formes de substance active, se différenciant des précédentes soit physiquement (nano-objets), soit chimiquement (composés chimiques ou biologiques).

Dans le milieu marin, les composés à base de cuivre ou de zinc, remplaçant communs du TBT⁹⁰, pourraient sous forme de **nano-objets** permettre de mieux contrôler l'émission des ions métalliques à l'origine de leur toxicité. Le rapport surface/volume spécifique des nano-objets favorise leurs interactions avec les organismes et le milieu. Encapsulés dans des matières organiques, les nanofils et nanoparticules de cuivre limitent la dose rejetée et contrôlent mieux la diffusion dans le temps des ions assurant les propriétés antisalissure du revêtement^{90,91}. Assurant la diffusion d'espèces biocides via oxydation ou photo-catalyse, les nano-objets inorganiques (nanoparticules de TiO₂⁹², CuO, nanotubes de carbone^{93,94}...) représentent une stratégie courante parmi d'autres. La synthèse de composés organiques intégrant des fonctions biocides comme des sels d'ammonium quaternaires sont aussi largement développés^{13,95}.

Inscris dans une démarche biomimétique, les chercheurs se sont aussi intéressés aux **biomolécules** et aux biocides produits par des organismes marins afin de se défendre, eux-mêmes, contre la colonisation d'autres espèces⁹⁶. Naturellement présents dans le milieu, ils sont généralement moins toxiques, plus efficaces et sélectifs que les composés synthétiques⁹⁷. Suivant leur complexité, les biocomposants sont synthétisés comme c'est le cas des enzymes ou de l'oxyde nitrique (agent oxydant bactéricide), ou ils sont isolés et directement intégrés dans des matrices polymères. L'idée d'intégrer des enzymes fait son apparition dès les années 1980. Ces protéines actives sont capables de catalyser une réaction chimique qui produit un biocide ou de dégrader l'organisme et son bioadhésif¹³. A partir des années 2000, des systèmes plus complexes comme des bactéries ou des biocides extraits d'éponges et d'algues sont introduits dans des revêtements pour limiter l'adhésion des microorganismes⁹⁸. Aujourd'hui, les désagréments de ces solutions restent la production en masse et le contrôle de leur toxicité...

"All things are poison and nothing is without poison; only the dose makes a thing not a poison." Paracelse

Finalement, la toxicité et l'impact environnemental de ces surfaces rejetant des substances chimiques ou biologiques restent la limite première de ces systèmes. La toxicité d'une substance étant directement liée à sa concentration, même l'usage à grande échelle, de biocides issus du milieu marin pose question.

1.4.2 Surface non-toxique passive

En 2014, les surfaces non-toxiques représentaient 10 % du marché des revêtements antiallure dédiés aux coques des bateaux⁹⁹. Alternatives un peu plus respectueuses de l'environnement, elles ne cessent de se développer malgré leur efficacité limitée dans le temps sur des systèmes peu actifs. Reposant directement sur les propriétés intrinsèques du matériau (tension de surface, topographie et élasticité), elles relèvent principalement de la stratégie *fouling-release*. Ces revêtements commerciaux hydrophobes, conçus pour détacher les organismes et favoriser l'écoulement de l'eau, intègrent petit à petit des composants hydrophiles pour agir plus efficacement sur les premières étapes de l'encrassement⁹⁹. Les propriétés physico-chimiques du substrat sont contrôlées afin de limiter la force d'adhésion (stratégie *fouling-release*) et de le rendre non-attractif (stratégie *fouling-resistant*).

Les surfaces *fouling-release* minimisent les interactions moléculaires entre les organismes et la surface afin qu'ils soient facilement détachables mécaniquement sous l'action des courants ou lors d'un lavage. Ils sont principalement composés d'élastomères siliconés (PDMS) ou de polymères fluorés, qui présentent une tension de surface et un module élastique faibles. Ces propriétés particulières les rendent difficiles à fixer sur les coques et facilement endommagés (piètre résistance mécanique). Au delà de ces problèmes de stabilité dans l'eau, l'inconvénient de ce revêtement vient de son usage limité. Efficace contre les macro-organismes lorsque la surface est en mouvement, il perd de son efficacité en statique et peine à repousser les diatomées et bactéries¹³. L'amélioration des substrats *fouling-release* passe par l'augmentation de sa stabilité et du spectre d'organismes qu'il est capable de détacher.

Plusieurs moyens de défenses chimiques et/ou physiques peuvent être combinés pour limiter la sélectivité de ces revêtements. Ainsi l'étude des surfaces amphiphiles (association de deux défenses chimiques), super-hydrophobes et super-hydrophiles

(combinaison de défenses physique et chimique) s'amplifie dans le domaine l'encrassement marin.

Ces dernières années, la fabrication de **polymère amphiphile**, présentant des domaines hydrophobes et d'autres hydrophiles, s'est largement développée en laboratoire comme dans l'industrie. Ce système plus polyvalent réunit les avantages des films *fouling-release* et *fouling-resistant*. Alors que les premiers hydrophobes limitent la force d'adhésion des macro-organismes, les seconds hydrophiles restreignent l'approche des composés organiques et des microorganismes. Ces surfaces se composent de polymères non-miscibles ou de copolymères présentant des chaînes hydrophiles (type PEG ou poly(éthylène oxyde) (PEO)) et des chaînes hydrophobes (avec des segments alkyles ou fluorés)^{34,100–104}. Ces polymères amphiphiles forment une « mosaïque chimique », avec des hétérogénéités pouvant atteindre l'échelle nanométrique (1 à 2 nm²)¹⁰⁵. Ces hétérogénéités limitent la formation de la première couche organique en restreignant le changement de conformation des protéines et leur adsorption. Maintenant leur caractère *fouling-release* malgré la présence de domaines hydrophiles, ils diminuent le taux et la force d'adhésion des microorganismes comme des macro-organismes¹⁰⁶. Cette stratégie encore en grand développement dans le monde académique connaît déjà quelques applications commerciales. Par exemple, une peinture basée sur ce concept assure la propreté d'un bateau de 380 m pendant au moins 13 mois⁹⁹.

Associer plusieurs moyens de défense, physiques et chimiques, permet d'augmenter l'efficacité d'un revêtement. Des **topographies contrôlées** présentant des rapports d'aspect importants et des motifs plus fins que les microorganismes, s'avèrent plus efficaces que les mêmes matériaux lisses. De plus structurer une surface permet d'amplifier ses propriétés de mouillabilité. Ainsi une surface hydrophile devient superhydrophile, ce qui se traduit par une augmentation de la stabilité de la couche d'eau à l'origine de sa résistance à l'encrassement. Et une surface hydrophobe devient superhydrophobe, ce qui implique la présence d'une fine couche d'air à son interface lorsqu'elle est immergée.

Depuis quelques années, les surfaces **superhydrophobes** font leur apparition dans les recherches dédiées à l'antisalissure en milieu marin. Elles favorisent l'écoulement de l'eau et réduisent l'adhésion de nombreuses espèces mais sur un temps limité^{52,54,107}. Effectivement, les matériaux superhydrophobes diminuent les points d'accès à la surface et les frottements tant que de l'air est présent entre les reliefs. Pour augmenter la durabilité de ces surfaces, trois actions peuvent être conduites : on augmente la robustesse, on limite la diffusion du gaz ou on rétablit les bulles d'air grâce à un apport d'énergie (Figure 1. 7).

Pour augmenter la pression à laquelle l'eau commence à pénétrer les structures (la robustesse), il faut travailler sur la géométrie et la tension de surface. Par exemple, l'utilisation de topographies réentrantes¹⁰⁸ ou l'inclusion de petits domaines hydrophiles^{109,110} permet d'améliorer la robustesse (Figure 1. 7.a.b). Des alternatives pour limiter l'effet de la diffusion de l'air dans l'eau consistent à augmenter le réservoir de gaz disponible (utilisation de matériaux poreux) ou de remplacer l'air par un fluide non-miscible avec le milieu (Figure 1. 7.c.d). Ce principe de structures imbibées par un lubrifiant présente une interface liquide superhydrophobe parfaitement lisse qui limite la colonisation des microorganismes^{111–113}. La superhydrophobie peut aussi être maintenue en rétablissant la couche gazeuse en chauffant¹¹⁴ ou sous l'action d'un courant électrique (hydrolyse de l'eau formant du gaz qui reste piégé dans les reliefs (Figure 1. 7.e)¹¹⁵. Finalement, pour le moment, ces diverses stratégies ne parviennent pas à rendre ces substrats utilisables en condition réelle. Malgré une bonne tenue des poches d'air dans le

temps, leur usage reste limité par la faible résistance mécanique des structurations. Ces surfaces nécessitent donc, encore une certaine maturation avant de trouver leurs applications commerciales sur le marché des revêtements antisalissure.

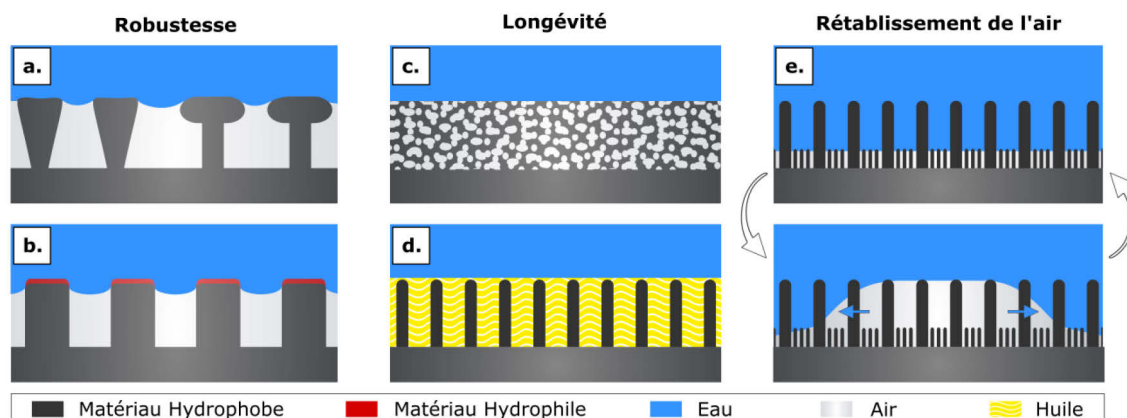


Figure 1. 7 Schéma des actions pouvant améliorer la tenue dans le temps des surfaces superhydrophobes : (a) matériau structuré avec des géométries réentrantes, (b) surface avec des inclusions hydrophiles, (c) matériau poreux, (d) matériau imbibé d'huile, (e) surface avec des reliefs à l'échelle nano et micro permettant de rétablir la couche d'air par hydrolyse.

Aujourd'hui l'accent des recherches académiques sur l'encrassement biologique se porte majoritairement sur les surfaces amphiphiles et/ou à base de polymères zwitterioniques (matériau *fouling-resistant*), et plus en marge sur les surfaces superhydrophobes. Finalement, la clé de réussite des surfaces non-toxiques passives se trouvent dans l'hétérogénéité qu'elle soit morphologique ou chimique. Ces systèmes hétérogènes alliant plusieurs moyens de défense explorent le problème posé par la diversité des biopolluants marins sans le résoudre pleinement. Alors que les surfaces en PDMS structurés sont fortement dissuasives et limitent le taux d'adhésion en laboratoires, elles sont colonisées en six mois dans le milieu naturel¹¹⁶.

1.4.3 Surface réactive

Malgré la capacité des surfaces passives à gêner l'accroche des organismes, elles finissent par s'encrasser. Les biopolluants sont capables de s'adapter à leur environnement. Et si les matériaux en faisaient de même ? Une autre voie de la recherche s'intéresse aux surfaces antisalissure « réactives » capables de répondre à un stimulant et de modifier ainsi leurs propriétés. Ce domaine restant encore une niche dans le monde de l'encrassement biologique, cette section présente aussi des travaux sur des biofilms et bactéries se développant dans d'autres milieux (corps humains, eau douce...).

Afin de perturber les organismes et leur installation, l'interface des matériaux peut être modifiée en réponse à un changement naturel du milieu (lumière, température, pH) ou volontairement par l'application d'une force extérieure (électrique, mécanique ou magnétique)¹¹⁷.

Les matériaux sensibles aux **ultra-violets (UV)** et à la **lumière du visible**, tels que le dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de zinc (ZnO) appartiennent aux rares systèmes réactifs déjà implantés sur le marché des revêtements antisalissure. Au contact de la lumière, ces films photo-actifs produisent des espèces fortement réactives comme l'ion

superoxyde (O_2^-), le radical hydroxyle ($OH^\cdot$) ou l'oxygène singulet (état métastable du dioxygène 1O_2)¹¹⁸. Les espèces produites se dégradent alors en divers contaminants. Par exemple, les microparticules de ZnO catalysent la formation de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) qui se décompose rapidement en eau et oxygène. Un environnement peu hospitalier qui limite l'accroche des micro- et macro-organismes est alors créé. Déjà couramment utilisées dans des produits commerciaux, les nanoparticules d'oxyde de zinc présentent cependant une forte toxicité, due à leur petite taille qui augmente les interactions avec les cellules et à leur nature qui entraîne la formation d'ions métalliques⁹⁹.

Dans le monde académique, les matériaux sensibles à la **température**, et plus particulièrement le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) sont les plus étudiés pour les applications antisalissure. Le PNIPAAm présente une température de transition de 32 °C, marquant la frontière entre son état soluble et insoluble dans l'eau. Utilisé comme couche sacrificielle, le polymère recouvert par un biofilm peut être retiré en rinçant simplement à l'eau froide (4 °C)¹¹⁹. Greffées à une surface, ses chaînes sont relâchées et hydrophiles en dessous de 32 °C, alors qu'elles se contractent au-dessus, ce qui entraîne un changement de conformation et de mouillabilité (de 25° à 40°). Grâce à ces propriétés contrôlables de manière réversible, des surfaces biocides et autonettoyantes ont été fabriquées. Ces surfaces hétérogènes, composées d'une alternance de lignes biocides et thermoactives, permettent en un simple rinçage à l'eau froide, de détacher les bactéries préalablement tuées au contact de la surface (Figure 1. 8)¹²⁰⁻¹²². Lorsque le polymère est contracté, seules les zones biocides sont accessibles. Au contact de ces zones, les organismes meurent. Au refroidissement du milieu, ils sont décollés par le polymère thermosensible.

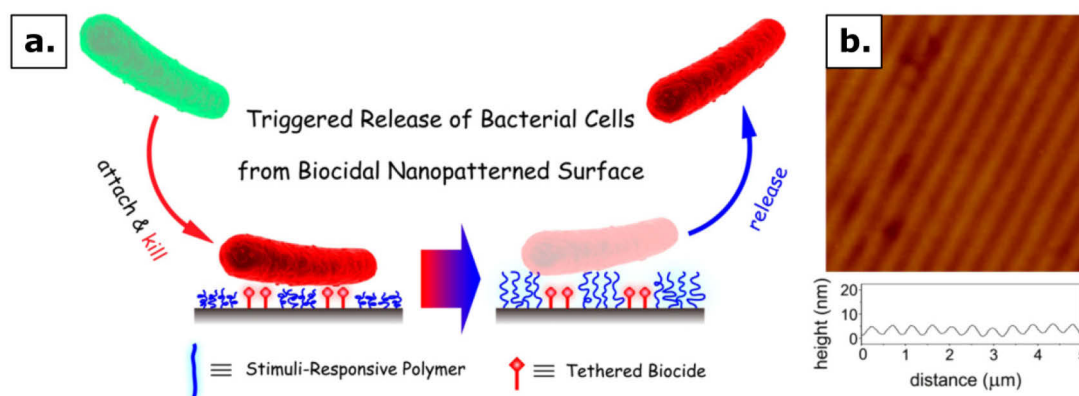


Figure 1. 8 Principe de surfaces actives capables de tuer des bactéries et les détacher grâce à un changement de température. (a) Au-dessus de 32 °C, les bactéries sont en contact avec le biocide, alors qu'au dessous les chaînes de PNIPAAm se déploient et les détachent, (b) Image AFM d'une surface biocide et réactive composée d'une alternance de nano-lignes de sels d'ammonium quaternaires et de PNIPAAm. Adaptées de Yu et al.¹²²

Le même concept¹²³, basé sur une surface capable à la fois de tuer et décrocher les bactéries, est développé avec des matériaux sensibles au **pH**¹²⁴ ou à la **salinité**¹²⁵. Comportant des groupes ammonium quaternaire, ces substrats entraînent un réarrangement de la membrane des bactéries et donc leur mort. Le détachement des bactéries est lui assuré par un changement de conformation du polymère qui s'accompagne d'une augmentation de la répulsion électrostatique et du caractère

hydrophile du film. Cependant l'usage de ces dispositifs se restreint à des environnements particuliers (usage unique, salinité variant de 0.1 à 1M, utilisation de sels singuliers...).

D'autres types de stimuli, comme les **sollicitations mécaniques**, peuvent provenir du système antialgues lui-même ou du milieu (endommagement de la surface). De manière anecdotique, un substrat flexible comportant des canaux reliés à une pompe placés en dessous de la surface voit sa topographie varier sous sollicitations mécaniques. La surface est soulevée localement grâce à un système pneumatique, qui détache efficacement le film bactérien et les balanes (Figure 1. 9)¹²⁶. Plus communément, les matériaux « auto-cicatrisant » capables de rétablir leurs propriétés après avoir été abimés, se développent depuis ces dernières années. Ces matériaux peuvent être séparés selon deux concepts : soit ils comportent des additifs actifs (des microcapsules, par exemple) qui s'activent et réparent le matériau lorsqu'il est mécaniquement atteint, soit ils ont la capacité intrinsèque de se réorganiser pour rétablir leurs fonctions¹²⁷. Dans l'étude de l'encrassement biologique, des propriétés particulières de mouillabilité sont souvent assurées par le greffage d'une monocouche très hydrophile ou hydrophobe. En pratique, ces revêtements souffrent d'abrasion ou de délaminage et perdent rapidement leur fonction. Pour pallier ce problème, des surfaces auto-cicatrisantes présentant un greffage en surface et dans le matériau (greffage 3D) permettent de prolonger leur résistance à l'accroche des protéines. Lorsque la surface hydrophile est détériorée des chaînes placées à l'intérieur du polymère migrent à sa surface pour rétablir sa mouillabilité^{128,129}.

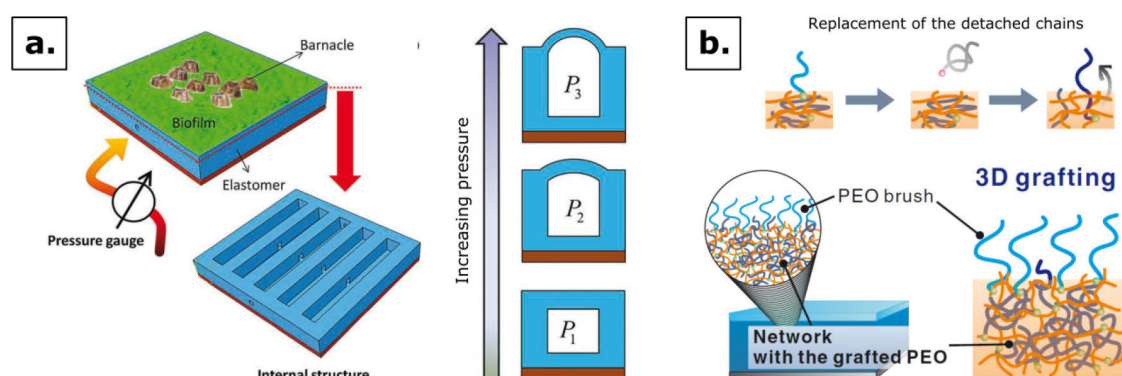


Figure 1. 9 Systèmes sensibles aux sollicitations mécaniques. (a) Dispositif pneumatique permettant de détacher des micro- et macro-organismes, adapté de Shivapooja et al.¹²⁶ (b) Matériau auto-cicatrisant permettant de réhabiliter spontanément la mouillabilité du matériau suite à un endommagement mécanique, adapté de Kuroki et al.¹²⁸.

Suivant la nature du substrat, les **stimuli électriques** peuvent détacher des biofilm, perturber leur formation ou empêcher l'adsorption des protéines.

L'application d'un champ électrique ($\sim 110\text{mV/m}$) entre la solution et un substrat élastomère **diélectrique** entraîne l'apparition de cratères. Ces déformations de la surface parviennent à détacher un biofilm de bactéries marines¹²². Quant aux matériaux **conducteurs**, ils peuvent perturber la formation d'un biofilm ou le détacher. Soumis à de faibles variations de tensions électriques ($\pm 0,6\text{ V}$ ou $\pm 1,5\text{ V}$), ces matériaux impactent l'organisation et le développement du biofilm^{130,131} ainsi que l'accroche des bactéries¹³². Soumis à de plus hautes tensions, ils sont le support de réactions

électrochimiques qui peuvent parvenir à décoller le film biologique. Ainsi, une tension de -1.5V appliquée à un acier inoxydable permet de détacher un biofilm bactérien en quelques secondes via l'électrolyse de l'eau. La formation de bulles gazeuses au cours de la réaction fragilise l'interface entre le substrat et le film¹³³. Finalement, appliqués à un substrat **électro-actif**, les stimuli électriques peuvent modifier la charge de surface, la structure chimique, la topographie du substrat voire entraîner sa dissolution¹³⁴. Leur capacité à influencer la première étape de l'encrassement biologique marquée par l'adsorption de protéines, est souvent étudiée. Par exemple, sous une tension de 9V, une membrane de poly(tetrafluoroéthylène) fonctionnalisée avec un polymère présentant des groupes ferrocènes, change de structure chimique. Sa mouillabilité et sa rugosité changent : son angle de contact varie de 96° à 113° et les pores passent d'un diamètre de 390 nm à 450 nm. Ces modifications permettent de retirer 60 % des protéines¹³⁵.

En définitive, les surfaces réactives présentent une modularité intéressante cependant leur usage reste encore limité par leur coût de fabrication et leur adaptabilité aux divers environnements. Souvent, leurs propriétés sont contrôlées en appliquant un stimulus extérieur volontaire plutôt qu'un actionnement spontané en réponse aux variations du milieu. Et la stimulation des surfaces reste parfois difficile *in situ*.

1.5 Récapitulatif

L'encrassement biologique des surfaces immergées en milieu marin est un problème ancestral marqué par une grande complexité liée à la diversité des bio-salissures et de leurs mécanismes d'adhésion.

1.5.1 Mieux comprendre pour mieux contrer

L'étude des interactions entre les organismes et divers substrats a mis en évidence l'importance des propriétés chimiques, topographiques et mécaniques du substrat dans les phénomènes de bioadhésion. Malgré les progrès réalisés, notre compréhension de ces systèmes reste partielle et souvent limitée par les moyens d'analyses utilisés.

D'une part, il apparait nécessaire de développer des méthodes *in situ* plus fines afin d'observer les organismes dans leur milieu et suivre leur comportement aux interfaces, à toute petite échelle. D'autre part, les matériaux destinés aux applications antisalissure doivent être caractérisés dans des conditions proches de leur usage (en milieu aqueux, salin ou marin) afin de se rapprocher de leurs caractéristiques telles qu'elles sont perçues par les organismes.

Finalement, une attention particulière doit être portée sur la colonisation des microorganismes (bactérie, diatomée, spores) pour trois raisons : (i) cette colonisation primaire a longtemps été moins étudiée que les autres (ii) elle est difficile à éviter (iii) elle tend à conditionner l'accroche des macro-organismes.

1.5.2 Des solutions imparfaites

Pour remédier aux bio-salissures, plusieurs stratégies ont été mises en place ces dernières années : fabrication de substrats biocides, non-toxiques passifs ou réactifs.

Cependant toutes ces solutions présentent une durée de fonctionnement limitée dans le temps (quelques années maximum).

Les surfaces biocides ont la faculté de s'affranchir du problème posé par la diversité des colonisateurs. Porteuses de composés actifs, elles tuent la majorité des organismes entrant en contact avec la surface et restent les plus efficaces. Mais elles présentent un stock fini de substances biocides, ce qui diminue leur fonctionnalité sur le long terme. De plus, au-delà du travail sur leur efficacité, il semble nécessaire de réduire leur impact sur le biotope marin.

En comparaison, les revêtements non-toxiques passifs présentent un impact écologique moindre, malgré le fait qu'ils soient aujourd'hui facilement abimés et difficilement biodégradables. Cependant leur efficacité est affectée par la variété des organismes. L'évolution de leurs performances s'est souvent reposée sur l'observation de la nature. A l'image des systèmes naturels, ils doivent allier différents systèmes de défenses (chimiques et/ou physiques) pour augmenter leur performance et leur adaptabilité. Actuellement leur usage reste encore grandement limité.

Dans cette même démarche biomimétique, les substrats antisalissure réactifs peuvent s'adapter au milieu et changer de propriétés à l'approche ou l'accroche d'un colonisateur. Attractifs lorsque la modulation est réversible, ils sont souvent à l'étape de preuve de concept car leur usage est restreint par le coût et la difficulté d'implanter ces systèmes *in situ*.

1.6 La thèse

1.6.1 Une nouvelle surface antisalissure

Pour empêcher l'accroche des organismes, il faut une surface avec plusieurs systèmes de défense (physique et chimique), des hétérogénéités chimiques et la capacité de réagir en présence d'envahisseurs (surface réactive).

Basé sur l'utilisation d'un polymère conducteur électro-actif, ce projet a pour but de fabriquer un substrat amphiphile dont les propriétés physiques et chimiques évoluent au cours du temps, et empêchent l'accroche des microorganismes sur les matériaux immergés en milieu marin. De plus, il se veut à faible impact écologique, donc la solution envisagée doit nécessiter un apport énergétique restreint et éviter de rejeter des composés chimiques (biocides ou molécules résultant d'auto-dégradation contrôlée).

Par conséquent, ce substrat doit être :

- amphiphile (présence d'hétérogénéités chimiques),
- réactif (changement de volume et de mouillabilité),
- structuré (système avec des défenses chimiques et physiques),
- stable dans le temps et dans le milieu marin,
- peu énergivore,
- non-toxique,
- applicable à grande échelle.

Afin de remplir ce « cahier des charges », nous nous sommes intéressés aux polymères conducteurs.

1.6.2 Un matériau, aux propriétés changeantes

Les polymères conducteurs se composent d'un polymère semi-conducteur dopé par des contre-ions qui stabilisent son état oxydé conducteur. Plus que de simples conducteurs d'électrons, ils sont aussi le support de réactions d'oxydoréduction qui entraînent des mouvements d'ions au sein de leur matrice. Alors que les chaînes conductrices sont réduites ou oxydées par l'application d'une tension électrique, l'électro-neutralité du matériau est assurée par un flux d'ions entrant ou sortant du polymère. Les polymères conducteurs peuvent ainsi changer de couleur, de mouillabilité et de volume sous l'application d'une faible tension électrique (<1V). **Peu énergivores et réactifs**, ils apparaissent particulièrement intéressants pour l'application visée.

Parmi les entités de cette « famille », le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) stabilisé par le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) s'utilise de plus en plus à l'interface avec la biologie pour des raisons de **biocompatibilité**, stabilité, facilité de mise en forme etc. En effet, le polyanion PSS, contre-ion du système, assure au PEDOT une faible dureté et tend à le stabiliser durablement dans son état conducteur. Le PSS n'étant pas une simple molécule mais un polymère, il est fixé dans le matériau et ne tend pas à se désorber. De plus, la **stabilité** du PEDOT:PSS est renforcée par la tenue chimique, thermique et électrochimique du PEDOT. A titre d'exemple, il garde 80 % de son électroactivité après 5 semaines dans le soluté physiologique PBS (*phosphate buffered saline*)¹³⁶.

Par ailleurs facilement mis en forme, le PEDOT:PSS existe en **solution industrielle aqueuse**. Dispersé dans l'eau, il constitue une suspension colloïdale. L'évaporation du solvant suffit alors à assurer la cohésion du matériau. Le polymère ainsi obtenu peut être fixé sur divers substrats en appliquant préalablement une couche d'accroche ou en ajoutant un réticulant directement dans la solution industrielle. Mettant en œuvre des procédés simples, une application à plus grande échelle est envisageable à plus long terme. Pour l'instant le prix du polymère reste peu compétitif (175 €/kilogramme).

Finalement, composé de chaînes conductrices hydrophobes (PEDOT) et de polyanions hygroscopiques (PSS), le PEDOT:PSS présente naturellement un caractère **amphiphile** et des hétérogénéités chimiques. Les films résultant de l'enduction centrifuge d'une solution industrielle, présentent une surface composée de grains d'une cinquantaine de nanomètres avec un cœur riche en PEDOT et une coquille de 5 à 10 nm de largeur riche en PSS¹³⁷. La taille des hétérogénéités est liée à celle des particules en suspension qui sont composées d'un cœur riche en PEDOT et d'une couche externe riche en PSS.

Semblant allier réactivité, hétérogénéité chimique, stabilité, bas coût énergétique, faible toxicité et facilité de mise en œuvre, le PEDOT:PSS apparaît pertinent pour l'application de revêtement antisalissure.

1.6.3 Organisation de la thèse

Dans le cadre de ce projet, nous souhaitons évaluer les propriétés antisalissure du PEDOT:PSS pour des applications marines. Or, malgré l'utilisation croissante de ce matériau en milieu liquide, ses propriétés, leurs évolutions en fonction du temps et du stimulus électrique restent peu étudiées. L'enjeu premier consiste alors à définir et comprendre cette interface qui sera mise en contact avec des microorganismes. Ainsi,

nous concentrons nos efforts sur la maîtrise du matériau actif élu, de son vieillissement et de son électro-actionnement.

Nos caractérisations se focalisent sur la chimie de surface, la topographie et les propriétés mécaniques du substrat, qui correspondent aux trois paramètres pouvant avoir un impact important sur l'adhésion biologique, comme nous venons de le montrer dans ce **chapitre 1**.

Pour définir au mieux cette interface polymère, il apparaît nécessaire de se placer dans des conditions proches de son usage, soit en milieu liquide. Le **chapitre 2** est consacré à la présentation des techniques nous permettant d'étudier les trois propriétés clés du polymère en liquide. De plus, étant un matériau électro-actif, le PEDOT:PSS peut voir son comportement évoluer avec l'application d'un champ électrique. Ainsi, nous présentons aussi dans ce chapitre, les dispositifs fabriqués pour permettre d'évaluer la réponse à un stimulus électrique du polymère alors qu'il est immergé en milieu salin.

Ensuite, nous nous intéressons à la formulation du PEDOT:PSS. Les revêtements sont fabriqués à partir d'une solution industrielle de polymère qui nécessite souvent d'être complétée par un réticulant afin d'améliorer la stabilité et la tenue du film dans le temps. Malgré l'ajout courant de ce composé chimique, peu d'études évaluent son impact sur les propriétés du matériau. Dans le **chapitre 3**, nous montrons l'influence importante du réticulant sur la chimie de surface, la mouillabilité et son évolution dans le temps ainsi que sur les propriétés mécaniques des films polymères.

Le PEDOT:PSS, un matériau électro-actif. Mais qu'elles sont les modifications réelles induites par une telle activation ? Le **chapitre 4** est consacré à cette question afin de définir et de comprendre l'influence d'un stimulus électrique sur la mouillabilité et la topographie du polymère.

Finalement, une fois les propriétés du PEDOT:PSS mieux cernées, nous étudions ses propriétés antisalissure dans le **chapitre 5**. Ainsi, nous réalisons en laboratoire des essais d'adhésion de bactéries marines pour étudier en premier lieu, l'impact du réticulant. Puis nous évaluons les perspectives possibles pour compléter l'étude de ce polymère et améliorer son efficacité en lui ajoutant des moyens de défenses comme la structuration.

Ce projet de thèse pluridisciplinaire entre l'IEMN (Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie) et le Centre de Microélectronique de Provence, a bénéficié des expertises de l'IBL (Institut Biologique de Lille) pour les essais mécaniques et du MAPIEM (laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin) pour l'aspect biologique.

Chapitre 2. Caractériser des surfaces immergées et actives

2.1	Mouillabilité et angle de contact	23
2.1.1	Mouillabilité ?	23
2.1.2	Angle de contact statique : goutte posée ou bulle captive	24
2.1.3	Hystérésis et mesures dynamiques	26
2.1.4	Protocole expérimental	27
2.2	Rugosité et topographie	28
2.2.1	Décrire et quantifier le relief	28
2.2.2	Microscope à force atomique (AFM)	32
2.3	Propriétés mécaniques	34
2.3.1	Propriétés mécaniques, signification et caractérisation	34
2.3.2	Mesure mécanique et AFM	35
2.4	Systèmes d'activation à trois électrodes	40
2.4.1	Adaptation des méthodes de caractérisation	41
2.4.2	Réalisation d'une plateforme biologique activable	44
2.5	Conclusion	51

La chimie de surface, la topographie et les propriétés mécaniques des surfaces manufacturées modulent l'accroche des microorganismes sur celles-ci. Afin de caractériser ces propriétés telles qu'elles apparaissent aux systèmes biologiques, il faut réaliser les mesures de quantification dans un milieu proche de celui des organismes. Il s'agit donc de cerner les méthodes pouvant être utilisées en liquide. Finalement, travaillant sur des matériaux électro-actifs, il apparaît nécessaire d'adapter ces techniques pour être en capacité d'étudier l'impact du potentiel électrique sur ces propriétés clés.

Dans un premier temps, ce chapitre présente les théories et les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour assurer une étude en solution de la mouillabilité, de la rugosité et du module d'Young. Dans un second temps, les dispositifs permettant d'étudier l'électro-activité du matériau en termes de changement de mouillabilité, de topographie et d'adhésion biologique sont présentés.

2.1 Mouillabilité et angle de contact

2.1.1 Mouillabilité ?

La mouillabilité est la faculté d'une surface à être mouillée par un fluide donné. Ce phénomène facilement observable à l'échelle macroscopique, en étudiant par exemple l'étalement d'un liquide sur un substrat, est contrôlé par des paramètres moléculaires plus fins engagés dans la bioadhésion, tels que la charge de surface, les opportunités de former des liaisons faibles, polaires, ioniques ou covalentes ou la mobilité des différents groupes chimiques.

Physiquement, ce phénomène est régi par les énergies ou tensions de surface entre les différentes phases du système : la phase solide (surface étudiée), une phase liquide et une troisième gazeuse ou liquide. Les molécules à la frontière entre deux éléments de nature différente, ne sont pas dans le même état énergétique que celles entourées uniquement de leurs semblables. Cette différence énergétique entre le cœur et l'interface des phases se traduit par la tension de surface (N/m ou J/m^2) correspondant à l'énergie mécanique nécessaire pour augmenter la surface d'un mètre carré¹³⁸. L'équilibre thermodynamique du système est donc défini par l'équilibre entre les tensions de surface γ_{SL} , γ_{LG} et γ_{SG} , qui correspondent aux interactions entre les phases solide/liquide, liquide/gaz et solide/gaz.

Plus les molécules de la phase considérée sont cohésives et présentent des interactions fortes entre elles, plus la tension de surface sera élevée. A titre d'exemple, l'eau dont les molécules sont capables de former des liaisons fortes hydrogènes, a une tension de surface de 72 mN/m alors que les élastomères comme les PDMS sont gouvernés par des interactions faibles (type Van der Waals) et ont une tension de surface de l'ordre de 20 mN/m. Ainsi un liquide de faible tension superficielle mouille facilement de nombreux substrats car il lui est peu coûteux d'augmenter sa surface d'interaction. A l'inverse, un solide de basse énergie est peu mouillable, il ne présente pas de forces attractives suffisantes pour contrer la cohésion du liquide.

La mouillabilité du substrat influence partiellement la bioadhésion^{13,139}. En pratique, la méthode la plus couramment mise en œuvre pour accéder à la tension de surface du matériau considéré consiste à analyser la forme et l'angle de contact d'une goutte posée sur un substrat.

2.1.2 Angle de contact statique : goutte posée ou bulle captive

Dans le cadre de ce projet, nous considérons deux techniques de mesure d'angle de contact : la technique commune de la goutte posée et celle de la bulle captive qui permet d'étudier la mouillabilité dans des conditions proches de celles rencontrées par les matériaux dans le cadre d'application biologique. Pour la première, une goutte de liquide est déposée sur le substrat solide alors que pour la seconde, une bulle d'air est formée sur une surface immergée (Figure 2. 1).

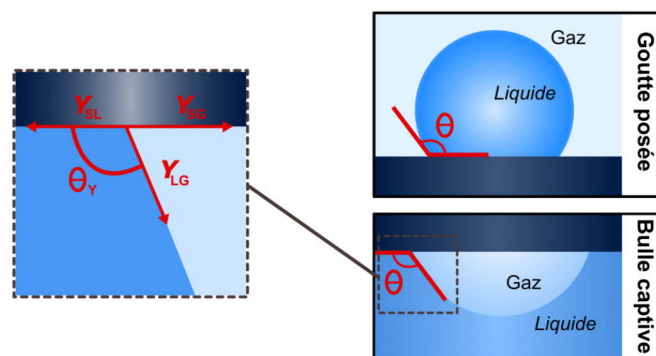


Figure 2. 1 La forme d'une goutte ou d'une bulle d'air posée sur un substrat est définie par l'équilibre des tensions de surface entre le solide et le liquide, le solide et le gaz, le liquide et le gaz (γ_{SL} , γ_{SG} et γ_{LG}).

La forme de la goutte/bulle résulte d'un équilibre des forces présentes à l'interface. Considérant un substrat idéal (parfaitement lisse et chimiquement homogène), l'angle de contact statique mesuré entre les interfaces gaz/liquide et solide/liquide tend vers un unique état d'équilibre défini par l'équation d'Young (1), dans le cas de la goutte posée comme celui de la bulle captive¹⁴⁰ :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\Theta_Y, \quad (1)$$

avec Θ_Y l'angle de contact statique, γ_{SL} , γ_{LG} et γ_{SG} , les tensions de surfaces entre solide/liquide, liquide/gaz et solide/gaz.

Cette équation résulte de la projection sur l'axe horizontal, des tensions impliquées dans la définition de la forme de la goutte ou de la bulle. Ainsi lorsque la pesanteur est négligeable^e, l'angle de contact dépend uniquement de la nature des différentes phases et des tensions superficielles correspondantes. Mettant en jeu les mêmes phases, les techniques de la goutte posée et de la bulle captive sont deux représentations d'un même système.

Cet angle de contact statique permet de classer les surfaces en fonction de leur aptitude à être mouillée ou non. Pour un angle nul, la surface est totalement mouillante. En dessous de 90° , elle est partiellement mouillante alors qu'au-dessus elle est partiellement non-mouillante. Pour des angles supérieurs à 150° , la surface est extrêmement non-mouillante. Lorsque l'eau est utilisée comme liquide, la surface est dite superhydrophile (0°), hydrophile ($<90^\circ$), hydrophobe ($>90^\circ$) et superhydrophobe ($>150^\circ$).

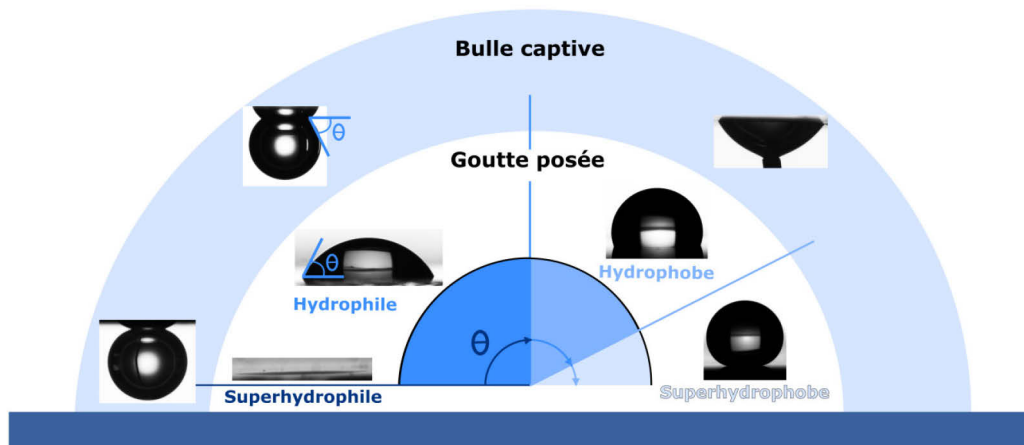


Figure 2. 2 Définition de la mouillabilité en fonction de l'angle de contact formé par les interfaces eau/gaz et solide/eau : illustration et correspondances des angles obtenus en fonction de la nature de la surface et de la technique utilisée. En bulle captive (cercle extérieur), l'angle est mesuré à l'extérieur de la bulle, alors qu'en goutte posée (cercle intérieur) l'angle est mesuré à l'intérieur de la goutte.

^e La force de pesanteur est négligeable par rapport aux tensions de surface si le diamètre de la goutte est inférieur à la longueur capillaire. Cette dimension caractéristique est définie comme le rapport entre la tension de surface et, l'accélération gravitationnelle multipliée par la densité du liquide, le tout élevé à la puissance un demi. Dans le cas de l'eau cette longueur est proche de 2.7 mm. Les gouttes considérées présentent donc un volume micrométrique.

Sur des surfaces réelles non-idéales, cet angle statique n'est pas unique et dépend grandement des conditions expérimentales. Le système ne présente pas un, mais une infinité d'équilibres intermédiaires. Afin de caractériser la mouillabilité d'un matériau, il est nécessaire de considérer son hystérésis, paramètre prenant en compte ces différents états d'équilibre.

2.1.3 Hystérésis et mesures dynamiques

L'équation de Young (1) définit la valeur la plus stable de l'angle de contact. Expérimentalement, l'angle peut prendre une infinité de valeurs comprises entre un minimum et un maximum. L'hystérésis ($\Delta\theta$) est alors déterminée par la différence entre l'angle maximum nommé angle d'avancée (θ_a) et le minimum, nommé angle de reculée (θ_r) :

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r, \quad (2)$$

Pour déterminer l'hystérésis d'un matériau, la goutte ou bulle est successivement gonflée et dégonflée. L'angle d'avancée est mesuré juste avant que l'interface liquide/gaz avance sur la partie sèche, alors que l'angle de reculée est mesuré juste avant que cette interface recule vers la partie mouillée. Ainsi l'angle d'avancée relatif au mouillage est mesuré quand la goutte gonfle ou quand la bulle se dégonfle. Et inversement, l'angle de reculée relatif au « démouillage » est mesuré quand la goutte se dégonfle et la bulle se gonfle (Figure 2. 3)¹⁴¹.

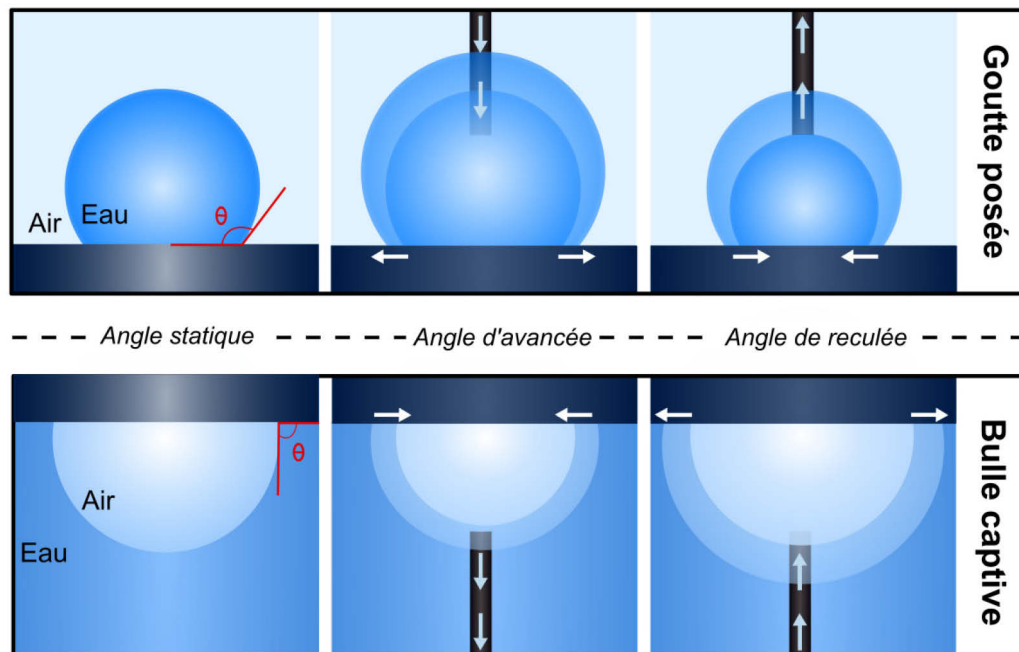


Figure 2. 3 Représentation des angles statique, d'avancée et de reculée mesurés par les techniques de goutte posée et de bulle captive.

L'hystérésis dépend de divers facteurs tels que la rugosité, l'hétérogénéité chimique, la déformation de la surface, l'adsorption ou la rétention du liquide et le réarrangement moléculaire^{141,142}. L'impact relatif de ces différents paramètres reste difficile à

prédire¹⁴³. Dans le cadre des études de bioadhésion, elle rend compte de l'hétérogénéité de la surface et de sa capacité à se réorganiser lorsque le film d'eau doit être rompu pour laisser place à l'organisme. Par exemple, une surface hydrophile avec un angle de reculée faible voire nul, est difficilement colonisable car il est compliqué de retirer l'eau de la surface (fortes interactions entre le substrat et le milieu).

D'après les théories de la mouillabilité, les techniques de la goutte posée et de la bulle captive restent équivalentes. Une étude comparative de ces deux méthodes exposée dans le chapitre 3, montre que sur des systèmes polymères de type hydrogel, cette assertion n'est pas systématiquement vérifiée, ce qui souligne l'importance de caractériser les matériaux dans des conditions proches de leur usage final.

2.1.4 Protocole expérimental

Les mesures d'angle de contact sont réalisées par l'intermédiaire d'un goniomètre (DSA100, Krüss GmbH, Allemagne). Ce système est composé d'une source lumineuse, une caméra CCD (50 images par seconde), d'une seringue automatisée et d'un logiciel d'acquisition et d'analyse. Le fonctionnement classique consiste à déposer une goutte sur le substrat par l'intermédiaire de la seringue automatisée alors que la caméra enregistre l'évolution du profil de la goutte filmée à contre jour. Toutes les mesures ont lieu en milieu contrôlé (humidité relative variant entre 30 et 60 % et température entre 19 et 26 °C).

2.1.4.1 Angle de contact statique

Dans la technique de la goutte posée, une goutte de 4 μL d'eau déionisée (EDI) est délicatement déposée par une seringue automatisée qui se retire après dépôt de la goutte. Grâce à la caméra, la séquence de dépôt et de propagation de la goutte est enregistrée. L'angle statique est mesuré 15 s après la mise en contact du liquide avec le solide.

Dans la technique de bulle captive, l'échantillon est immergé dans une solution aqueuse (EDI ou solution saline), face tournée vers le fond de la cuve transparente. Une bulle d'air de 4 μL est formée sur la surface grâce à une seringue en forme de J (diamètre externe de 507 μm). De même que pour la précédente technique, la séquence est enregistrée et analysée. La surface est alors légèrement penchée pour s'assurer que la bulle est bien en contact avec l'échantillon. Dans le cas de surfaces extrêmement mouillantes, il est parfois impossible de déposer la bulle d'air, car le film de liquide à l'interface du solide est terriblement stable et difficile à rompre : apparition de phénomène de supraérophobie.

2.1.4.2 Hystérésis et mesures dynamiques

Pour accéder à l'angle d'avancée et de reculée par la technique de la goutte posée, nous enregistrons une séquence au cours de laquelle une goutte de 2 μL est gonflée à 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ jusqu'à 8 μL et est dégonflée jusqu'à sa disparition. Afin d'éviter de trop déformer la goutte, un fin capillaire (diamètre externe de 155 μm) accroché à un clip de seringue classique est adapté à la seringue automatisée.

Dans le cas de la bulle captive, la même seringue que celle utilisée en statique fait varier le volume de la bulle entre 1 μL et 10 μL .

2.1.4.3 Analyse des données

Les valeurs et incertitudes attribuées aux angles discutés dans les chapitres suivants correspondent à la moyenne et l'écart-type des angles mesurés à droite et à gauche de trois gouttes/bulles déposées à trois endroits différents de la surface. L'erreur associée à ces mesures englobe aussi bien l'hétérogénéité du substrat que les incertitudes de mesures liées à la qualité de l'image, la définition de la ligne de base, etc.

En goutte posée, l'angle est analysé avec le logiciel DSA100 selon la méthode de la Tangente 2 alors qu'en bulle captive il est mesuré « manuellement » sous Image J. La méthode de la Tangente 2 permet de calculer l'angle à partir du profil de la goutte modélisé par une fonction polynomiale du type ($y = a + b.x + c.x^{0.5} + d/\ln x + e.x^{-2}$), résultant de nombreuses simulations.

2.2 Rugosité et topographie

2.2.1 Décrire et quantifier le relief

La qualification et la quantification du relief d'une surface dépendent directement de l'échelle à laquelle on l'observe. Au touché, la surface se présente comme « une forme » (Figure 2. 4.a). En diminuant l'échelle d'observation, d'autres irrégularités nommées cambrure apparaissent (Figure 2. 4.b). En se rapprochant encore, l'interface présente une autre allure. A cette échelle d'observation plus fine, l'hétérogénéité de la distribution des hauteurs est appelée rugosité (Figure 2. 4.c). La frontière entre chaque aspect de la topographie n'est pas clairement définie.

Habituellement, les mesures topographiques consistent à déplacer un stylet le long de la surface et à relever sa position verticale en fonction de sa position horizontale. La géométrie de la pointe détermine alors directement la précision du relevé topographique. Suivant la résolution des mesures, la forme, la cambrure ou la rugosité de la surface est accessible (Figure 2. 4). Les interactions avec les microorganismes étant dominées par l'échelle nano et/ou micrométrique, nous définirons la topographie à ces différentes échelles.

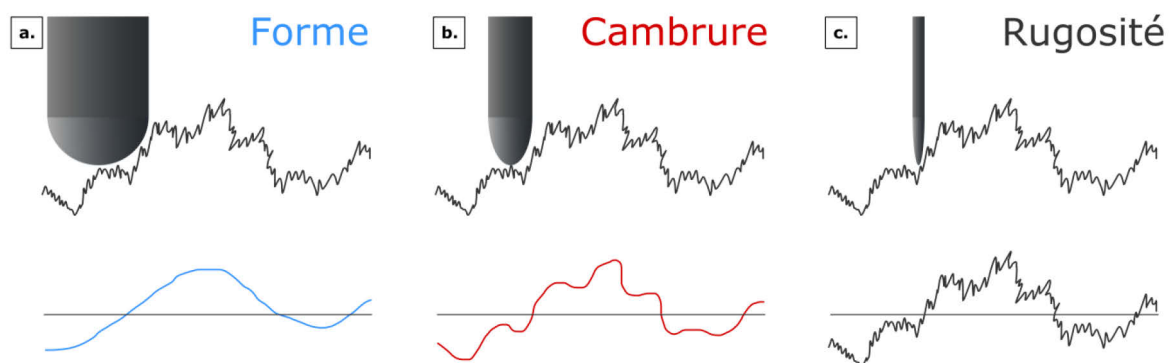


Figure 2. 4 La description de la topographie dépend de l'échelle à laquelle elle est sondée et de la forme de l'outil de mesure. Dans le cas de nos surfaces, un stylet macroscopique sonde la forme de la topographie (a), un stylet plus fin révèle sa cambrure (b) et un stylet micro ou nanométrique permet de mesurer sa rugosité (c).

Comparer et caractériser différentes surfaces reste compliqué étant donné la difficulté de définir des paramètres quantifiables pour décrire objectivement le relief. En générale dans le domaine des revêtements antialissure, les substrats à arrangement aléatoire sont représentés par deux paramètres mathématiques associés qui rendent compte de la distribution des hauteurs. Ainsi, la surface est couramment décrite par :

- La rugosité moyenne (Ra ou Sa) qui correspond à la déviation moyenne des hauteurs par rapport à la ligne ou plan de référence.
- La rugosité RMS (*Root-mean-square*, Rq ou Sq) qui correspond à la moyenne quadratique de ces mêmes valeurs.

Alors que d'un point de vue statistique Rq est plus significatif, ces deux paramètres diffèrent peu l'un de l'autre en pratique. Malgré leur usage courant, ils ne permettent pas de décrire précisément la topographie. Deux profils avec une même amplitude mais des périodicités différentes présentent la même rugosité (Figure 2. 5). Afin d'avoir une analyse plus fine de la topographie, il apparaît nécessaire d'envisager d'autres paramètres mathématiques plus à même de représenter les interactions potentielles avec les microorganismes.

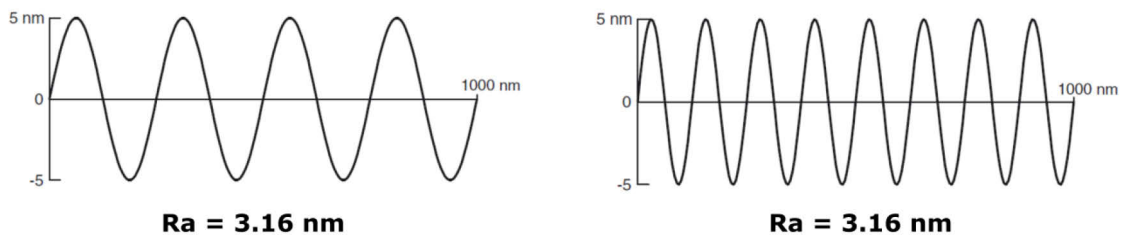


Figure 2. 5 Limite de Ra pour décrire la topographie : exemple de deux surfaces différentes présentant la même rugosité - Tiré de Crawford et al.⁵⁵

L'étude « Birmingham 14 » présente une série de 14 paramètres statistiques permettant d'analyser et comparer des topographies de surface¹⁴⁴. Les éléments applicables aux surfaces aléatoires utilisées à l'interface avec la biologie peuvent être divisés en trois catégories : ceux relatifs à l'amplitude (distribution des hauteurs comme Ra et Rq), aux propriétés spatiales (distribution dans le plan) et les paramètres hybrides alliant les deux^{55,144}. La définition mathématique et littérale des éléments statistiques principaux utilisés pour caractériser un profil sont regroupés dans le Tableau 2. 1. Ils sont représentés par la lettre R_x . Leurs homologues calculés sur une surface (un plan) sont représentés par la lettre S_x . Ils répondent aux mêmes définitions mais leur représentation mathématique est plus complexe.

Les différents **paramètres d'amplitude** calculés uniquement à partir des valeurs des hauteurs permettent de décrire (i) la dispersion des hauteurs relevées (Ra et Rq), (ii) les valeurs extrêmes, (iii) la dissymétrie ou (iv) l'étalement de la distribution des hauteurs. Les paramètres relatifs aux valeurs extrêmes comme la rugosité maximale $Rmax$ (différence entre le point le plus haut et le plus bas) et la rugosité moyenne maximale Rz (différence entre la moyenne des 5 points les plus hauts et des 5 plus bas) ne sont pas forcément plus représentatifs du relief que la rugosité moyenne ou RMS. Par contre la dissymétrie (*skewness*, Rsk) et le *kurtosis* (Rku) apportent un éclairage sur la distribution spatiale des renflements et aspérités. La dissymétrie rend compte de la prédominance de pics ou de vallées par rapport à la ligne (ou plan) moyenne : si Rsk est positive, la surface est composée principalement de hauts pics séparés par de larges creux alors que

si Rsk est négative, la surface est une succession d'étroites et profondes vallées. Le *kurtosis* ou aplatissement permet d'évaluer l'aspect aléatoire du relief ou autrement dit l'étroitesse de la distribution des hauteurs. Plus le *kurtosis* a une valeur éloignée de 3 (distribution Gaussienne, parfaitement aléatoire), plus les reliefs sont répétitifs. Une surface avec des pointes a un *kurtosis* élevé alors qu'une surface bosselée a un *kurtosis* faible. En pratique, le calcul de dissymétrie est privilégié.

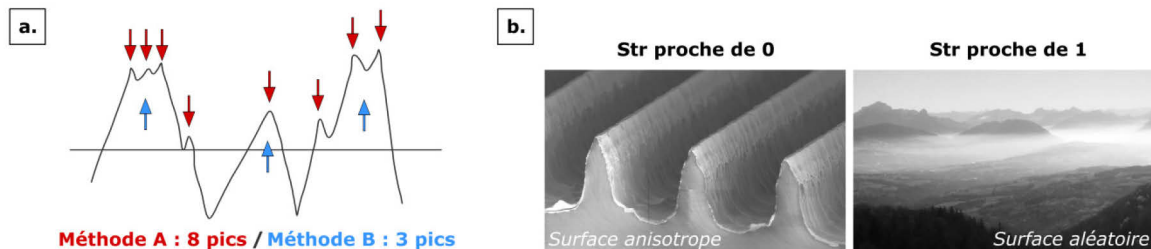


Figure 2. 6 Paramètres spatiaux. Importance de la définition des sommets dans le calcul de la densité de sommets (a), Surface avec des rapports d'aspect de texture (Str) proche de 0 et 1 (b).

Alors que les paramètres d'amplitude décrivent précisément la topographie selon l'axe vertical, ils apportent peu ou pas d'information quant à leur distribution dans le plan. Ainsi les paramètres liés à la distribution **spatiale** cherchent à quantifier la densité de creux ou de sommets, l'anisotropie, la périodicité, etc.¹⁴⁴. Parmi les 4 paramètres décrits dans « Birmingham 14 », deux peuvent être particulièrement significatifs en pratique : la densité de sommets (Sds) et le rapport d'aspect de texture (Str). Sds représente le nombre de sommets par unité de surface. Bien qu'il soit simple à appréhender, son calcul dépend grandement de la définition des pics (Figure 2. 6.a). Finalement, compris entre 0 et 1, le rapport d'aspect de texture Str représente le rapport entre le motif répétitif de la texture le plus court et le plus long. Pour des valeurs proche de 1 la rugosité est aléatoire alors que pour des valeurs proches de 0 les motifs sont directionnels ou anisotropes (Figure 2. 6.b). Il s'appuie sur le calcul d'auto-corrélation^f, outil mathématique permettant d'évaluer la variation de la hauteur de deux points en fonction de la distance qui les sépare.

Toutes variations d'amplitude ou de distribution spatiale ont un impact sur les paramètres dits **hybrides**¹⁴⁴. Extrêmement sensibles à l'échantillonnage choisi, cette dernière catégorie de paramètres n'a pas été traitée dans le cadre de ce projet.

Contrairement aux surfaces aléatoires, les **topographies contrôlées** sont composées de motifs simples répétés selon une période. Au-delà des paramètres permettant de caractériser la périodicité et la géométrie de l'élément répétitif, le **rapport d'aspect** est souvent présenté comme un élément déterminant dans les phénomènes de bioadhésion. Ce dernier est défini comme le rapport entre la longueur caractéristique du motif (largeur d'une rainure, diamètre d'un plot...) et sa hauteur.

Dans le cadre de ce projet, la majorité des mesures topographiques ont été réalisées avec des microscopes à force atomique (AFM) car ils permettent d'obtenir une bonne

^f L'expression analytique de la fonction autocorrélation est disponible dans la littérature¹⁴⁴ ou en libre accès (voir *autocorrelation function* ou ACF).

résolution aussi bien dans l'air qu'en solution aqueuse. Les outils utilisés de manière plus marginale tels que le profilomètre optique ou le microscope à balayage (MEB) ne sont pas développés dans ce chapitre.

	Définition	Calculs	Usage
Paramètre Amplitude	Ra Rugosité moyenne <i>Roughness Average</i>	$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i - \bar{Z} $	[nm] ou [µm] Elle représente l'écart moyen des hauteurs
	Rq Rugosité RMS <i>Root-mean-square roughness</i>	$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}$	[nm] ou [µm] Elle représente la déviation standard des hauteurs
	Rmax Rugosité maximale <i>Maximum roughness</i>	$R_{max} = H_{Max} - h_{min}$	[nm] ou [µm] Elle représente la différence entre la hauteur la plus élevée et la plus faible
	Rz Rugosité maximale moyenne <i>Ten-point-average roughness</i>	$R_z = \frac{1}{5} \left[\sum_{i=1}^5 H_i - \sum_{j=1}^5 h_j \right]$	[nm] ou [µm] Elle représente la différence entre les moyennes des 5 hauteurs les plus élevées et des 5 les plus faibles
	Rsk Dissymétrie <i>Skewness</i>	$R_{sk} = \frac{1}{nR_q^3} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^3$	[Ø] Rsk < 0, creux prédominants Rsk > 0, présence de pics.
	Rku Aplatissement <i>Kurtosis</i>	$R_{ku} = \frac{1}{nR_q^4} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^4$	[Ø] Rku < 3, présence de pics Rku = 3, relief aléatoire Rku > 3, surface bosselée Plus Rku loin de 3, plus reliefs ordonnés, répétitifs
Paramètre Spatial	Sds Densité de sommets <i>Summits density</i>	$S_{ds} = \frac{\text{Nombre de sommets}}{\text{Surface}}$	[µm ⁻²] Sds dépend grandement de la définition des sommets
	Str Rapport d'aspect de texture <i>Texture aspect ratio</i>	Rapport entre la plus petite et la plus grande distance permettant de ramener la fonction autocorrélation à 0.2	[Ø] 0 < Str < 0.3, relief anisotrope 0.5 < Str < 1, relief uniforme aléatoire

Tableau 2. 1 Paramètres statistiques utilisés pour permettre de quantifier le relief des surfaces. Les paramètres de rugosité (Rx) sont définis ici en 2 dimensions (le long d'un profil), leurs homologues en 3 dimensions (selon un plan) sont calculés de manière similaire et nommés Sx.

2.2.2 Microscope à force atomique (AFM)

2.2.2.1 Dans l'air, dans l'eau, même topo

Le principe du microscope à force atomique (AFM) consiste à sonder la surface en déplaçant par l'intermédiaire d'actionneurs piézoélectriques, un micro-levier flexible sur lequel est fixée une fine pointe. Les interactions atomiques entre la pointe et la surface entraînent la déformation du levier (déflexion et torsion par rapport à son axe). La variation de ces déformations permet de remonter aux propriétés du substrat. Les mouvements du levier sont généralement détectés par l'intermédiaire d'un laser focalisé au-dessus de la pointe sur le dos réfléchissant du levier. Un quadrant de photodiodes permet alors de suivre la position du laser réfléchi (Figure 2. 7). Ainsi la déflexion du levier permet entre autres de relever avec une grande résolution la topographie d'une surface. Dans le plan, la résolution est limitée par le rayon de courbure de la pointe (quelques dizaines de nanomètres ou plus, suivant son usure). Quant à la résolution verticale, elle est de l'ordre de l'ångström.

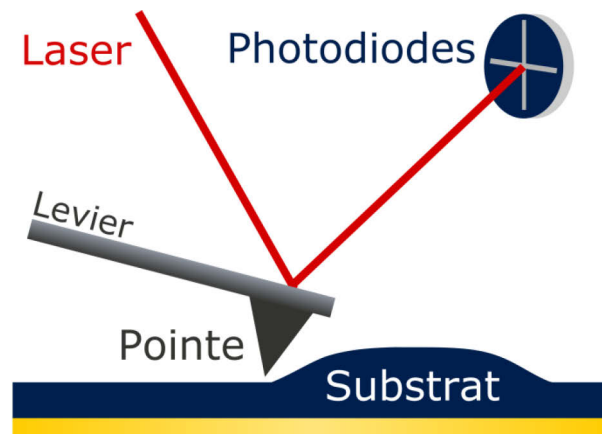


Figure 2. 7 Schéma de fonctionnement de l'AFM

Au-delà de son excellente résolution, l'AFM présente l'avantage de fonctionner aussi bien dans l'air qu'en milieu liquide. Des cellules micro-fluidiques ou des supports de levier sont disponibles pour isoler les actionneurs piézoélectriques du milieu liquide et éviter toute fuite malencontreuse. Deux configurations d'AFM existent, l'une dans laquelle le substrat bouge sous la pointe (actionneurs piézoélectriques sous l'échantillon) et l'autre dans laquelle le levier est mis en mouvement (piézoélectriques placés au-dessus du levier). En liquide, la seconde est privilégiée car elle ouvre plus de possibilités : zone de travail plus étendue, diminution des risques de fuite sur les piézoélectriques...

Finalement, l'utilisation de l'AFM est limitée par le rapport d'aspect des motifs et leur taille caractéristique. La surface sondée étant de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres carrés à quelques milliers de micromètres carrés, il est alors difficile de rendre compte d'une topographie dont les motifs sont larges. De plus, la géométrie de la pointe et du levier ne permet pas d'imager des vallées profondes et étroites.

2.2.2.2 Mode contact ou intermittent ?

Deux modes de fonctionnement sont disponibles pour imager des surfaces : les modes contact et intermittent (*tapping*). Dans le premier, la pointe est mise en **contact** avec la surface et suit son profil au même titre qu'un profilomètre classique. La pointe touchant directement la surface, elle peut facilement l'endommager ou s'user rapidement. De plus, malgré l'usage de levier très flexible (limitant la force d'appui), la pointe peut compresser le substrat et fausser le relevé des hauteurs lorsque des matériaux mous tels que des hydrogels sont observés.

En **mode intermittent**, le levier oscille de haut en bas à une amplitude fixe et une fréquence proche de sa fréquence de résonance. A l'approche de la surface, l'amplitude des vibrations diminue. La boucle de rétroaction cherchant à garder l'amplitude constante modifie alors la position du levier. La variation des positions du levier découle de la topographie du substrat.

2.2.2.3 Protocole de mesure

Les mesures de rugosité ont été réalisées en mode intermittent sur l'AFM Dimension Icon de Bruker avec des pointes SNL-10, et plus particulièrement le levier^g C présentant une fréquence de résonance de 56 ± 20 kHz dans l'air et une constante de raideur de 0.24 ± 0.2 N/m.

Les échantillons sont d'abord imagés dans l'air afin de régler la hauteur du levier, sa position et celle du laser. Le levier est excité à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (55-61 kHz) avec une amplitude de 100 à 200 mV. Les images sont composées de 256 lignes réalisées à une vitesse de 0.4 Hz. En raison d'une forte adhésion entre la pointe et le substrat, potentiellement due à la présence d'une fine couche d'hydratation, il n'est pas toujours possible d'imager la surface en mode intermittent. Dans ce cas quelques scans sont réalisés via le mode contact.

Une fois la surface imagée dans l'air, la pointe se retire dans sa position de pré-engagement (un retrait simple). L'EDI est ajoutée sur le substrat et la pointe afin d'éviter la présence de bulle d'air sur le levier. La mise au point du microscope est faite sur le levier afin de compenser le changement d'indice optique du milieu. Des scans de 1 μm , 20 μm et 90 μm sont produits avec une vitesse de 0.4 Hz, 256 lignes, un gain proportionnel de 8, un gain intégral de 1.5 et un angle de scan de 0°. Pour chaque condition testée (taille de l'image et substrat), au minimum deux demis images représentant deux zones différentes du matériau sont analysées. Dans l'eau, la fréquence d'excitation du levier est proche de 16 kHz et l'amplitude de l'ordre de 200-300 mV.

Les données statistiques définissant le relief des surfaces sont calculées via le logiciel *NanoScope Analysis* de Bruker après un aplanissement de l'image et le retrait de la zone d'analyse des éléments non représentatifs de la surface (accros, poussières...).

^g Le levier est le support sur lequel est attachée la pointe.

2.3 Propriétés mécaniques

2.3.1 Propriétés mécaniques, signification et caractérisation

Les propriétés mécaniques permettent de prédire et quantifier la réponse d'un objet soumis à des contraintes (forces extérieures, traction, charges, torsion, pression, etc.). A sollicitation équivalente, cette réponse va dépendre du matériau et de son comportement. Ainsi des substrats rigides ou fragiles se déforment peu sous sollicitation mécanique et cassent brutalement, alors que des matériaux ductiles ou caoutchouteux se déforment grandement avant de rompre. Les lois de comportement qui décrivent les déformations locales induites par une force, sont difficiles à établir à l'échelle de l'organisation de la matière. Ainsi elles sont généralement déterminées à partir d'expériences macroscopiques dans lesquelles un objet normalisé est soumis à des sollicitations spécifiques. La normalisation de ces essais permet d'assurer la cohérence entre les observations macroscopiques du système global et la description locale du comportement de la matière¹⁴⁵. Par exemple, le test commun de traction simple, veillant à déformer une éprouvette en appliquant une force de traction uni-axiale, met en évidence trois comportements de la matière (Figure 2. 8.a) : un comportement élastique (déformation réversible), un comportement plastique (déformation irréversible) et un endommagement (marqué par l'apparition de microfissures ou cavités pouvant mener à la rupture).

En bioadhésion, les forces provenant de l'interaction entre les microorganismes et le matériau sont suffisamment faibles pour considérer que les déformations induites sont principalement élastiques. Pour une faible déformation, les matériaux présentent en général un comportement élastique linéaire défini par différents modules : le module d'Young (E), le coefficient de Poisson (η), le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B) et le module de Lamé (λ). Si le matériau est isotrope, seuls deux de ces modules sont indépendants, celui d'Young et le coefficient de Poisson. Les autres modules s'expriment alors en fonction de ces deux derniers. Ainsi en pratique, ils sont souvent les seuls à faire l'objet d'étude. Ils sont tous deux définis sous sollicitation uni-axiale :

- Le **module d'Young** correspondant au rapport entre la contrainte et la déformation, est directement lié à la capacité du matériau à se déformer le long de l'axe de sollicitation (Figure 2. 8.b). Ainsi un matériau rigide présente un module d'Young élevé (supérieur à 2 GPa) alors qu'un matériau ductile comme certains tissus biologiques tend à avoir un module élastique plus faible (0.5 kPa pour le tissu cérébral¹⁴⁶ ou 10 kPa pour les muscles¹⁴⁷).
- Le **coefficient de Poisson**, nombre sans dimension souvent compris entre 0 et 1, est égale au rapport de la contraction perpendiculaire à la direction de traction sur l'allongement dans l'axe de la traction (Figure 2. 8.b)¹⁴⁸. A l'exception des élastomères ($\eta \approx 0.5$), les matériaux isotropes continus ont un coefficient de Poisson compris entre 0.25 et 0.35. Les matériaux plus complexes tels que les textiles, les granulaires ou les poreux peuvent présenter des coefficients plus élevés. Par exemple, les muscles gonflent fortement quand ils sont contractés ($\eta \approx 1$).

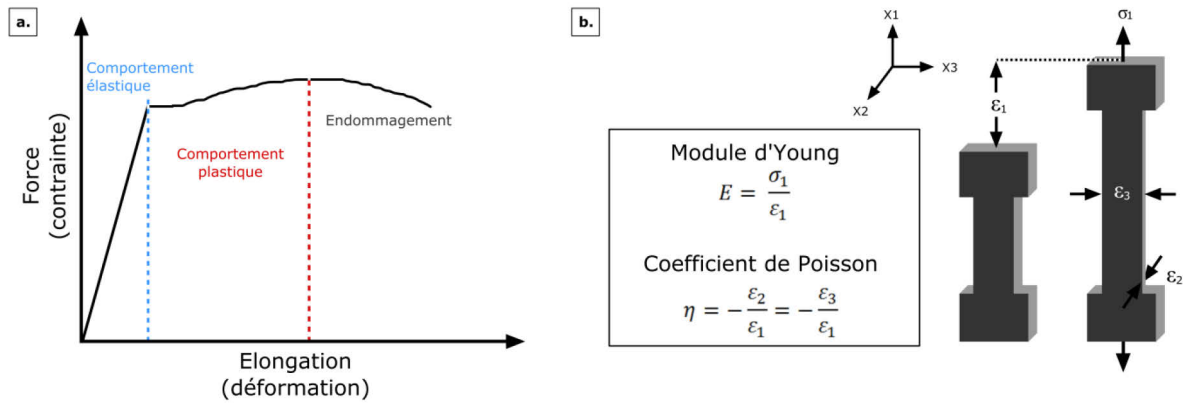


Figure 2. 8 Les comportements mécaniques rencontrés en essai de traction et visualisés sur une courbe force/contrainte versus elongation/déformation (a). Comportement élastique linéaire : définition du module d'Young (E) et du coefficient de Poisson (η) en fonction de la contrainte appliquée (σ_1), des déformations selon l'axe de traction (ϵ_1) et selon les autres axes (ϵ_2 et ϵ_3) (b).

Etant donné la microstructure particulière des **polymères** (ensemble de longues molécules), leur comportement mécanique est plus complexe et dépend grandement de la température et de la vitesse de sollicitation. Ainsi un même polymère peut présenter un comportement viscoélastique autour de sa température de transition vitreuse, fragile à plus basse température ou ductile à plus haute température. Au même titre, il apparaîtra rigide si la vitesse des sollicitations est élevée et ductile si elle est faible. Les modules d'élasticité de tels substrats doivent donc être caractérisés dans des conditions proches de leurs usages aussi bien en termes de chaleur que de vitesse.

Dans le cadre de l'adhésion biologique, l'étude des propriétés mécaniques se limite généralement à la caractérisation du comportement élastique du substrat dans l'air, même si des matériaux présentent des comportements viscoélastiques dans les conditions de leurs applications. La viscoélasticité reste encore difficile à caractériser en milieu aqueux. A titre d'exemple, l'étude des propriétés élastiques par AFM liquide commence à se normaliser alors que celle des propriétés viscoélastiques reste encore largement débattue au sein de la communauté développant les modèles théoriques^{149,150}.

Dans le cadre de ce projet, nous considérons uniquement l'élasticité de nos substrats en nous plaçant en liquide dans des conditions de température proches de celles rencontrées au cours de leur usage. Les mesures de propriétés élastiques de nos matériaux sont réalisées par AFM en liquide.

2.3.2 Mesure mécanique et AFM

2.3.2.1 Imager (mode intermittent)

En plus de rendre compte de la topographie en limitant le contact avec la surface, le mode intermittent de l'AFM permet aussi de visualiser des différences d'interaction spécifiques entre la pointe et l'échantillon. L'oscillation du levier à une amplitude fixe est modifiée et légèrement déphasée dans le temps, lorsque la pointe rencontre une région dont les propriétés sont contrastées en termes de comportement mécanique (dureté, élasticité, viscoélasticité...), de répulsion électrostatique, etc. (Figure 2. 9). Bien que non-quantitatif, le suivi de la variation de la phase en fonction de la position du levier permet alors de révéler la distribution de ces hétérogénéités. Cette comparaison

n'est possible qu'au sein d'images provenant d'un même protocole de mesure (pointe, force d'appuie, amplitude de consigne, matériau...).

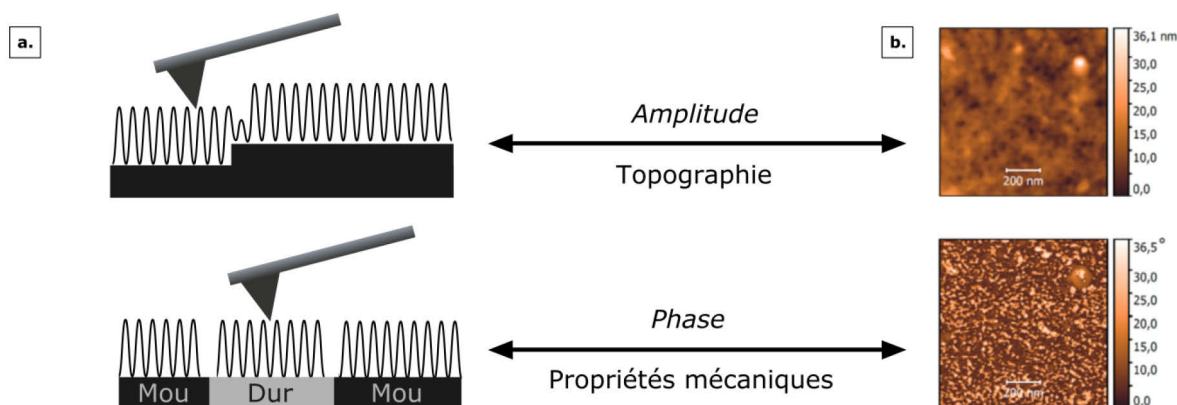


Figure 2. 9 Mode intermittent, visualisation des variations d'amplitudes et de phases. Schéma représentant l'évolution de l'oscillation du levier quand il rencontre des reliefs (haut) ou une surface plane avec différentes propriétés mécaniques (bas) (a), image de l'amplitude (haut) et de la phase (bas) d'un scan de PEDOT:PSS réticulé présentant des domaines avec différentes propriétés mécaniques (b).

2.3.2.2 Quantifier

Utilisé comme un nanoindenteur, l'AFM permet de quantifier localement les propriétés élastiques d'un substrat dans divers milieux. Dans le cadre de ces mesures de force, la déflexion du levier est enregistrée alors qu'il est approché de l'échantillon par un piézoélectrique selon un simple mouvement vertical. Tant que la pointe n'entre pas en contact avec le matériau, le levier n'est pas défléchi, aucune force n'est appliquée sur l'échantillon. Dès qu'ils sont en contact, la course du levier continue, sa déflexion et la force appliquée augmentent entraînant la déformation locale du matériau (Figure 2. 10.a). Nous obtenons alors la déflexion du levier (Z_c) en fonction de la position verticale du piézoélectrique (Z_p). Il faut déduire de ces données, la force appliquée par la pointe (F) en fonction de la distance entre l'échantillon et la pointe (d). D'après la loi de Hooke^h, la force est égale à la déflexion multipliée par la constante de raideur du levier (k_c). Et la distance correspond à la position du piézoélectrique moins la déflexion¹⁵¹ :

$$F = -k_c \cdot Z_c \quad \text{et} \quad d = Z_p - Z_c$$

A partir de cette courbe force-distance, la déformation du matériau ou la profondeur d'indentation (δ) doit être calculée afin d'accéder aux propriétés élastiques du substrat (Figure 2. 10.b). Pour ce faire, il faut déterminer **le point de contact**, hauteur à laquelle la pointe touche tout juste le substrat. Au-delà de ce point, la distance $Z_p - Z_c$ correspond à la profondeur d'indentation. Dans le cas de matériau déformable, ce point marqué par une inflexion de la courbe force-distance, peut être difficile à définir.

^h La loi de Hooke décrit le comportement linéaire élastique d'un matériau. En pratique, elle peut s'appliquer si les déplacements et les déformations sont faibles¹⁴⁸.

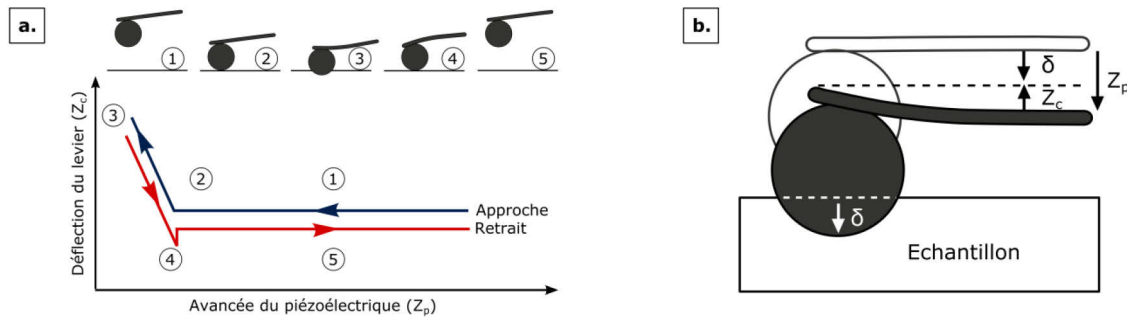


Figure 2. 10 Spectroscopie de force par AFM. Alors que la pointe est mise en contact avec la surface par un mouvement vertical, la déflexion du levier (Z_c) est mesurée en fonction de la position du piézoélectrique (Z_p) (a). Mesure de l'indentation du substrat en fonction de la déflexion du levier et de la position du piézoélectrique (b).

Après avoir mesuré la déflexion en fonction de la position du piézoélectrique, calculé la courbe force-distance qui en découle et déterminé le point de contact, l'analyse de la force en fonction de l'indentation permet de remonter aux **propriétés élastiques** du matériau et de calculer son module d'Young. En effet, la force appliquée dépend des modules élastiques du substrat, de sa déformabilité et de l'aire de contact entre la pointe et le matériau. Plusieurs théories décrivent ces dépendances pour des matériaux au comportement élastique linéaire isotrope¹⁵¹. Négligeant les forces d'adhésion entre la pointe et le substrat, le modèle d'Hertz reste le plus couramment utilisé. Initialement établi pour un contact superficiel entre une sphère et une surface plane, il connaît aujourd'hui plusieurs extensions prenant en compte la géométrie de l'indenteur¹⁵² (Tableau 2. 2).

Ainsi, il est possible d'effectuer de la spectroscopie de force ou autrement dit, de cartographier les propriétés mécaniques d'un substrat en descendant/remontant verticalement le levier dans les diverses zones de la surface et en analysant les courbes force-distance en chaque point de l'image.

La difficulté majeure de la spectroscopie de force consiste à déterminer les valeurs « vraies », absolues, des modules. En effet, l'exploitation de ces courbes force-distance permet de quantifier les propriétés élastiques du substrat à condition de connaître la taille de l'aire de contact, de **calibrer** la sensibilité de la photodiode et d'utiliser un levier adéquat. Etant donné que la déflexion est mesurée par l'intermédiaire d'un faisceau laser réfléchi sur le dos du levier et détecté par un quadrant de photodiodes, il faut effectuer son étalonnage pour s'assurer que la déformation du levier est bien proportionnelle aux mouvements du laser. De plus, le choix du levier et son calibrage sont cruciaux. Par exemple, un levier très raide ne peut pas permettre de caractériser des échantillons ductiles : il déformerait le substrat sans même être défléchi. À l'inverse, si le levier présente une constante de raideur plus faible que celle de l'échantillon, la pointe se déforme et seules les propriétés élastiques du levier sont caractérisées. Finalement, il faut connaître la raideur réelle du levier afin de déterminer la force exercée sur le substrat.

Cette technique puissante et polyvalente nécessite en pratique de grandes précautions pour quantifier et comparer les modules d'Young de divers échantillons.

Géométrie de la pointe	Rayon du cercle de contact (a)	Force VS Indentation (F VS δ)
Pointe sphérique	$\delta = \frac{a}{2} \cdot \ln \left(\frac{R+a}{R-a} \right)$ R : rayon de la sphère	$F = \frac{E}{1-\eta^2} \left[\frac{a^2 + a^2}{2} \ln \left(\frac{R+a}{R-a} \right) - aR \right]$
Pointe parabolique	$a = \sqrt{R_c \cdot \delta}$ R _c : rayon de courbure de la pointe	$F = \frac{4\sqrt{R_c}}{3} \frac{E}{1-\eta^2} \delta^{3/2}$
Pointe conique	$a = \frac{2 \tan \alpha}{\pi} \delta$ α : la moitié de l'angle d'ouverture	$F = \frac{E}{1-\eta^2} \frac{2 \tan \alpha}{\pi} \delta^2$
Pointe pyramidale à 4 côtés	$a = \frac{\tan \alpha}{\sqrt{2}} \delta$ α : l'angle de face	$F = \frac{E}{1-\eta^2} \frac{\tan \alpha}{\sqrt{2}} \delta^2$

Tableau 2. 2 Formules permettant de calculer les modules d'Young (E) à partir des courbes force-distance : déclinaisons du modèle d'Hertz en fonction de la géométrie de la pointe¹⁵³.

2.3.2.3 Protocoles et précautions pratiques

Dans le cadre de ce projet, nous voulons comparer les modules d'Young en liquide de différents hydrogels présentant des élasticités variées (de quelques centaines de kPa à des dizaines de MPa). Idéalement pour assurer une comparaison rigoureuse, il faut imager chaque échantillon avec le même levier afin de compenser en partie les incertitudes géométriques et d'étalonnage. Etant donné l'étendue des modules d'Young attendus, il est difficile de trouver un levier permettant de couvrir toute la gamme d'élasticité sans compromettre la qualité des mesures (indentation minimale et sensibilité).

2.3.2.3.1 Acquisition des mesures

Les mesures sont réalisées sur un microscope JPK Nanowizard III Biomat, couplé à un microscope optique Zeiss Observer Z1.

Trois types de leviers sont utilisés :

- Un levier Bruker MPP-21110 à pointe pyramidale symétrique, la constante de raideur donnée par le fournisseur est 3 N/m.
- Un levier Bruker Tap525A, dont la pointe originelle est retirée à l'aide d'une sonde ionique focalisée puis remplacée par une bille en polystyrène (PS) de 5 μm de rayon de courbure (valeur mesurée au microscope optique grossissement 40). Sa constante de raideur mesurée dans l'air sur un Bioscope Resolve est de 94.85 N/m.
- Un levier Bruker MLCT-E sans pointe auquel est collée une bille en PS de 2.5 μm de rayon de courbure (mesure donnée par le fournisseur). Il présente une constante de raideur nominale de 0.1 N/m.

Les billes sont fixées avec la colle à deux composants UHU Plus Endfest.

Pour chaque polymère, entre 3 et 8 cartes composées de 256 courbes de force sont acquises via le mode *Quantitative Imaging* (QI) sur des surfaces de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ou $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. La vitesse d'approche est de $10 \mu\text{m/s}$ et la taille de la rampe (*ramp size*) qui détermine la distance totale parcourue par le piézoélectrique est fixée à $1 \mu\text{m} \times 1000$ ou 2000 points. La valeur consigne de la force est ajustée en fonction des matériaux et de la raideur de la pointe afin d'avoir au minimum 50 nm d'indentation et idéalement quelques centaines de nanomètres.

Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante dans de l'eau filtrée Milli-Q. Les substrats de 10 à $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur (une fois hydratés) sont conditionnés en milieu liquide une dizaine de minutes avant chaque mesure.

2.3.2.3.2 Etalonnage

D'après la littérature, les sources d'erreur majeures intervenant dans la détermination des modules d'Young proviennent des techniques de mesures de la constante de raideur du levier et de la sensibilité de déformation (*deflection sensitivity*). Ce facteur de proportionnalité définissant le lien entre la déflexion et les mouvements du laser permet de convertir le signal reçu par la photodiode (en volt) en déformation du levier. Habituellement, la calibration s'établit en deux étapes. La première consiste à déterminer la sensibilité de déformation, qui est l'inverse de la pente d'une courbe de force réalisée sur une surface indéformable comme le verre. La seconde déduit la constante de raideur à partir de cette valeur de sensibilité, en effectuant une mesure de bruit thermiqueⁱ. D'après l'action COST TD1002, un programme européen de métrologie réunissant une dizaine de laboratoires travaillant dans le domaine de l'AFM appliqué aux sciences du vivant, la reproductibilité des mesures réalisées dans les différents laboratoires du consortium laissent à penser que cet étalonnage n'est pas idéal pour déterminer les valeurs absolues de module d'Young. Il est préférable de mesurer indépendamment la constante de raideur par vibromètre laser¹⁵⁴. Ensuite, le bruit thermique est effectué en liquide et la sensibilité de déformation mesurée ($d_{\text{mesuré}}$) est ajustée et remplacée par la formule présentée ci-dessous, de manière à ce que la valeur de la constante de raideur mesurée par bruit thermique ($k_{\text{Bruit Th.}}$) coïncide avec celle trouvée par vibromètre laser ($k_{\text{Réel}}$) :

$$d^* = d_{\text{mesuré}} \sqrt{\frac{k_{\text{Bruit Th.}}}{k_{\text{Réel}}}}$$

N'ayant pas la possibilité de calibrer tous nos leviers séparément, nous sommes obligés de suivre la première méthode de calibration consistant à faire une mesure de force sur le verre et une mesure de bruit thermique. Nous sommes conscients que les valeurs de modules d'Young déterminés par cette étude ne sont pas des valeurs absolues. Cependant, ce calibrage est suffisant pour comparer nos différents échantillons entre eux. Afin de limiter les sources d'erreurs induites par le calibrage, tous les échantillons

ⁱ Dans la méthode du bruit thermique, les fluctuations dans le milieu du levier sont enregistrées en fonction du temps. En effet, un système en équilibre présente une énergie intrinsèque qui dépend de la température. Ainsi il n'est pas au repos mais oscille perpétuellement autour de son équilibre. La considération des diverses sources d'énergies du levier (intrinsèque, mécanique et potentielle) permet d'établir une relation entre ses propriétés mécaniques et le relevé de ses fluctuations thermiques^{154,277}.

sont imagés dans les mêmes conditions (pointes, solutions, température). De plus, lorsque des mesures doivent être effectuées sur plusieurs jours, nous mettons en place une procédure de correction de la sensibilité de déformation. La constante de raideur mesurée lors du premier calibrage est prise pour référence ($k_{Réel}$). Ainsi les jours suivants, nous réalisons plusieurs mesures de bruit thermique et cette valeur de référence est utilisée pour ajuster la sensibilité de déformation en utilisant la formule ci-dessus.

2.3.2.3.3 Analyse des données

L'analyse est réalisée sur le logiciel pyAF, développé par nos collaborateurs de l'Institut de Biologie de Lille. Dans le cas des pointes sphériques, les courbes expérimentales respectent les modèles d'Hertz établis pour une pointe sphérique ou parabolique. Contre toute attente, les mesures réalisées avec la pointe pyramidale ne coïncident pas avec le modèle pyramidal mais plutôt avec celui d'Hertz pour un paraboloïde. Pour ajuster le paramètre géométrique du modèle (rayon de courbure efficace de la pointe, ici de 90 nm) nous utilisons un gel de référence en polyacrylamide^j caractérisé préalablement avec une pointe sphérique calibrée. Des courbes de force-distance sont réalisées dans les mêmes conditions environnementales sur le gel, avec une pointe sphérique (Bruker MLCT-E) et une des pointes servant à faire les études de nos propres surfaces (Bruker MPP-21110). Le paramètre géométrique est ensuite ajusté phénoménologiquement de manière à ce que les valeurs de module d'Young mesurées avec les différentes pointes coïncident.

Les valeurs mesurées des modules d'Young peuvent varier en fonction de la profondeur d'indentation et donc de la portion de courbe analysée¹⁵³. En effet les modèles utilisés peinent à décrire les propriétés mécaniques à très faible indentation. Ainsi en plus de faire une analyse sur la courbe totale en laissant le module de Young et le point de contact comme paramètres libres, nous étudions les courbes sur une portion définie par un niveau d'indentation de 50 nm dans le cas de la pointe pyramidale. Cette limite est définie par l'indentation maximale des surfaces les plus rigides afin de minimiser le biais induit par les variabilités de E avec la profondeur des déformations.

De l'analyse de chaque carte est tirée une valeur moyenne et une erreur (écart-type, *standard deviation*). Ensuite, les données pour chaque gel sont compilées pour déterminer le module de Young et son erreur correspond à l'écart-type de la moyenne (*standard error of the mean*).

2.4 Systèmes d'activation à trois électrodes

Ce projet a pour but de fabriquer et étudier un substrat dont les propriétés physico-chimiques évoluent en fonction de l'application d'une tension électrique. Il faut alors évaluer l'impact de l'activation électrique sur les propriétés clés du substrat et sur sa capacité à limiter l'adhésion des microorganismes. En plus d'adapter les techniques de caractérisation en liquide présentées ci-dessus, une plateforme biologique activable a été développée afin de mesurer l'impact de ces variations électriques sur l'adhésion bactérienne.

^j Le gel en polyacrylamide utilisé comme échantillon étalon (Gel 91_1) a été préparé par Vasilica Stirbat, de l'Institut Jacques Monod. La valeur du module de Young, 100 kPa, a été mesurée avec un levier calibré orné d'une bille en silice de 3.3 μm de rayon de courbure. Sur ce gel toutes les mesures sont réalisées dans un tampon phosphate salin avec de l'azoture de sodium à 32°C.

2.4.1 Adaptation des méthodes de caractérisation

2.4.1.1 Trois électrodes ?

Pour modifier le potentiel d'une surface en appliquant une tension électrique, il faut à minima deux électrodes : la contre électrode et celle de travail, autrement dit la surface étudiée. Cependant, ce genre de système à deux électrodes ne permet pas de contrôler ni mesurer le potentiel réel de l'interface analysée. A l'image des pratiques rencontrées en électrochimie, une électrode de référence est ajoutée pour pallier ce problème. Dans un système à trois électrodes, le potentiel est mesuré entre la référence et celle de travail, alors que le courant circulant entre celle de travail et la contre est ajusté pour maintenir le potentiel à la consigne donnée.

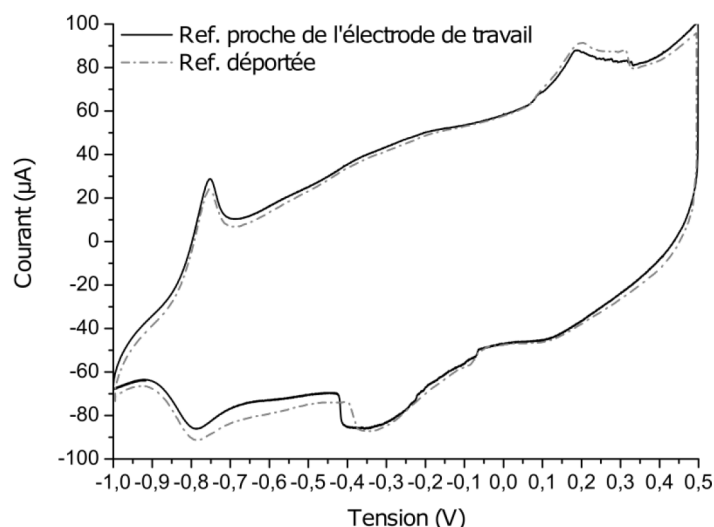


Figure 2. 11 Voltampérogrammes cycliques^k d'un film de PEDOT:PSS étudié à 100 mV/s dans une solution saline (NaCl 1M) avec la même électrode de référence positionnée à quelques millimètres de la surface (trait plein) ou à plusieurs centimètres (traits pointillés).

L'électrode de référence présente la particularité d'avoir un potentiel connu et quasiment constant par rapport aux autres. Les références les plus courantes sont l'électrode standard à hydrogène (ESH), l'électrode au calomel saturé en KCl (ESC) et l'électrode argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl)¹⁵⁵. Cette dernière composée d'argent solide recouvert de chlorure d'argent en contact avec des anions chlorure a été utilisée pour toutes nos études car elle peut être facilement miniaturisée et intégrée dans notre système présentant un électrolyte avec des ions chlorures (NaCl aqueux).

D'un point de vue organisation de la cellule électrochimique, il est généralement conseillé de positionner l'électrode de référence au plus proche de l'électrode de travail afin de limiter l'impact de la résistance de l'électrolyte sur les mesures. Dans le cas d'électrolytes peu résistifs tels que des solutions aqueuses fortement concentrées en ions, cette distance présente peu d'influence sur les mesures (Figure 2. 11).

^k La voltampérométrie cyclique consiste à mesurer le courant traversant la cellule électrochimique pendant que la tension monte et descend linéairement entre une tension minimale et maximale. Elle permet entre autres, d'étudier les réactions d'oxydoréduction. Cette technique sera plus amplement discutée dans le chapitre 4 section 4.1.2.2.

Pour les études électrochimiques, la contre électrode doit idéalement présenter une surface supérieure à celle de l'électrode de travail afin de s'assurer que le courant mesuré est déterminé par le taux de réactions d'oxydoréduction à la surface de l'électrode de travail. Pour ce projet, les contres électrodes sont composées de platine, soit sous forme de fil, soit sous forme de film de 100 nm déposé par évaporation sur du verre préalablement couvert d'une couche d'accroche en titane ou en chrome (5 nm).

Pour l'étude du PEDOT:PSS, l'électrode de travail se compose d'un film polymère déposé sur une lame de microscope en verre (Thermo Scientific) recouverte préalablement par évaporation de 3 à 5 nm de titane ou de chrome et de 50 à 100 nm d'or.

Ainsi toutes les expériences réalisées sous activation comportent, à minima, une surface de PEDOT:PSS comme électrode de travail, une électrode de référence Ag/AgCl et une contre en platine. Les électrolytes utilisés sont des solutions aqueuses de NaCl (1M) ou de l'eau de mer artificielle. Le contrôle des tensions électriques est réalisé par un potentiostat CHI 600 Series Electrochemical Workstation dans le cas des caractérisations des paramètres de la surface.

2.4.1.2 Bulle captive et activation

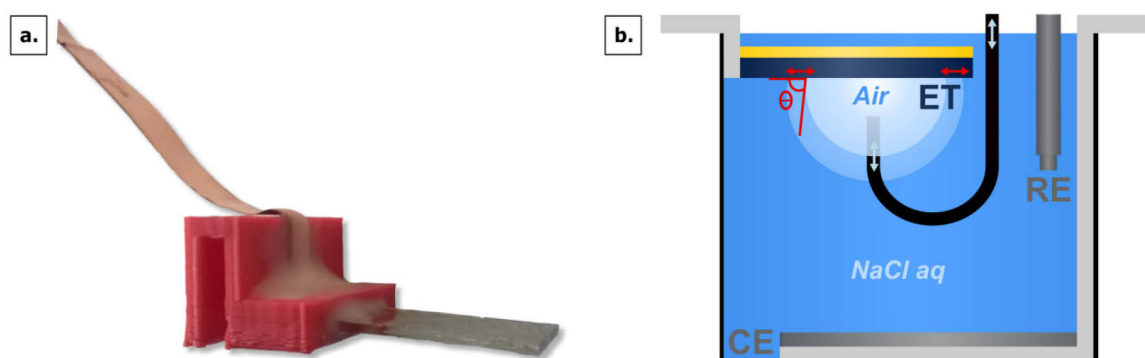


Figure 2. 12 Cellule de bulle captive permettant de mesurer les angles de contact de la surface en fonction de la tension électrique : photo du porte-échantillon (a), schéma du montage (b). ET représente l'électrode de travail, RE la référence et CE la contre.

L'évolution de la mouillabilité en fonction de la tension électrique est conduite par la méthode de la bulle captive. Le montage expérimental initial composé d'une seringue en forme de J, une cuve et deux supports plastiques maintenant l'échantillon avec la face parallèle au fond du récipient, est adapté pour permettre d'activer la surface à des potentiels contrôlés (Figure 2. 12.b).

Un porte échantillon est fabriqué par impression 3D afin de connecter l'électrode de travail tout en gardant une surface horizontale et des connectiques isolées de l'électrolyte (Figure 2. 12.a). La contre électrode est composée d'une lame de verre couverte par du platine. Ces deux électrodes présentent une surface de 2 à 3 cm². Afin de limiter les risques d'oxydation et de pollution de la solution, les connectiques en scotch de cuivre permettant de relier le système de mesure aux électrodes sont isolées de la solution par de la colle époxy (Scotch-Weld- DP 460 – 3M). Finalement une électrode de référence commerciale (Ag/AgCl de chez ALS) est placée dans le bain.

Lors du suivi de la mouillabilité en fonction de la tension électrique, la surface polymère est maintenue à une tension continue pendant 600 s (durée nécessaire pour réaliser tous nos relevés). Les angles d'avancée et de reculée sont mesurés à trois endroits de la surface, 120 s après le début de l'application de cette tension. Nous attendons 120 s avant de commencer les mesures afin de s'assurer que tout le film a eu le temps de réagir. Ces mesures sont réalisées tous les 0.1 V entre -1 V et 0.6 V. En début et fin d'expérience sont systématiquement réalisés des voltampérogrammes cycliques à 100 mV/s afin de s'assurer que le polymère reste électro-actif¹.

2.4.1.3 AFM et activation



Figure 2. 13 Expérience d'AFM liquide sous activation permettant de mesurer l'évolution de la topographie et de l'épaisseur du film polymère en fonction de la tension électrique : schéma de fonctionnement (a), photo du dispositif (b) ET représente l'électrode de travail, RE la référence et CE la contre.

L'impact de la tension sur le volume et la topographie de films polymères est analysé en combinant l'AFM en milieu liquide avec un système à trois électrodes (Figure 2. 13). Une électrode de référence (Ag/AgCl de chez ALS) et une contre électrode commerciale composée d'un fil de platine (500 μm) sont mises en contact avec la solution dans laquelle les mesures AFM sont effectuées. Alors que pour des mesures classiques, l'électrolyte est directement posé sur l'échantillon, dans le cas de mesures sous activation, nous ajoutons un puits de faible épaisseur de PDMS (Figure 2. 13.a) pour contenir le liquide et s'assurer une hauteur suffisante pour baigner les électrodes sans risquer de court-circuit avec l'électrode de travail. De même que pour les études de mouillabilité, la connexion de l'électrode de travail est réalisée par l'intermédiaire d'un scotch de cuivre isolé de la solution.

Afin de mesurer l'épaisseur du film, on coupe à l'aide d'un scalpel entouré d'une lingette salle blanche, une tranchée dans le polymère jusqu'à ce que le verre sur lequel il est déposé, soit apparent. La marche mesurée entre la ligne de base définie par le verre et la partie supérieure du film permet d'évaluer l'épaisseur locale du substrat. Une zone de la surface est sélectionnée et divers cycles de mesures sous activation sont menés :

¹ La voltampérométrie cyclique consiste à mesurer le courant traversant la cellule électrochimique pendant que la tension monte et descend linéairement entre une tension minimale et maximale. Elle permet entre autres, d'étudier les réactions d'oxydoréduction. Cette technique sera plus amplement discutée dans le chapitre 4 section 4.1.2.2.

- Une tension est appliquée à la surface. Une minute après le commencement, la surface est scannée. A la fin d'un ou deux balayages, la tension est coupée et la surface est scannée à nouveau une à deux fois. Cette expérience est réalisée pour différentes tensions entre -1 V et 0.2 V.
- La surface est caractérisée sans tension sur une fenêtre de mesures balayée de haut en bas. Une fois que la pointe arrive en bas de l'image, la tension est appliquée et l'image est scannée à nouveau mais de bas en haut. Ce cycle est répété pour chaque tension entre -1 V et 0.2 V.
- La tension est appliquée alors que la pointe est au milieu du scan.

Comme pour les mesures de mouillabilité, des voltampérogrammes cycliques à 100 mV/s sont systématiquement réalisés en début et fin d'expérience. Ces études sont effectuées sur l'AFM Dimension 3100 ou le Dimension Icon (Bruker).

2.4.2 Réalisation d'une plateforme biologique activable

Nous avons besoin de mesurer l'impact de l'activation électrique sur l'accroche des microorganismes. Ainsi il faut réaliser des tests d'adhésion biologique tout en changeant le potentiel de la surface étudiée.

2.4.2.1 Tests d'adhésion, cahier des charges

Habituellement, l'adhésion bactérienne est mesurée par fluorescence dans des microplaques de polystyrène (PS) 96 puits à fond plat. Un milieu bactérien est mis en contact avec les surfaces pendant plusieurs heures. Le taux d'adhésion est ensuite analysé en fixant, après rinçage des plaques, un marqueur fluorescent à l'ADN des bactéries qui ont adhéré à la surface^m. Pour comparer des échantillons de nature différente ou subissant divers cycles d'activation, il faut au minimum 5 puits par condition testée. Quatre puits sontensemencés avec des bactéries et un puits témoin est rempli uniquement avec le milieu. La mesure de fluorescence de chaque puits est effectuée automatiquement par un lecteur de plaque. Afin de tester l'impact de l'actionnement électrique sur l'adhésion, il faut être en mesure de suivre ce protocole usuel tout en pouvant activer chaque puits. Il s'agit donc de fabriquer une plaque avec des puits présentant la même géométrie que les dispositifs commerciaux et accueillant chacun un système à trois électrodes. Une telle plateforme est commercialisée par DropSens. Cependant, leur produit ne permet pas d'activer plus de huit puits simultanément et il oblige une fabrication des échantillons *in situ* pour assurer la connexion à l'électrode de travail, ce qui est incompatible avec nos procédés impliquant des montées en température (140 °C). Il s'agit donc d'adapter ce concept de manière à ce que les substrats soient fabriqués indépendamment de la plateforme et que plus de 10 puits soient activables afin de tester au moins deux conditions en même temps. Le Tableau 2.3 récapitule les contraintes que doit respecter cette plateforme biologique activable.

^m Le protocole de test d'adhésion bactérienne est détaillé dans le chapitre 5 section 5.1.2.

Nature des contraintes	Description
Fonction	- Chaque puits doit comporter une surface d'étude connectable, une contre électrode et une référence. - La plaque doit comporter au minimum 5 puits par condition, idéalement 8. - Elle doit être compatible avec le lecteur de fluorescence TECAN Infinite M200 Pro. - Elle doit être adaptable au multi potentiostat 8 voies DropSens μStat8000 permettant de tester plusieurs cycles d'activation en même temps.
Géométrie	- La disposition des puits doit être régulière (période de 9 mm). - Le diamètre de la surface d'étude doit être de 3 à 6 mm. - Les puits doivent présenter une capacité de 100-200 μL minimum. - La hauteur totale de la plateforme ne doit pas dépasser 23 mm afin d'être compatible avec le lecteur de plaque.
Matériau	- Tous les matériaux utilisés doivent être non-toxiques (éviter la colle époxy, voir chapitre 5 section 5.2.4.1). - Ils doivent pouvoir se stériliser : résistants à l'éthanol ou à un cycle de 1 h sous lampe UV. - Ils ne doivent pas être ni fluorescent ni capable d'absorber les marqueurs fluorescents. - Ils doivent présenter peu d'affinité avec les bactéries pour limiter le bruit sur les mesures.

Tableau 2. 3 Récapitulatif du cahier des charges à remplir pour fabriquer un dispositif capable d'étudier l'adhésion bactérienne en fonction de différents cycles d'activation électrique.

2.4.2.2 Principe de la plateforme

La plateforme activable est conçue de manière à ce que 5 conditions d'activation soient testées en même temps. Ainsi chacune des 5 colonnes représente une condition et comporte 7 puits connectés subissant les mêmes cycles d'activation. La plateforme se compose de quatre parties maintenues entre elles par de la colle et présentées ici, de bas en haut (Figure 2. 14) :

Le fond de plaque comporte 5 réseaux d'électrode en or indépendants et recouverts par des films polymères constituant les surfaces d'étude.

L'intercalaire en PDMS augmente le volume des puits et permet de limiter les courts-circuits entre les électrodes de travail et les autres.

La couche intermédiaire, support des contre électrodes et des références, est trouée pour laisser l'accès au fond de plaque.

Les murs des puits sont composés de plaques de PDMS de 9 mm d'épaisseur, poinçonnées manuellement ou de plaques PS 96 puits commerciales dont le fond a été percé.

Les trois réseaux d'électrodes (contre, référence, travail) de chaque colonne sont connectés au potentiostat par l'intermédiaire de scotchs de cuivre isolé des solutions de culture avec de la colle.

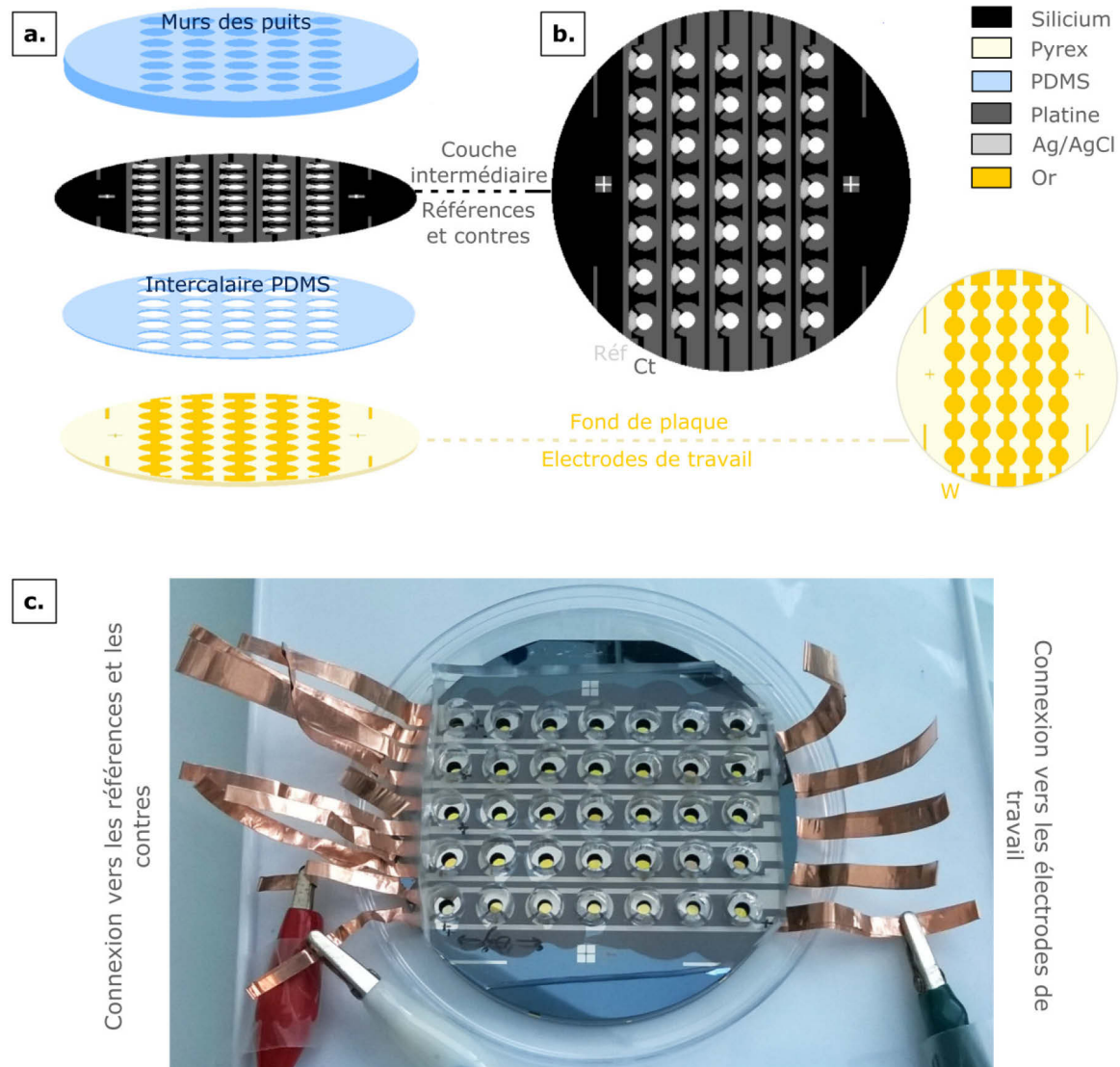


Figure 2. 14 Plateforme de test biologique : schéma des différents composants de la plateforme (a), vue de dessus de la plaque de fond (support des électrodes de travail) et de la couche intermédiaire (support des électrodes de référence et des contres) (b), photo de la plateforme (c). Les annotations Réf, Ct et W représentent une rangée de 7 électrodes de référence, de contres et d'électrodes de travail, respectivement.

La conception et la fabrication de ces plateformes ont entièrement été réalisées à l'IEMN.

2.4.2.3 Fabrication

La fabrication du fond de plaque et de la couche intermédiaire nécessite de créer des réseaux d'électrodes isolés électriquement les uns des autres et présentant une géométrie définie à 10 μm près. Ainsi leurs fabrications reposent sur l'usage de procédés de gravure et de lithographie couramment utilisés en électronique.

Toutes les **électrodes** de la plateforme sont reportées sur les substrats par un procédé de photolithographie suivi d'un décapage (*lift-off*). En lithographie optique ou photolithographie, le motif est appliqué sur une surface plane par l'intermédiaire de

résines photosensibles insolées à travers un masque. Les résines négatives utilisées dans ce projet sont composées d'un polymère qui se polymérise sous l'action de la lumière. Alors que les zones masquées (non-polymérisées) se solubilisent dans le révélateur (solvant), les parties qui ont été illuminées restent fixées sur la surface. Elles servent alors de « pochoir » lors de l'évaporation métallique. Une fois que l'ensemble substrat/résine est recouvert de métal (or ou platine), il est plongé plusieurs heures dans un solvant pour retirer la résine métallisée. Suite à ce décapage seul le métal qui était en contact direct avec le substrat subsiste (Figure 2. 15).

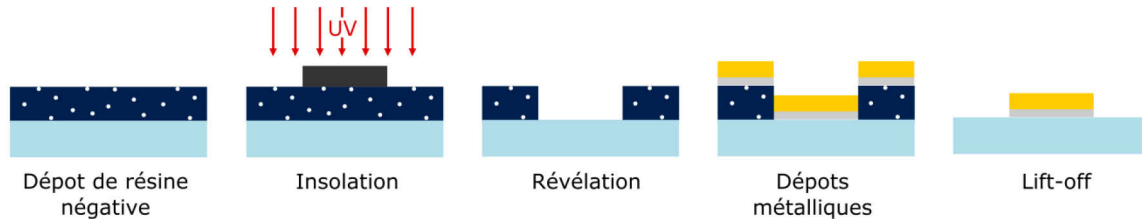


Figure 2. 15 Procédé de photolithographie et de décapage (lift-off) permettant de reporter des électrodes métalliques sur un substrat plan.

2.4.2.3.1 Plaque de fond

Les **électrodes de travail** de la plaque de fond sont reportées sur un substrat de pyrex par photolithographie et décapage de la résine. Les différentes étapes de fabrication sont reportées dans le Tableau 2. 4. Une fois le décapage terminé, l'échantillon est lavé avec de l'acétone et de l'isopropanol et il est recouvert de polymère par enduction centrifuge. Chaque réseau d'électrode est isolé de son voisin en retirant mécaniquement le polymère qui se trouve entre les colonnes.

Etapes	Paramètres
Lavage de l'échantillon	5 min dans l'acétone 5 min dans l'isopropanol 5 min sous plasma O ₂ à 500 Watts
Dépôt de résine AZN LOF 2020	Déshydratation du substrat : 5 min à 120-180 °C (sur plaque chauffante) Enduction capot ouvert : 20 s, à 2500 rpm (rotations/min) avec une accélération de 1000 rpm/s Recuit : 1 min 30 à 110 °C
Insolation	UV 365 nm : 5.5 s puissance 10 mW/cm ² (aligneur Microtec MA6/BA6). Recuit : 1 min 40 à 110 °C
Révélation	Bain rapide EDI Bain 1 min 30 AZ326 MIF Bain 3 min EDI
Déposition métallique	Gravure (nettoyage) : 1 min 30 à 150 eV Dépôt de 5 nm de chrome Dépôt de 100 nm d'or
Décapage de la résine	Bain SVC 14 ou Remover PG à 70 °C sous agitation (200 rpm) pendant plusieurs heures.

Tableau 2. 4 Paramètres de fabrication des électrodes de travail de la plaque de fond

2.4.2.3.2 Couche intermédiaire : électrode de référence et contre

Étapes	Paramètres
Dépôt de SiO₂	Nettoyage : quelques minutes dans un bain de BOE.7.1 Oxydation thermique humide dans un four tubulaire : rampe de 15 °C/min de 500 à 1100 °C, stabilisation de 10 h à 1100 °C sous flux de gaz de dioxygène (Flux 1.5 slm) et du dihydrogène (Flux 2.5 slm), purge de 3 min (changement des flux gazeux, flux de dioxygène à 2.5 slm et 0 slm pour le dihydrogène), descente de 1100 °C à 500 °C avec une rampe de 15 °C/min.
Photolithographie & décapage	Ces procédés reposent sur les mêmes étapes que celles présentées dans le tableau précédent. Seuls les paramètres qui diffèrent sont listés ci-dessous. Recuit post-enduction : 1 min à 110 °C UV 365 nm : 9 s puissance 10 mW/cm² Recuit post-insolation : 1 min à 110 °C Révélation : 30 s dans AZ326 MIF Evaporation : dépôt de 100 nm de platine.
Protection de la face avant	Nettoyage : 5 min acétone et 5 min isopropanol Enduction capot ouvert : résine AZ1518 30 s à 2500 rpm, acc. de 1000 rpm/s Recuit : 1 min à 110 °C
Photolithographie en face arrière	Enduction capot ouvert : résine AZ15NXT 30 s à 2500 rpm, acc. de 1000 rpm/s Recuit : 3 min à 110 °C UV 365 nm : 40 s puissance 10 mW/cm² Recuit : 1 min à 120 °C Révélation : Bain de AZ326 MIF (temps déterminé à l'œil), bain d'EDI (2 fois plus long que le bain précédent)
Gravure du SiO₂ & du Silicium	Gravure SiO₂ : 30 min dans un bain de BOE.7.1 Gravure DRIE Bosch : ~380 cycles de gravure à une vitesse de 0.9 µm/cycle. Un cycle se compose d'une première phase de gravure par un plasma d'hexafluorure de soufre (SF₆, Flux 450 sccm, Puissance 2500 W, temps 3 s) et d'une seconde phase de passivation par une couche mince de polymère (C₄F₈, Flux 100 sccm, Puissance 1000 W, temps 2.2 s). Fin de la découpe avec une fine pince (détachement manuel des derniers microns). Retrait des résines : bains successifs d'EKC 265 MSDS à 70 °C, d'acétone et d'isopropanol.
Electrode de référence	Peinture Ag/AgCl déposée manuellement sur quelques mm², recuit de 2 h à 60 °C pour évaporer le solvant.

Tableau 2. 5 Paramètres des étapes de fabrication de la couche intermédiaire de la plateforme biologique activable.

En plus de comporter **les contres électrodes** et celles de **référence**, la couche intermédiaire doit être percée pour laisser le fond de plaque accessible. Etant donné la géométrie des cavités, le perçage s'effectue par gravure plasma du silicium.

En premier lieu les électrodes sont déposées par photolithographie et décapage de la résine, sur un substrat de silicium préalablement recouvert de 2 μm d'oxyde de silicium (SiO_2). L'ajout de cette couche isolante d'oxyde est nécessaire pour éviter les courts-circuits entre les différentes électrodes et colonnes.

Une fois le décapage terminé, une seconde lithographie est réalisée sur la face arrière du wafer afin de définir les zones à **percer**. Une première gravure chimique est réalisée dans un bain de BOE 7.1 pour retirer le SiO_2 dans ces zones. Le silicium est ensuite troué par gravure de type DRIE (*Deep Reactive Ion Etching*) selon le procédé Bosch. Ce procédé de gravure anisotropique permet d'obtenir des structures avec de grands rapports d'aspect (creux fins et profonds).

Finalement, lorsque que le substrat ainsi préparé est propre, il est assemblé au reste de la plateforme. Le support en platine des électrodes de références est alors recouvert avec une peinture commerciale Ag/AgCl (ALS) conçue spécialement pour les mesures électrochimiques. Les paramètres clés de chaque étape sont récapitulés dans le Tableau 2. 5.

2.4.2.3.3 Assemblage

Du scotch de cuivre est collé sur la plaque de fond et la couche intermédiaire pour connecter chaque réseau d'électrode vers l'extérieur. Les connectiques sont réalisées en cuivre afin d'éviter toute soudure à l'étain qui adhère mal au platine et implique un échauffement local entraînant la création de court-circuit sur le silicium. Ensuite l'écarteur, un film poinçonné de 2 mm de haut de PDMS, est collé sur la plaque de fond. La couche intermédiaire est elle aussi collée sur ce système et les électrodes de référence peintes. Après séchage de la peinture, les murs des puits sont collés sur la plaque. Initialement, les collages entre le PDMS et les divers substrats étaient effectués par activation de la surface via un plasma ozone. Ce système de collage n'a pas permis de réaliser des dispositifs étanches car les faces comportant du polymère¹⁵⁶ ou du platine ne pouvaient pas être exposées suffisamment longtemps au plasma sans être dégradées. Ainsi chaque partie a été assemblée avec de la colle super glue à faible toxicité (Sader – colle MS Glue Méga Strong).

2.4.2.4 Tests de fonctionnalité

Afin de s'assurer que la plateforme soit fonctionnelle, nous avons vérifié quatre points importants : la qualité de l'électrode de référence, l'impact d'un puits défectueux sur le signal, la compatibilité de la plateforme avec le multi potentiostat et la fonctionnalité du système sur 15 h en eau de mer artificielle.

Pour vérifier la fonctionnalité des références Ag/AgCl peintes, intégrées à la plateforme, nous avons réalisé des voltampérogrammes cycliquesⁿ de films de PEDOT:PSS déposés sur la plaque de fond. Les relevés sont mesurés pour un puits soit par l'intermédiaire d'une électrode de référence commerciale ajoutée au système, soit avec la référence peinte sur la couche intermédiaire (Figure 2. 16.a). Etant donné que la nature de la

ⁿ La voltampérométrie cyclique consiste à mesurer le courant traversant la cellule électrochimique pendant que la tension monte et descend linéairement entre une tension minimale et maximale. Elle permet entre autres, d'étudier les réactions d'oxydoréduction. Cette technique sera plus amplement discutée dans le chapitre 4 section 4.1.2.2.

référence détermine la position du zéro volt, les phénomènes d'oxydoréduction indiqués par les pics sur les voltampérogrammes et dépendant du potentiel réel de l'électrode de travail, peuvent subir des décalages le long de l'axe des abscisses (en volt) en fonction de la référence. D'après la Figure 2. 16.a, la référence intégrée à la plateforme implique un léger décalage du signal vers les tensions négatives (décalage de 0.03 V). Bien que le potentiel de cette référence peinte ne soit pas aussi bien contrôlé et stable que celui des références habituelles, les références intégrées se différencient peu des commerciales et restent fonctionnelles sur plusieurs heures.

En plus de la qualité de la référence, il faut s'assurer qu'un puits endommagé ou défectueux n'empêche pas l'activation de ses voisins. Ainsi les électrodes d'une même colonne sont branchées en dérivation. De plus, il est possible de vérifier le nombre de puits connectés par des techniques électrochimiques comme par exemple la voltampérométrie cyclique. En relevant les voltampérogrammes pour une colonne présentant 1, 2, 3, 4 ou 5 puits remplis, il apparaît que l'amplitude au niveau des pics d'oxydoréduction est directement proportionnelle au nombre de puits activés. L'ajout d'un puits connecté augmente de 62 μA la hauteur pic à pic ($R^2=0.995$). Sachant que l'amplitude des pics est déterminée par le nombre de charges pouvant être réduite ou oxydée, elle dépend de l'aire de la surface sondée et donc du nombre de puits actifs.

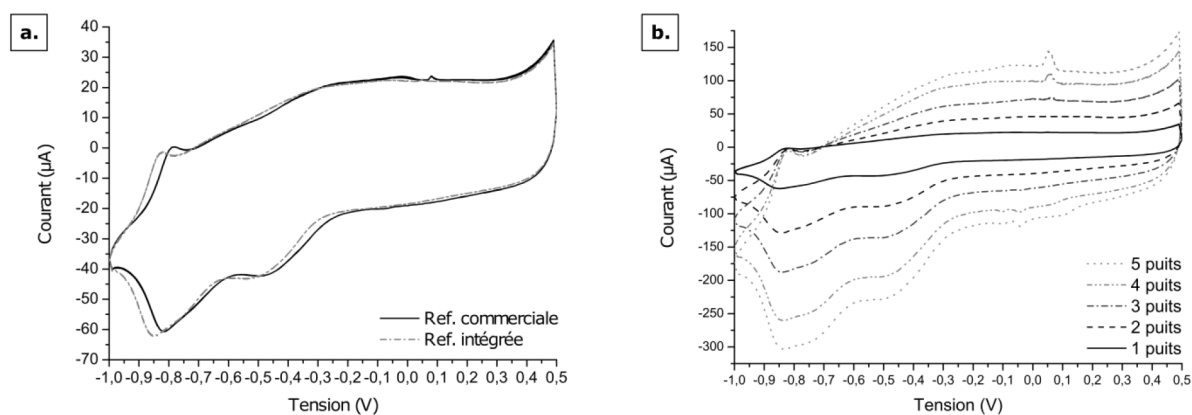


Figure 2. 16 Tests de la fonctionnalité de la plateforme. Voltampérogrammes cycliques de PEDOT:PSS mesurés à 100 mV/s avec une référence commerciale ajoutée à la plateforme (ligne continue) et avec la référence intégrée directement dans la plateforme (ligne grise discontinue) (a). Etude de surfaces PEDOT:PSS déposées dans la plateforme : voltampérogrammes cycliques mesurés à 100 mV/s dans 1, 2, 3, 4 ou 5 puits d'une même colonne (b).

Finalement, la plateforme est connectée au multi potentiostat 8 voies DropSens $\mu\text{Stat}8000$ par l'intermédiaire des fiches en cuivre et nous créons un programme sous DropView pour activer chaque colonne d'une plateforme selon différents cycles :

- Voie 1 : Voltampérométrie cyclique entre -0.8 V et 0 V à 13.3 mV/s.
- Voie 2 : Pulses de 1 min à -0.8 V et 0 V en alternance.
- Voie 3 : Surface de travail maintenue à -0.8 V.
- Voie 4 : Surface de travail maintenue à 0 V.
- Voie 5 : Colonne témoins sans activation.

Pour les essais réalisés en eau de mer artificielle le potentiel appliqué doit être supérieur - 0.8 V (versus Ag/AgCl). En dessous il y a formation de carbonates solides sur l'électrode de travail. Ces cycles ont été appliqués pendant plus de 15 h sur la plateforme contenant de l'eau de mer artificielle. Si aucune fuite n'apparaît en cours d'expérience et

que les connectiques de cuivre restent isolées de l'électrolyte, la plateforme est fonctionnelle et activable tout au long de l'expérience.

2.5 Conclusion

Ce projet nécessite de surmonter deux défis en termes de caractérisation : le milieu liquide et l'activation électrique.

Nous sommes amenés à détourner les mesures classiques d'angle de contact pour accéder à la mouillabilité du substrat dans des conditions proches de celles rencontrées par le matériau lors de son usage. Ainsi malgré ses difficultés de mise en œuvre sur des surfaces superhydrophiles, la méthode peu traitée dans la littérature de la **bulle captive** apparaît comme une alternative intéressante à celle de la goutte posée. Les chapitres suivants confirment la plus-value apportée par cette technique autant sur la caractérisation simple de film polymère que sur leur électro-activité.

Pour l'étude de la rugosité et de l'élasticité, l'**AFM** s'impose par sa capacité à sonder divers propriétés avec une grande résolution aussi bien dans l'air qu'en liquide. Les études présentées ci-après confirment le potentiel de cette technique et soulignent l'importance de caractériser les surfaces en liquide. Nous pouvons noter deux limitations à son usage. L'**AFM** permet d'analyser uniquement des topographies avec des rapports d'aspect faible et de petits motifs (reliefs inférieurs à 50 μm). Et en termes d'élasticité, les études nécessitent une grande rigueur pour obtenir des valeurs quantitatives « vraies ».

Finalement, la mise en place de moyens de caractérisation sous activation électrique fait l'objet de développements technologiques relevant de l'ingénierie et de la **micro-fabrication**. Cette dernière augmente considérablement les champs des possibles en termes de conception-fabrication mais présente un temps de développement non négligeable. Alors que la plateforme de test d'adhésion fait appel à des procédés reconnus dans la littérature et maîtrisés au sein de l'IEMN, plus de 6 mois ont été nécessaire à sa mise en œuvre.

Chapitre 3. Impact du réticulant

3.1	Films de PEDOT:PSS à partir de solution aqueuse	53
3.1.1	Solution aqueuse de PEDOT:PSS et formulation	54
3.1.2	Dépôt de films	56
3.1.3	Composition chimique et évaluation du taux de réticulant	58
3.2	Interface et mouillabilité	60
3.2.1	Goutte posée ou bulle captive, des techniques équivalentes ?	61
3.2.2	Impact du réticulant sur les premières heures d'immersion	65
3.2.3	Vieillissement à long terme : réticulant, un système anti-âge ?	68
3.2.4	Conclusion	77
3.3	Hydrogel et propriétés mécaniques	77
3.3.1	Impact du réticulant sur la prise en eau du PEDOT:PSS	78
3.3.2	Impact du réticulant sur les propriétés mécaniques	82
3.3.3	Deux propriétés liées ?	86
3.4	Conclusion	88

Dans le cadre de ce projet, nous travaillons avec des solutions aqueuses industrielles de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) mélangé à du poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS). Une fois la solution polymère déposée et le solvant évaporé, le film solide résultant peine à adhérer au substrat et tend à se dégrader quand il est immergé. Pour remédier à ces désagréments, des additifs à base de silane, nommés réticulants, peuvent être ajoutés à la solution initiale. L'objectif de ce chapitre consiste à évaluer l'impact de cet ajout sur les propriétés du matériau intervenant dans les phénomènes de bioadhésion. Ainsi, nous étudions en fonction de la concentration en réticulant, l'évolution de la mouillabilité et des propriétés mécaniques. La topographie étant peu impactée par la formulation du polymère, elle n'est pas intégrée à ce chapitre et sera directement traitée au regard des essais biologiques dans le chapitre 5.

Après une description du PEDOT:PSS, des molécules impliquées et de la composition chimique de nos formulations, nous traitons de la mouillabilité, en comparant les techniques de la goutte posée et de la bulle captive. De plus, nous étudions les changements de l'interface de films issus de différentes compositions et immergés dans une solution aqueuse pendant quelques heures et plusieurs mois. Finalement, nous nous intéressons à l'influence de la concentration du réticulant sur la prise en eau du polymère et sur ses propriétés mécaniques.

3.1 Films de PEDOT:PSS à partir de solution aqueuse

Dans un premier temps, nous présentons les éléments chimiques et les protocoles utilisés pour fabriquer les échantillons. Dans un second temps, nous quantifions le taux de réticulant et de PSS réellement présent en surface des échantillons, par l'intermédiaire de mesures de spectrométrie photo-électronique X (XPS).

3.1.1 Solution aqueuse de PEDOT:PSS et formulation

3.1.1.1 Une morphologie particulière

Etant donné la présence de groupements faiblement polaires et d'hétérocycles aromatiques sur ses chaînes, le PEDOT seul est hydrophobe et peu conducteur. Pour améliorer sa solubilité et sa conductivité, il est souvent mélangé au PSS^o, un hydrogel polyélectrolyte^o présentant de fortes affinités avec l'eau. Mélangés, ils forment en solution aqueuses des colloïdes dont le cœur est riche en PEDOT et la périphérie riche en PSS (Figure 3. 1.a)¹⁵⁷. Lorsque cette solution est déposée sur un substrat et le solvant évaporé, le film solide résultant présente une surface composée de grains à la forme de *pancakes* qui ont la même composition hétérogène que les colloïdes (Figure 3. 1.b)^{137,158}. La taille de ces grains dépend directement de la taille des agrégats de PEDOT:PSS en solution, qui eux-mêmes dépendent des procédés de fabrication et de filtration utilisés. Dans la gamme de solutions industrielles Clevios de Heraeus utilisées dans ce projet, ils ont un diamètre de 20 à 200 nm¹⁵⁹. Par exemple, des films de Clevios P fabriqués par enduction centrifuge présentent des *pancakes* d'une cinquantaine de nanomètres avec un cœur riche en PEDOT et une couche superficielle riche en PSS d'une épaisseur de 5 à 10 nm¹³⁷.

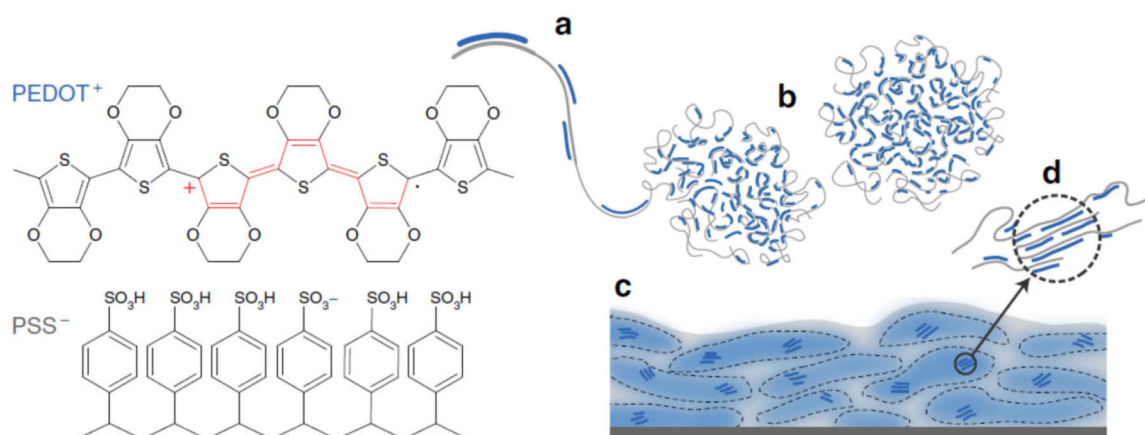


Figure 3. 1 Structure chimique du PEDOT⁺ et du PSS⁻ et schéma de la microstructure du PEDOT:PSS : polymérisation des chaînes polymères (a), formation de colloïdes dispersés en solution (b) et formant un film solide avec des zone riche en PEDOT (bleu) et riches en PSS (gris) (c). Augmentation de la cristallinité des zones riches en PEDOT, par l'intermédiaire d'un co-solvant (d). Tiré de Rivnay et al¹⁶⁰.

Cette morphologie particulière est à l'origine d'hétérogénéité à l'échelle nanométrique. L'AFM révèle que ce polymère présente des zones plus ou moins élastiques correspondant aux phases riches en PSS ou riches en PEDOT, respectivement^{137,161}. En effet, alors que ces dernières tendent à être cristallines et fragiles, les phases riches en

^o Un hydrogel polyélectrolyte est généralement présenté comme un système tri-phasique comportant une phase solide (un réseau polymère), un fluide interstitiel (le solvant absorbé) et des ions mobiles. La phase solide se compose d'un réseau de chaînes polymères réticulées portant des groupes non chargés ionisables, qui sont capables de se dissocier pour produire des ions (ou électrons) et des groupes portant la charge opposée. Par exemple, le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) présente des groupes ionisables SO₃Na qui se dissocient en ions mobiles Na⁺ et en groupes sulfonates SO₃⁻ liés de manière covalente à la chaîne polymère.

PSS sont hygroscopiques et facilement déformables à des taux d'humidité élevés¹⁶². Ainsi le cœur et l'extérieur des grains présentent des comportements mécaniques différents.

De plus, la conductivité électronique du polymère est grandement anisotrope. En effet, mesurée dans la direction parallèle au film, elle peut être trois fois plus élevée que lorsqu'elle est mesurée perpendiculairement¹⁶¹. La conductivité étant assurée par les chaînes de PEDOT⁺, les électrons se déplacent plus facilement à l'intérieur des zones riches en PEDOT (direction longitudinale des pancakes), que lorsqu'ils doivent traverser les zones isolantes de PSS (direction normale).

3.1.1.2 Le réticulant

Les films fabriqués à partir de solution industrielle de PEDOT:PSS pure, tendent à se détacher et se détériorer une fois plongés dans un bain d'eau. Pour assurer la tenue dans le temps des substrats polymères utilisés à des fins biologiques, il est courant de modifier la formulation du PEDOT:PSS en ajoutant dans la solution un silane-époxyde, le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GOPS). Ce composant améliore grandement la stabilité du film immergé. Cependant malgré son utilisation croissante, les mécanismes de réticulations restent flous, étant donné la diversité des réactions pouvant avoir lieu entre les molécules du réticulants et/ou avec le polymère conducteur¹⁶³.

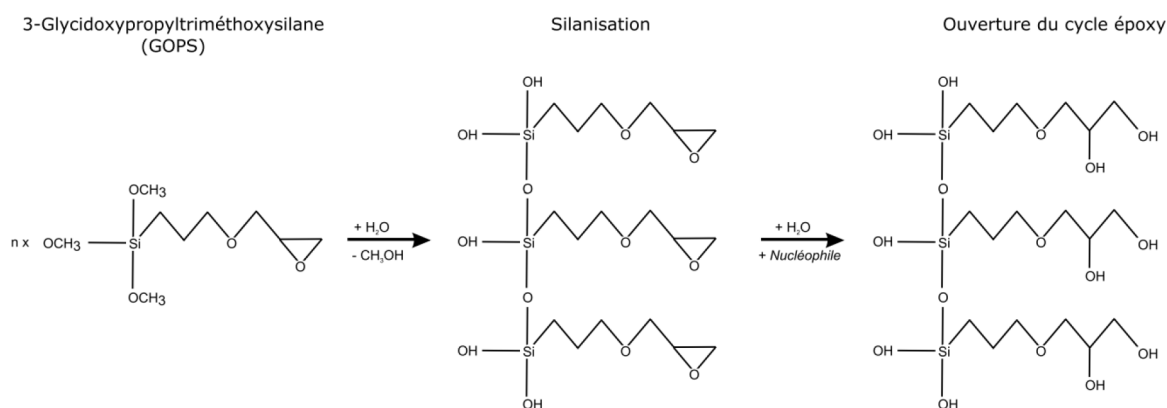


Figure 3. 2 Le réticulant GOPS peut former des liaisons fortes par réaction de ses groupes méthoxysilanes (silanisation) et par l'ouverture de ses cycles époxydes.

En effet, le GOPS présente de chaque côté de sa chaîne des groupes capables de réagir facilement¹⁶⁴. D'un côté, il possède trois groupes méthoxysilanes connus pour subir des réactions de silanisation. Lors de ces réactions présentées dans la Figure 3. 2, le silane réagit avec l'eau pour former des groupes silanols qui sont composés d'atomes de silicium liés à des groupes hydroxyles (OH). Ces groupes sont capables de former des liaisons covalentes avec d'autres groupes OH par déshydratation (retrait de molécule d'eau). Et de l'autre côté, le GOPS a un cycle époxyde susceptible de réagir avec les groupes dits nucléophiles qui sont attirés par les espèces chargées positivement. Finalement, la densité importante de ces cycles pouvant former de multiples liaisons covalentes peut contribuer à l'amélioration de la stabilité du film en favorisant l'enchevêtrement des chaînes polymères ou en se liant directement aux chaînes de PEDOT ou de PSS.

3.1.1.3 Formulations étudiées

Tout au long de ces travaux nous utilisons la solution de PEDOT:PSS Clevios PH500 de Heraeus mélangée avec de l'éthylène glycol (EG) et de l'acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA) de chez Sigma Aldrich. Alors que ce dernier est ajouté pour faciliter la formation du film en ajustant la tension de surface de la solution, l'EG est ajouté pour améliorer la conductivité du film. En effet, la présence d'un co-solvant polaire comme l'EG ou le diméthylsulfoxyde donne lieu à une distribution plus homogène des phases riches en PEDOT, une modification de leur conformation^{165,166}, une augmentation de leur cristallinité¹⁵⁸ (Figure 3. 1.d) et l'amincissement des phases de PSS¹⁶⁷, ce qui facilite le transport des électrons. A titre indicatif, ces modifications peuvent être aussi apportées en plongeant les films après leur fabrication, dans un bain de solvant polaire.

G0 PEDOT:PSS pur	G0.1 0.1 % en poids (pds) de GOPS	G0.5 0.5 %pds de GOPS	G1 1 %pds de GOPS	G1.3 1.3 %pds de GOPS
-	9 µL GOPS	45 µL GOPS	90 µL GOPS	120 µL GOPS
100 mL PH500				
5.25 mL EG	10 mL de G0	10 mL de G0	10 mL de G0	10 mL de G0
350 µL DBSA				

Tableau 3. 1 Récapitulatif des solutions utilisées dans ce projet.

Pour réaliser la solution à la base de nos formulations, nous prélevons dans une fiole jaugée 100 mL de PH500 conservée au frigo (~5 °C) et préalablement brassée 95 min sur une plaque aimantée à 350 rotations par minute (rpm). Cette solution est mélangée avec 5.25 mL d'EG et 250 µL de DBSA, prélevées par l'intermédiaire d'éprouvette graduée et micropipette. Cette solution nommée G0 est à nouveau mélangée pendant 60 min à 350 rpm sur une plaque aimantée. Ensuite, elle subit un cycle de 10 min d'ultrasons sous forme d'impulsions de 80 Hz de fréquence et à 40 % de la puissance maximale (FisherBrand FB-11201). Cette étape permet de limiter la présence de trop gros agrégats. Finalement, nous ajoutons différents volumes de GOPS pour réaliser les formulations détaillées dans le Tableau 3. 1. Une fois le réticulant ajouté, les solutions sont mélangées pendant 30 min sur un plateau orbital à 100 rpm puis filtrées avec un filtre en fibre de verre dont les porosités ont un diamètre de 1.2 µm (Filtres Titan 3 GF 30MM de Thermo Scientific).

3.1.2 Dépôt de films

Nous réalisons différents types d'échantillons : des films fins (< 350 nm) réalisés par enduction centrifuge et des films épais (> 2 µm) fabriqués par coulage de la solution (*drop casting*). Le polymère est systématiquement déposé sur une lame de microscope en verre (Thermo Scientific) préalablement métallisés ou non. La métallisation est détaillée chapitre 2 section 2.4.1. Nous travaillons avec des quarts, des demis ou des lames complètes de 26 x 76 mm². Pour les premières dimensions, les substrats sont

préalablement coupés à l'aide d'une pointe diamant. Dans tous les cas, les échantillons sont tout d'abord nettoyés et ensuite enduits.

3.1.2.1 Nettoyage des substrats

Dans un premier temps, les substrats subissent un bain de 30 min dans une solution Piranha. Cette solution est préparée en versant délicatement un volume de peroxyde d'hydrogène dans deux volumes d'acide sulfurique. Cette étape permet de retirer les résidus organiques. Dans un second temps, les échantillons sont rincés abondamment avec de l'eau déionisée (EDI) et séchés sous flux d'azote (N_2) en utilisant une soufflette de N_2 . Puis, ils subissent deux bains de 5 min chacun : l'un à l'acétone et l'autre à l'isopropanol. Ils sont à nouveau séchés avec de l'azote.

3.1.2.2 Enduction centrifuge

Une fois les échantillons propres et les solutions de polymère filtrées, les films avec X %pds de GOPS sont fabriqués par enduction centrifuge selon le protocole suivant :

- **Préparation de la surface** : dépôt d'EDI sur la lame, suivi d'une enduction de 20 s à 600 rpm (accélération de 500 rpm/s),
- **Dépôt de la couche d'accroche** : dépôt de la solution G1 avec 1 %pds de réticulant, attente de 10 s avant une enduction de 30 s à 2500 rpm (accélération de 500 rpm/s),
- Evaporation intermédiaire du solvant : 30 s à 110 °C.
- **Dépôt du polymère à étudier** : dépôt de la solution GX comportant X %pds de réticulant, attente de 10 s avant une enduction de 30 s à 550 rpm (accélération de 500 rpm/s),
- Evaporation intermédiaire du solvant : 30 s à 110 °C.
- **Cuisson finale** : 1 h à 140 °C.

Toutes les cuissons se font sur plaque chauffante.

3.1.2.3 Coulage (*drop-casting*)

Pour fabriquer les échantillons plus épais, nous déposons tout d'abord, par enduction centrifuge, une couche d'accroche composée de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS puis nous déposons une grande quantité de solution. Ainsi leur fabrication respecte le protocole suivant :

- **Préparation de la surface** : dépôt d'EDI sur la lame, suivi d'une enduction de 20 s à 600 rpm (accélération de 500 rpm/s),
- **Dépôt de la couche d'accroche** : dépôt de la solution G1, attente de 10 s avant une enduction de 30 s à 2500 rpm (accélération de 500 rpm/s),
- Evaporation intermédiaire du solvant : 30 s à 110 °C.
- **Coulage de la solution GX** : dépôt des solutions GX. A titre indicatif, pour une lame complète, nous ajoutons environ 1.5 mL de solution.
- **Pré-cuisson** : 15 min à 80 °C. Cette étape de cuisson est nécessaire pour éviter que la solution entre en ébullition au cours de l'évaporation du solvant, ce qui entraîne la formation de cratères sur les films.
- **Cuisson finale** : 1 h à 140 °C.

Toutes les cuissons se font sur plaque chauffante.

Initialement, tous les échantillons étaient simplement rincés quelques minutes à l'EDI après leur recuit final. Cependant notre étude présentée dans la section 3.2.2, montre qu'il est nécessaire de les tremper plus longuement avant d'obtenir une certaine stabilité de l'interface. Ainsi, les substrats servant à toutes les autres expériences, subissent avant usage, un bain d'EDI de plus de 15 h sous plaque orbitale à 100 rpm. Finalement, ils sont séchés sous flux d'azote.

3.1.3 Composition chimique et évaluation du taux de réticulant

Nous analysons la composition chimique de la surface de nos divers échantillons 8 à 10 jours après leur fabrication, en utilisant la spectrométrie photo-électronique X (XPS)^p. Nous nous intéressons tout particulièrement aux atomes de silicium portés uniquement par le réticulant et à ceux de soufre portés par le PSS et le PEDOT (Figure 3. 3.a), afin de déterminer le taux de réticulant dans le matériau et le taux de PSS par rapport au PEDOT. Alors que nous avons besoin de quantifier le taux de GOPS pour évaluer son impact sur les propriétés du matériau, nous utilisons le taux de PSS pour compléter nos analyses de mouillabilité.

Les spectres sont traités par l'intermédiaire des logiciels MultiPeak et XPSPeak 4.1. Pour comparer différents échantillons entre eux, nous normalisons l'intensité des pics par l'aire des pics associés au PEDOT. De plus, nous définissons le taux de réticulant comme étant le ratio atomique du silicium rapporté à celui du soufre. Ces ratios sont calculés à partir de l'aire absolue des pics divisée par le facteur atomique de sensibilité^q propre à chaque atome. Pour l'étude du taux de PSS, nous comparons directement l'aire des pics associés au PSS à celle du PEDOT car nous étudions les différentes contributions d'un même atome : le soufre.

Le spectre complet du **PEDOT:PSS non-réticulé** est marqué par une forte présence de carbone, d'oxygène, et une plus faible de soufre entre 150 et 250 eV (Figure 3. 3.c). De plus, les pics de l'orbital 2p du soufre ont la forme couramment attribuée au PEDOT:PSS (encadrés Figure 3. 3.c et d). Ils se composent de deux pics à 165 eV associés au soufre de l'anneau thiophène du PEDOT et d'un doublet à 168 et 169 eV correspondant aux atomes des groupes sulfonâtes du PSS⁻ (SO₃⁻). Les composantes de ce doublet se rapportent aux groupes SO₃⁻, soit neutralisés par la charge positive du PEDOT (PEDOT⁺PSS⁻) à 168 eV, soit liés aux ions hydrogène (H⁺PSS⁻) à 169 eV¹⁶⁸. Dans le cadre de nos études, nous considérons la contribution globale du sulfonâte car nous nous intéressons au taux de PSS⁻ par rapport au PEDOT et non, au dopage du PEDOT. Ce dernier dépend du nombre de charges positives PEDOT⁺ neutralisées par celles du PSS⁻. Il est donc directement relié au pic du sulfonâte à 168 eV.

^p Les mesures XPS sont réalisées sur un spectromètre ESCALAB 220 XL eV de chez Vacuum Generators qui présente une source de rayon-X Al K α monochromatique (1486.6 eV).

^q Le facteur atomique de sensibilité prend en compte la section efficace du matériau, grandeur physique liée à la probabilité d'interaction entre une particule et les composants du matériau. Nous utilisons les valeurs fournies par Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division établies pour une source à 90°. Elles sont de 0.283 pour le silicium et de 0.57 pour le soufre.

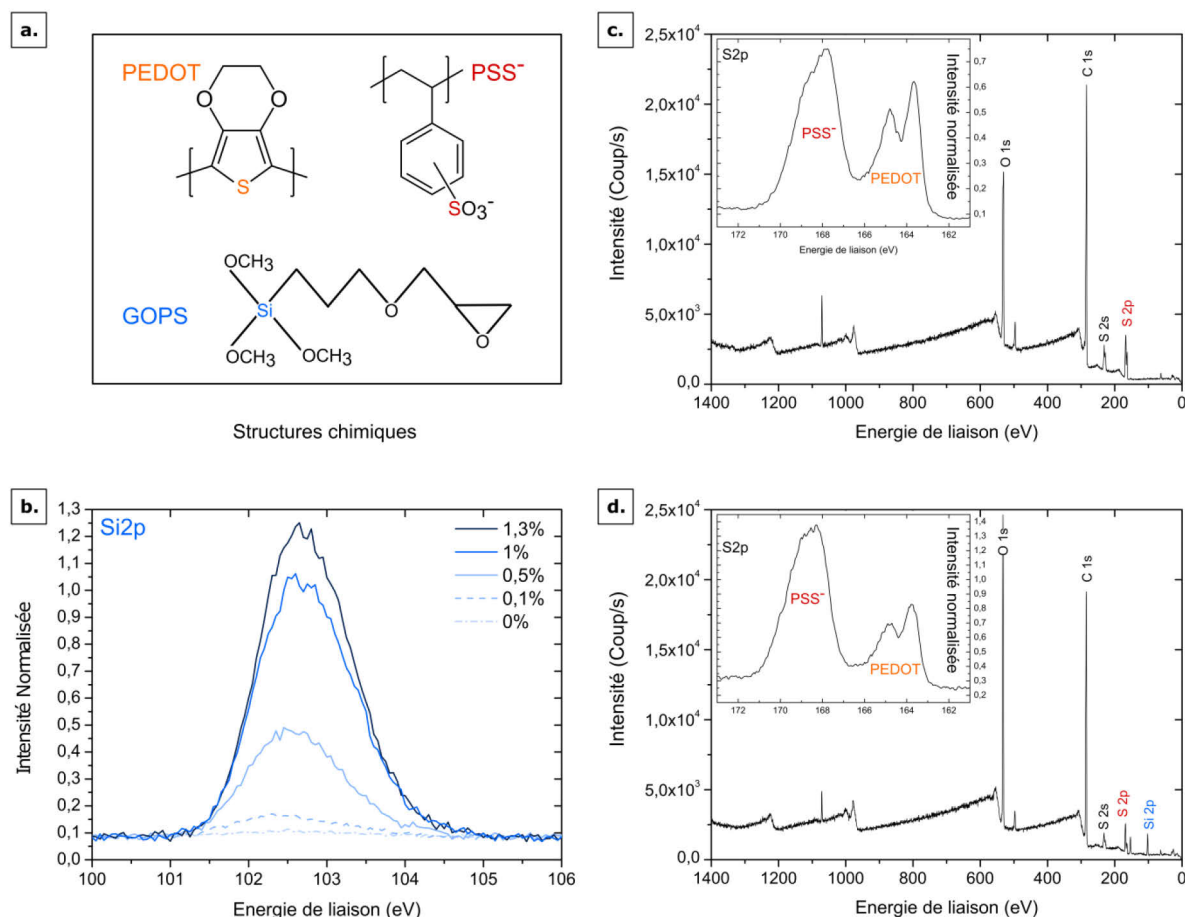


Figure 3. 3 Structures chimiques des composants du PEDOT:PSS réticulé, avec mise en avant des atomes permettant d'établir leurs proportions (en bleu l'atome de silicium porté par le réticulant, en orange et rouge les atomes de soufre associés au PEDOT et au PSS, respectivement)(a). Evolution en fonction du pourcentage de réticulant, de l'intensité du pic de silicium normalisé par l'aire du pic associé au PEDOT (b). Spectres XPS généraux pour des films de PEDOT:PSS sans (c) ou avec 1 %pds de réticulant (d). Les encadrés représentent des zooms sur les pics S2p associés aux atomes de soufre portés par le PEDOT:PSS. Les lettres O, C, S et Si représentent respectivement l'oxygène, le carbone, le soufre et le silicium.

Quelle que soit la quantité de réticulant ajoutée, la **présence de GOPS** dans la formulation entraîne trois modifications principales des spectres XPS (Figure 3. 3.d) : le pic de l'orbital 1s d'oxygène devient prédominant, les pics liés au silicium apparaissent et l'aire du pic associé au PSS augmente par rapport à celle du PEDOT. Les deux premières sont directement liées à la structure chimique du réticulant qui porte un atome de silicium et plusieurs d'oxygène sur sa chaîne.

Si nous considérons l'évolution de l'aire du pic de **l'oxygène** normalisée par celle du PEDOT, elle s'agrandit à mesure que le pourcentage de GOPS introduit dans la solution initiale croît. Par exemple, l'aire de ce pic positionné autour de 531 eV augmente de 8 à 13, voire 30, quand le pourcentage de GOPS passe de 0 %pds à 0.1 %pds, voire 1.3 %pds.

Ensuite, comme le montre la Figure 3. 3.b, l'aire normalisée du pic associée à l'orbitale 2p du silicium, augmente avec le pourcentage de réticulant. Nous récapitulons ci-dessous **les taux de réticulant** mesurés par rapport à la quantité de GOPS ajouté à la solution initiale de PEDOT:PSS :

- G0, composé uniquement de PEDOT:PSS ne montre pas de traces de silicium.
- G0.1, fabriqué à partir d'une solution de PEDOT:PSS avec 0.1 %pds de GOPS présente 0.091 atome de silicium pour 1 atome de soufre.
- G0.5, fabriqué à partir d'une solution de PEDOT:PSS avec 0.5 %pds de GOPS présente 0.33 atomes de silicium pour 1 atome de soufre.
- G1, fabriqué à partir d'une solution de PEDOT:PSS avec 1 %pds de GOPS présente 0.85 atome de silicium pour 1 atome de soufre.
- G1.3, fabriqué à partir d'une solution de PEDOT:PSS avec 1.3 %pds de GOPS présente 1.1 atome de silicium pour 1 atome de soufre.

Ainsi, quand nous ajoutons seulement 1.3 %pds de réticulant à la solution aqueuse de PEDOT:PSS, nous obtenons un film présentant autant d'atome de silicium que de soufre. Etant donné qu'une molécule de GOPS contient un atome de silicium et que chaque motif de PEDOT et PSS comporte chacun un atome de soufre, ce taux signifie qu'il y a autant de molécules de GOPS que de motifs PEDOT et PSS réunis. Cette grande quantité de réticulant dans le solide s'explique par le fait que la solution industrielle est peu chargée en polymère. En effet, elle comporte seulement 1 à 1.3 % de solide, le reste de la masse étant de l'eau.

Finalement, alors que la quantité de GOPS augmente de 0 à 0.5 %pds, **le taux de PSS** croît de 1.5 à 2.8. Pour des concentrations plus importantes de réticulant, ce taux diminue légèrement à 2.4. Or d'après le fournisseur, la solution comporte 2.5 fois plus de PSS que de PEDOT. Une fois le film solide formé, il apparait que le réticulant limite le retrait du PSS en excès. En effet, lorsque le polymère n'est pas réticulé, un bain d'eau permet d'enlever les chaînes PSS qui ne servent pas à neutraliser le PEDOT et qui sont donc faiblement liées au polymère. A l'inverse, l'ajout du réticulant contraint ces chaînes en excès à rester dans la maille. La composition finale du film est proche de celle de la solution initiale. Le PEDOT et le PSS ne présentant pas les mêmes affinités avec l'eau, nous verrons par la suite que les variations du taux de PSS peuvent entraîner des modifications de la mouillabilité.

3.2 Interface et mouillabilité

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 2 section 2, les techniques de la bulle captive et de la goutte posée consistent à mesurer l'angle de contact formé par une bulle ou une goutte déposée sur un substrat immergé ou non. Si les angles, résultats de l'équilibre des tensions de surface agissant aux interfaces, sont mesurés entre les interfaces solide/liquide et liquide/gaz, alors ils sont théoriquement équivalents et ne dépendent pas de la technique utilisée.

Tout d'abord, nous testons cette assertion et veillons à comprendre la signification des angles statiques mesurés avec ces deux techniques afin d'affiner notre méthodologie. Ensuite, grâce à ces deux techniques, nous mettons en avant un changement important de l'interface au cours des premières heures d'immersion. Finalement nous étudions sur plusieurs mois de manière systématique, l'évolution de la mouillabilité en fonction des conditions de stockage des échantillons et de leur teneur en réticulant.

Remarques : Nous utilisons de l'EDI pour caractériser la mouillabilité de nos échantillons et non une solution saline pour faciliter la confrontation de nos résultats avec ceux de la littérature. En effet, la mouillabilité des matériaux utilisés à l'interface avec la biologie sont généralement étudiés avec de l'EDI. De plus, la concentration en

sel ne doit pas altérer les phénomènes étudiés ici car ils sont dominés par la nature aqueuse de la solution. Elle devrait introduire un décalage des valeurs d'angle de contact dû à la tension de surface du liquide et à la modification des cinétiques d'absorption de protéines ou d'ions. Finalement, seuls les échantillons fins, fabriqués par enduction centrifuge font l'objet des études de mouillabilité afin de s'affranchir de l'influence de la rugosité sur les mesures.

3.2.1 Goutte posée ou bulle captive, des techniques équivalentes ?

3.2.1.1 Limites de la goutte posée

Nous commençons par explorer l'impact des conditions environnementales sur les angles de contact statiques mesurés avec la technique de la goutte posée. La Figure 3.4.a montre que l'angle statique d'une goutte posée sur un échantillon de PEDOT:PSS non-réticulé dépend de la **durée de la mesure**, qui correspond au temps écoulé entre le dépôt de la goutte et sa mesure. En effet, il passe de $79 \pm 1^\circ$ à $60 \pm 1^\circ$ à mesure que la goutte s'étale sur la surface et que son diamètre augmente. Cette variation ne peut pas provenir de l'évaporation de la goutte car si nous réalisons cette expérience sur du verre dans les mêmes conditions atmosphériques et avec la même durée de mesure, l'angle mesuré est constant (Figure 3. 5.a).

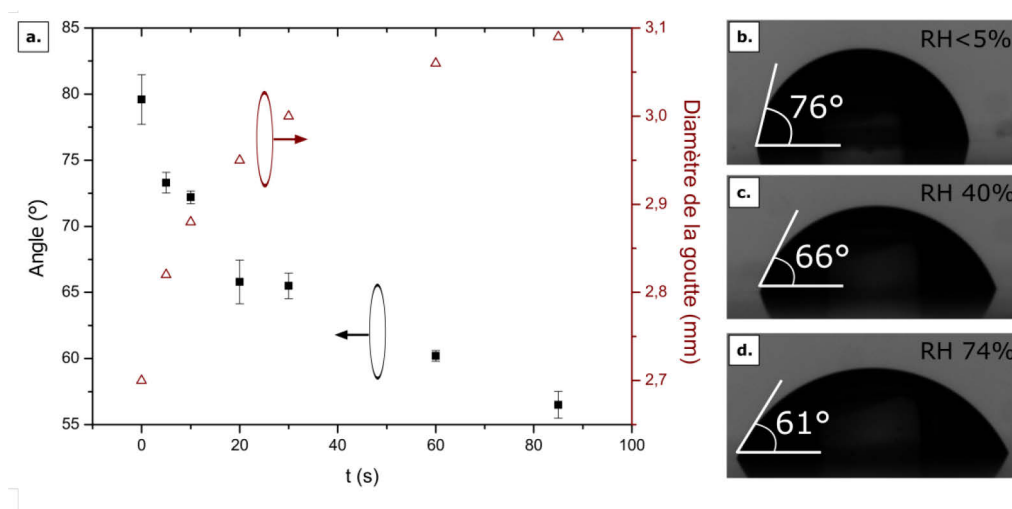


Figure 3. 4 Limites de la technique de la goutte posée pour caractériser la mouillabilité du PEDOT:PSS non-réticulé. Evolution de l'angle statique et du diamètre de la goutte en fonction de la durée de la mesure (a). Profils de goutte montrant l'angle statique initial variant avec le taux d'humidité relative : à 5 % (b), 40 % (c) et 74 % (d).

De plus, nous testons l'**impact de l'humidité** sur la mesure de la goutte posée, en caractérisant un échantillon de PEDOT:PSS non-réticulé stocké 30 min dans une chambre atmosphérique avec différents taux d'humidité relative (entre 1 % et 74 %). L'angle statique, mesuré 15 s après le dépôt de la goutte, varie avec l'humidité relative de l'environnement : le film paraît moins hydrophile quand l'air est plus sec (Figure 3. 4.b, c et d). Alors que l'angle est de $76 \pm 2^\circ$ à moins de 5 % d'humidité, il décroît pour atteindre $66 \pm 2^\circ$ à 40 %. Connaissant la nature hygroscopique du PEDOT:PSS¹⁶⁹, la

goutte posée caractérise non pas un film sec mais un film partiellement hydraté. Ainsi, l'angle mesuré par cette technique dépend des conditions expérimentales comme la durée de mesure et l'humidité ambiante, car ils peuvent modifier l'état d'hydratation du film étudié.

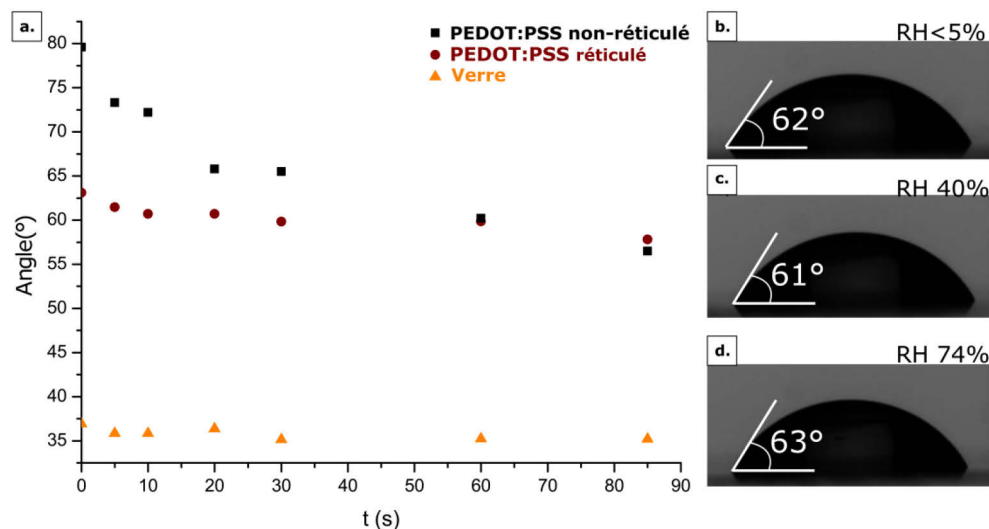


Figure 3. 5 Evolution de l'angle de contact statique en fonction de la durée de la mesure sur du PEDOT:PSS non-réticulé (carré noir), du PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS (cercle bordeaux) et du verre (triangle orange) (a). Etude de l'impact du taux d'humidité sur les mesures d'angles de contact réalisées sur un film réticulé de PEDOT:PSS (1 %pds de GOPS) : profils de goutte à 5 % (b), 40 % (c) et 74 % (d).

Nous évaluons aussi l'impact de la durée de la mesure et de l'humidité sur les angles statiques de goutte posée sur des films de **PEDOT:PSS réticulés** à 1 %pds de GOPS. Pour ces études veillant à évaluer les techniques de caractérisation, nous nous intéressons plus particulièrement à ce taux de réticulant car il est le plus représentatif des formulations rencontrées dans la littérature. Alors que l'angle statique du film non-réticulé diminue de 24 % sur la première minute de mesure, celui du film réticulé décroît de seulement 5.2 % sur la même durée (Figure 3. 5.a). De plus, l'angle statique de l'échantillon réticulé change peu avec le taux d'humidité (Figure 3. 5.b, c et d). La présence du réticulant réduit nettement l'impact des conditions expérimentales sur les mesures de goutte posée. Or comme nous le démontrons dans la section 3.3.1, le GOPS limite aussi grandement la prise en eau du polymère. Le film réticulé ne peut pas absorber autant d'eau que le polymère non-réticulé, la différence de comportement entre ses divers états d'hydratation est moindre. Ainsi, les mesures de sa mouillabilité sont moins sensibles aux conditions environnementales.

3.2.1.2 Comparaison avec la bulle captive

Nous utilisons la technique de la bulle captive pour caractériser les mêmes films de PEDOT:PSS non-réticulé et réticulé avec 1 %pds de GOPS. L'angle statique est indépendant de la durée de la mesure (Figure 3. 6). Les valeurs présentent une faible dispersion (erreur de 1° à 2°), ce qui coïncide avec les études réalisées sur des lentilles de contact, dans lesquelles cette technique montre une bonne répétabilité¹⁷⁰. Les mesures

étant conduites en environnement liquide, elles ne sont pas impactées par l'hydratation partielle des échantillons. Seul leur état d'hydratation totale est caractérisé.

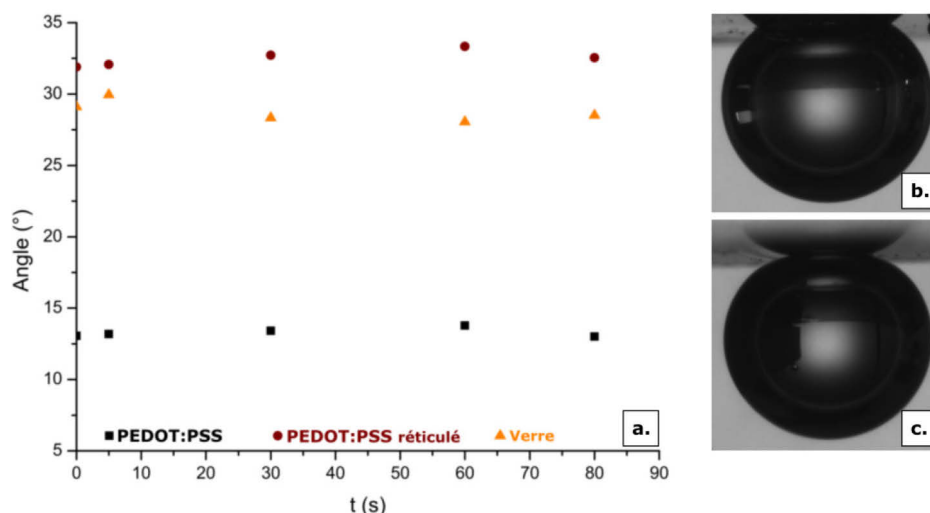


Figure 3. 6 L'angle statique mesuré par la technique de la bulle captive est indépendant de la durée de la mesure (a) : étude du verre (triangle orange) et de films de PEDOT:PSS réticulé avec 1 % de GOPS (ronds bordeaux - photo (b)) ou non-réticulé (carré noir - photo (c)).

Appliquées au verre, les techniques de la goutte posée et de la bulle captive s'accordent en mesurant des angles statiques de $35 \pm 4^\circ$ et $35 \pm 2^\circ$, respectivement. Par contre, elles donnent des **valeurs d'angles statiques extrêmement différentes** quand elles caractérisent le PEDOT:PSS qu'il soit réticulé ou non (Tableau 3. 2). En effet, quel que soit le taux de réticulation du polymère, il apparaît nettement plus hydrophile lorsqu'il est caractérisé avec la bulle captive. De telles observations sont disponibles dans la littérature dédiée aux hydrogels. Gorgés d'eau (comme en bulle captive), ces matériaux paraissent souvent plus hydrophiles que lorsqu'ils sont partiellement hydratés (comme en goutte posée)¹⁷¹⁻¹⁷³.

Afin de comprendre la différence entre ces deux techniques, nous réalisons des mesures d'angle dynamiques et déterminons ainsi les **angles d'avancée et de reculée**^r. D'après le Tableau 3. 2, nous observons que les valeurs de l'angle d'avancée obtenues par les deux techniques sont similaires à celle de l'angle statique mesuré par la goutte posée. La technique de la goutte posée génère un angle statique équivalent à un angle d'avancée, ce qui est cohérent avec le fait que le polymère partiellement hydraté est progressivement mouillé par la goutte. Par contraste, la bulle captive présente un angle statique analogue à l'angle de reculée caractérisé par la même technique, étant donné que le gel saturé en eau perd contact avec le liquide environnant à mesure que la bulle est déposée. Ainsi, la technique de la goutte posée décrit convenablement l'angle associé au mouillage de la surface alors que la bulle captive dépeint des angles liés au démouillage^{171,172,174}.

^r L'angle d'avancée est mesuré juste avant que l'interface liquide/gaz avance sur la partie sèche, alors que l'angle de reculée est mesuré juste avant que cette interface recule vers la partie mouillée. Ainsi l'angle d'avancée relatif au mouillage est mesuré quand la goutte gonfle ou quand la bulle se dégonfle. Et inversement, l'angle de reculée relatif au « démouillage » est mesuré quand la goutte se dégonfle et la bulle se gonfle. Ces notions sont détaillées dans le chapitre 2 section 2.1.3.

Nature du PEDOT:PSS	Angle statique		Angle d'avancée		Angle de reculée	
	Goutte posée	Bulle captive	Goutte posée	Bulle captive	Goutte posée	Bulle captive
Non-réticulé	85 ± 5°	13 ± 1°	87 ± 9°	84 ± 8°	~0°	13 ± 2°
Réticulé	80 ± 3°	39 ± 2°	86 ± 6°	84 ± 6°	10 ± 1°	41 ± 4°

Tableau 3. 2 Valeurs des angles de contact mesurés sur des échantillons non-réticulés et réticulés de PEDOT:PSS ayant subi plusieurs cycles d'immersion. Les données représentent la moyenne sur trois mesures ± l'écart-type. Un angle de reculée de 0° signifie que l'interface liquide/gaz n'a pas bougé jusqu'à la disparition de la goutte.

Contrairement, à l'angle d'avancée, l'angle de reculée dépend de la technique choisie, induisant ainsi des valeurs d'hystérésis différentes^s. Pour le film de PEDOT:PSS non-réticulé, nous calculons une hystérésis de 87 ± 9° par la technique de la goutte posée et de 71 ± 10° par celle de la bulle captive. Le polymère réticulé présente aussi des valeurs dépendantes de la technique : nous notons une hystérésis de 75 ± 7° par la technique de la goutte posée et de 44 ± 10° par celle de la bulle captive. Ainsi le démouillage semble plus facile quand la surface est immergée. Bien que ces observations ne soient pas en accord avec l'assertion commune qui considère que les hystérésis mesurées par ces deux techniques coïncident lorsqu'elles caractérisent des polymères lisses¹⁷⁵, elles font échos à des comportements similaires rencontrés sur des matériaux comme les membranes ultra-filtrantes¹⁷⁶ et les hydrogels¹⁷⁷. Nous pouvons potentiellement expliquer ces différences par le fait que nous n'étudions pas la même surface : la goutte posée caractérise un film partiellement hydraté alors que la bulle captive étudie un film complètement hydraté.

Enfin, quelle que soit la technique utilisée, le PEDOT:PSS non-réticulé présente systématiquement une hystérésis plus élevée que son homologue réticulé. Or les angles de contact dynamiques sont influencés, entre autres, par la capacité des polymères à réorganiser leur interface en jouant sur l'orientation et la mobilité de leurs chaînes¹⁷⁸. En effet, lors de la mesure de l'angle d'avancée sur un polymère présentant cette aptitude, la frontière air/liquide se déplace sur une surface dont les chaînes hydrophiles sont tournées vers le cœur du matériau : il apparaît plus hydrophobe. A l'inverse, quand l'angle de reculée est mesuré, cette même interface avance sur un matériau dont les groupes hydrophiles sont dirigés vers l'eau : il apparaît grandement hydrophile. Le PEDOT:PSS présentant des chaînes hydrophiles (PSS⁻) et d'autres hydrophobes (PEDOT), il peut être capable de se réorganiser de la sorte. Cependant, la présence de réticulant contraint cette mobilité. Ainsi le polymère réticulé perd son aptitude à étendre et rétracter ses chaînes hydrophiles lorsqu'il est dans l'eau ou dans l'air, respectivement. Il est moins à même de se réorganiser et présente donc une hystérésis plus faible.

^s L'hystérésis correspond à la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée (chapitre 2 section 2.1.3).

En résumé, des précautions supplémentaires doivent être prises lorsque nous utilisons la technique de la goutte posée pour déterminer l'angle statique de film de PEDOT:PSS. Effectivement, il faut contrôler les conditions environnementales et la durée de la mesure qui impactent les valeurs des angles. De plus, les angles statiques mesurés par la goutte posée et la bulle captive apportent des informations complémentaires et peuvent éviter de conduire des mesures d'angles dynamiques plus lourdes à mettre en place. En effet, par la première technique nous avons accès à l'angle d'avancée alors que la seconde peut mesurer celui de reculée. Dans la mesure du possible, il est souhaitable de mener des études permettant d'obtenir ces angles d'avancée et de reculée plutôt que des angles statiques qui sont moins représentatifs de la complexité du système. Finalement, nous conseillons de travailler dans des conditions proches de l'usage final du matériau, car selon la technique utilisée, nous caractérisons un film complètement ou partiellement hydraté, qui peut présenter des comportements différents suivant son état.

3.2.2 Impact du réticulant sur les premières heures d'immersion

La littérature rapporte qu'au cours de la fabrication de film de PEDOT:PSS, une phase riche en PSS tend à se ségréger en surface. Un rinçage de plusieurs dizaines de minutes suffit alors à retirer cette fine couche^{163,179,180}. Or au cours de notre étude méthodologique, nous nous apercevons que suite à ce bref rinçage, les angles statiques continuent de varier en fonction du temps que l'échantillon passe dans un bain d'EDI. Pour établir l'origine de ce manque de stabilité en milieu liquide, nous caractérisons les changements de la mouillabilité de films de PEDOT:PSS non-réticulé et réticulé avec 1 %pds de GOPS pendant leurs premières heures d'immersion dans l'EDI.

3.2.2.1 Protocole

Au cours des premières heures d'immersion, nous mesurons les angles statiques d'échantillons simplement rincés après fabrication, en utilisant la technique de la goutte posée pour déterminer l'angle d'avancée et celle de la bulle captive pour mesurer celui de reculée. Nous effectuons des mesures en bulle captive, directement pendant l'immersion de l'échantillon. Et suivant la nature du substrat, nous sortons l'échantillon, toutes les 30 min ou toutes les 2 h, pour mesurer son angle d'avancée en goutte posée. Avant cette caractérisation, il est légèrement séché par l'intermédiaire d'un flux de N₂. Nous effectuons ce cycle^t 7 fois pour le PEDOT:PSS non-réticulé et 8 fois pour le réticulé, ce qui correspond à des bains de 1200 min et 1700 min, respectivement. Finalement, nous vérifions que le séchage au N₂ n'est pas à l'origine de l'évolution de l'interface ni du vieillissement prématuré du polymère. Un échantillon réticulé tiré du même lot de fabrication que celui étudié, est placé 1700 min dans un bain d'EDI sous faible agitation (50 rpm). En fin d'expérience, les deux films présentent la même mouillabilité : celui qui a subi plusieurs cycles de séchage présente un angle d'avancée de $79 \pm 1^\circ$ contre $80 \pm 3^\circ$ pour celui qui a subi une immersion continue, et ils présentent tous deux un angle de reculée de $39 \pm 2^\circ$.

^t Un cycle se compose d'une mesure de bulle captive sous immersion, un retrait du bain et un séchage suivi d'une mesure en goutte posée. L'incrémentation des cycles s'effectue à chaque fois que l'échantillon est remis dans le bain.

Remarque : Les échantillons utilisés dans cette partie ont été caractérisés quelques mois après leurs fabrications.

3.2.2.2 Evolution de l'interface du PEDOT:PSS non-réticulé

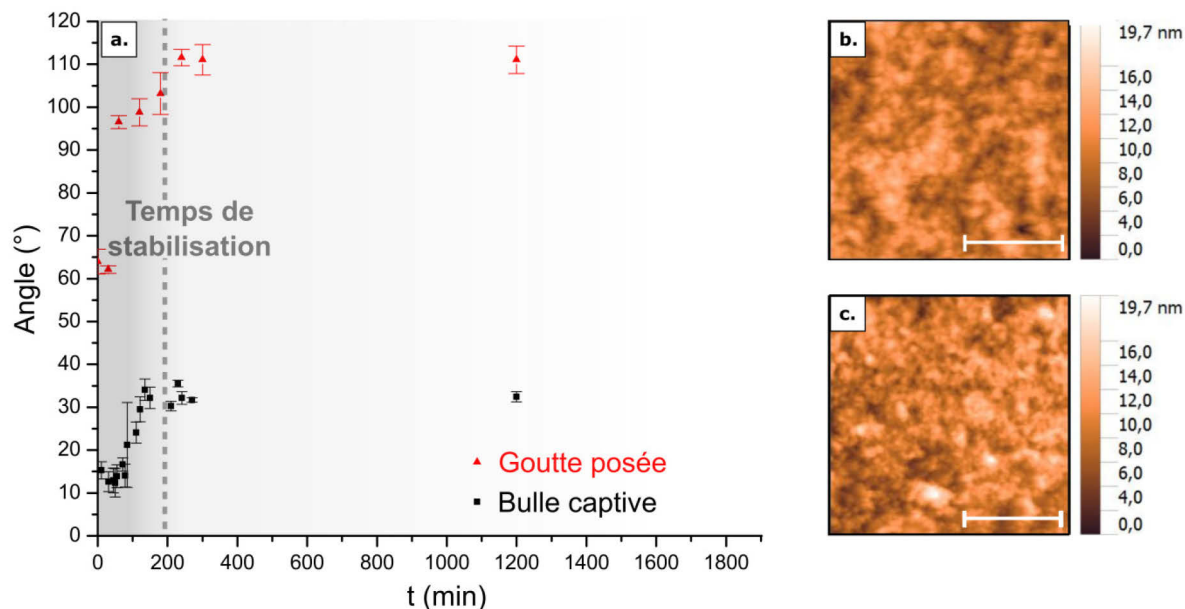


Figure 3. 7 Evolution de la surface d'un film de PEDOT:PSS non-réticulé exposé à des cycles répétés d'immersion : variation en fonction de la durée d'immersion, des angles de contact statiques mesurés par la technique de la goutte posée et celle de la bulle captive (a). Images AFM de la topographie du film avant immersion (b) et après 1200 min dans l'eau (7 cycles) (c). La barre représente 400 nm.

Dans les 4 h qui suivent le début de l'immersion des échantillons, la mouillabilité du PEDOT:PSS évolue grandement : l'angle d'avancée mesuré par la goutte posée passe de $64 \pm 3^\circ$ à $111 \pm 3^\circ$ et l'angle de reculée mesuré par la bulle captive change de $13 \pm 2^\circ$ à $32 \pm 1^\circ$ (Figure 3. 7). Ensuite, ces valeurs se stabilisent et restent constantes jusqu'à la fin de l'expérience. De plus, nous notons une évolution plus rapide de l'angle d'avancée pendant la première heure (de $64 \pm 3^\circ$ à $97 \pm 1^\circ$). En effet, le PEDOT:PSS est connu pour endurer une dissolution partielle de ses chaînes de PSS⁻ en excès, lorsqu'il est rincé brièvement après sa fabrication¹⁷⁹. Par contre, il est admis par la communauté des utilisateurs de ce polymère, qu'un bain de 30 à 60 min dans un solvant (de diméthylsulphoxide, EG ou eau) permet d'enlever toutes les chaînes en excès et d'obtenir une composition chimique stable^{163,179,180}. Notre étude montre que la stabilisation de l'interface du PEDOT:PSS peut nécessiter des temps d'immersion plus longs.

Pour confirmer le rôle de la dissolution du PSS⁻ en excès dans l'augmentation des angles de contact au cours du temps, nous effectuons une analyse chimique de la surface avant et après l'expérience d'immersion. Notre étude XPS (Figure 3. 8.a) se concentre sur les intensités relatives des pics liés aux orbitales p du soufre (S2p). Comme nous l'avons développé précédemment, les pics autour de 165 eV sont associés au soufre porté par le cycle thiophène du PEDOT, alors que la paire de pics à 168-169 eV est liée aux atomes portés par le groupe sulfonate du PSS¹⁶⁸. Nous accédons au ratio PSS/PEDOT en effectuant le rapport entre l'aire des pics associé au PSS et celle des pics du PEDOT. Ce ratio décroît de 3.12 avant immersion à 1.3 après, soit une diminution de 58.4 % du taux de PSS en surface.

De plus, nous complétons ces observations en mesurant à l'AFM, l'évolution de l'épaisseur et de la rugosité du film sec. Nous notons une diminution de l'épaisseur de 29 % après un bain prolongé dans l'EDI et une augmentation de 19 % de la rugosité (la rugosité moyenne Ra passe de 1.66 à 1.98 nm). Dans cette expérience, le PSS perdu semble provenir principalement de la surface du film expliquant la diminution de l'épaisseur du film et l'augmentation de sa rugosité. Ainsi, au cours de ses premières heures d'immersion dans l'EDI, le polymère devient moins hydrophile, plus fin et légèrement plus rugueux.

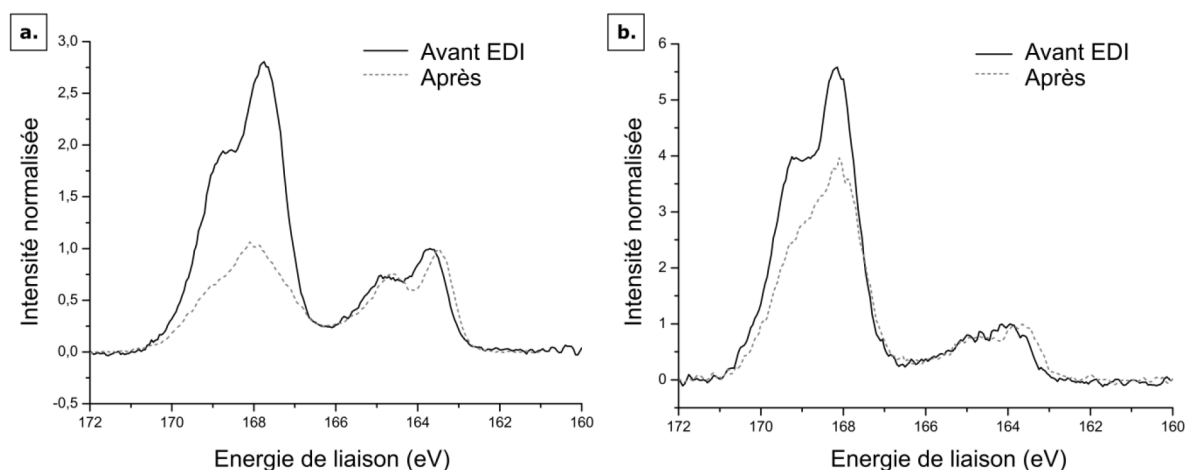


Figure 3. 8 Diminution du ratio PSS/PEDOT à la surface du film mesuré avant et après immersion dans l'eau : pics $S(2p)$ des spectres XPS de PEDOT:PSS non-réticulé (a) et réticulé avec 1 %pds de GOPS (b). La perte de PSS en surface est calculée en utilisant la variation de l'aire des pics associés au PSS (à 168-169 eV) divisée par l'aire des pics associés au PEDOT (à 165 eV).

3.2.2.3 Evolution de l'interface du PEDOT:PSS réticulé

D'après la Figure 3. 9, la présence de réticulant ralentit l'évolution de l'interface sans pour autant empêcher sa modification. En effet, l'angle d'avancée varie de $67 \pm 2^\circ$ à $79 \pm 2^\circ$ et l'angle de reculée de $16 \pm 1^\circ$ à $43 \pm 1^\circ$. Alors que l'échantillon non-réticulé a besoin de 4 h avant de se stabiliser, le film réticulé en nécessite 8. Les spectres XPS acquis avant et après le bain d'EDI, montrent une diminution de 15.8 % du taux de PSS (Figure 3. 8.b), indiquant ainsi que les phénomènes à l'origine de la diminution du caractère hydrophile du polymère sont de même nature que ceux rencontrés sur les substrats non-réticulés. De plus, nous observons la même augmentation de la rugosité moyenne (évolution de 1.73 à 2.01 nm) mais une perte d'épaisseur moindre (4.7 %). Le réticulant limite partiellement la dissolution du PSS en excès.

Quel que soit le taux de réticulant, les films de PEDOT:PSS subissent pendant les premières heures d'immersion, une dissolution partielle et superficielle d'une couche riche en PSS. La présence de 1 %pds de GOPS limite cette dissolution sans l'empêcher. Par la suite, tous les échantillons sont baignés plus de 15 h dans de l'EDI avant d'être utilisés.

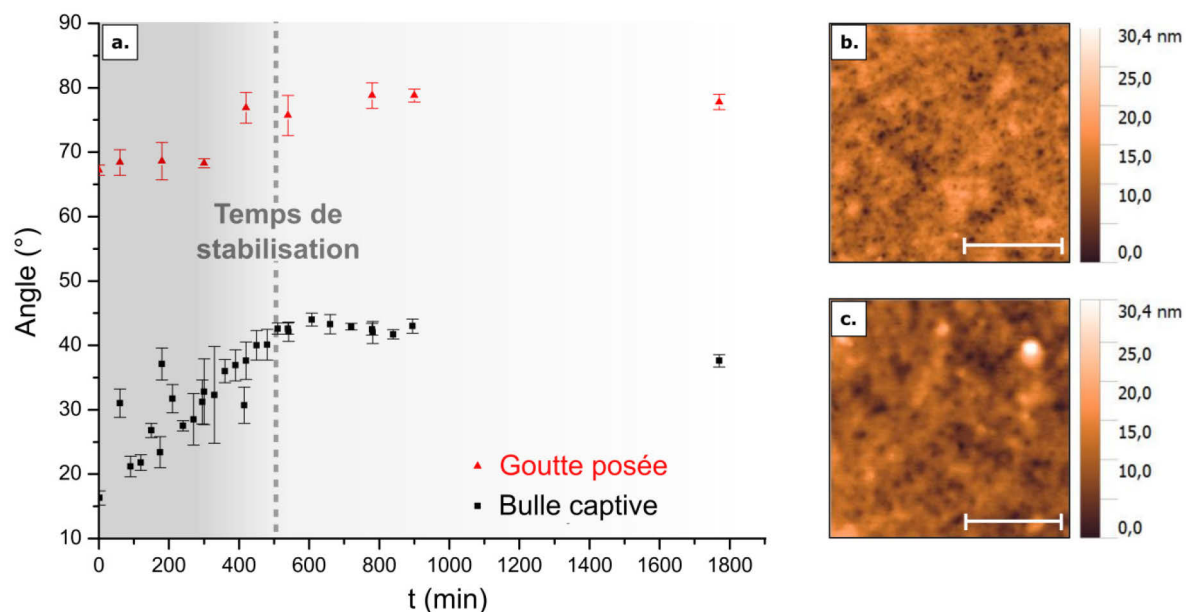


Figure 3. 9 Evolution de la surface d'un film de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS et exposé à des cycles répétés d'immersion : variation en fonction de la durée d'immersion, des angles de contact statiques mesurés par la technique de la goutte posée et celle de la bulle captive (a). Images AFM de la topographie du film avant immersion (b) et après 1700 min dans l'eau (8 cycles) (c). La barre représente 400 nm.

3.2.3 Vieillessement à long terme : réticulant, un système anti-âge ?

Bien que le PEDOT:PSS soit de plus en plus utilisé pour des applications biologiques impliquant des temps longs d'immersion, peu d'études s'intéressent à sa tenue dans le temps et la stabilité de son interface. Seuls quelques travaux abordent sa stabilité électrique étudiée en milieu aqueux sur deux à six semaines^{136,181-184}. Ainsi, afin de compléter nos connaissances du matériau pour mieux définir l'interface mise en contact avec les microorganismes, nous étudions les variations de la mouillabilité du PEDOT:PSS sur plus de 5 mois, ceci en fonction de ses conditions de stockages, de la température et du taux de réticulant.

3.2.3.1 Note d'intentions

Alors que nous étudions systématiquement la mouillabilité des échantillons après un bain de 15 h dans l'EDI réalisé juste après leur fabrication, nous avons remarqué que les angles d'avancée et de reculée pouvaient être grandement différents de ceux mesurés dans l'étude méthodologique précédente. Les films apparaissent généralement beaucoup plus hydrophiles. Par exemple, un polymère non-réticulé présente un angle d'avancée inférieur à 10° juste après sa fabrication. Ce même angle augmente autour de 20-30° après le bain. Par contraste, le polymère équivalent utilisé dans la section précédente, montre un angle d'avancée variant de 64° à plus de 90° après le bain. La différence principale entre ces deux systèmes réside dans les temps écoulés entre la fabrication, le bain et l'analyse de la mouillabilité. En effet, les substrats servant à l'étude méthodologique ainsi qu'à celle de la stabilité post-fabrication, ont été baignés et caractérisés quelques mois après leur élaboration, contrairement à tous les autres substrats qui sont caractérisés et immergés directement en fin de fabrication. Ces

problèmes de reproductibilité, nous ont amené à nous interroger sur l'évolution de l'interface en fonction du temps et des conditions de stockage.

Nos échantillons étant stockés initialement dans l'air sous différentes conditions de pression, d'humidité et de température, nous nous intéressons tout d'abord à l'évolution de leurs interfaces dans diverses conditions de pression et d'humidité. Puis, pour se rapprocher des conditions finales d'utilisation de notre matériau, nous étudions son vieillissement dans l'EDI en fonction de la température du bain et du taux de réticulant. Sur plus de 5 mois, nous menons une étude systématique des angles d'avancée et de reculée mesurés via la technique de la goutte posée. Nous optons pour cette technique car malheureusement, en début d'expérience la bulle captive ne nous permet pas d'étudier les films hautement hydrophiles. La sensibilité de cette technique est limitée pour des angles inférieurs à 20°. De plus, dans le cas de surface très hydrophile voire superhydrophile, la présence d'un film d'eau très stable à l'interface empêche le dépôt de la bulle. Obligés d'utiliser la technique de la goutte posée, nous prenons nos précautions en travaillant uniquement en mode dynamique et en contrôlant la température et le taux d'humidité lors de nos mesures. Finalement, nous portons notre attention sur l'angle d'avancée sachant que celui de reculée n'évolue pas et n'est pas forcément représentatif du polymère totalement hydraté (section 3.2.1.2). La présentation des résultats est suivie d'une discussion afin d'expliquer nos observations au regard de la littérature consacrée à la mouillabilité et la relaxation des polymères.

3.2.3.2 Protocole

Quand les échantillons sont stockés sous vide, le vide de la boîte est rompu 30 min avant la sortie des échantillons. Une fois les échantillons à atmosphère ambiante, nous attendons 10 min avant de les caractériser. Quand les échantillons sont gardés dans un bain d'EDI, ils sont caractérisés systématiquement 10 min après avoir été séchés avec une soufflette de N₂. Nous réalisons par la technique de la goutte posée, 2 à 3 mesures d'angle d'avancée et de reculée à divers endroits de chaque substrat. Les résultats présentés ci-dessous correspondent à la moyenne de ces mesures et l'erreur associée résulte du calcul de l'écart-type. Toutes ces mesures dynamiques d'angle ont été réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre 2 section 2.1.4. Les échantillons utilisés dans chaque étude ont été fabriqués par enduction centrifuge (section 3.1.2.2), cependant ils peuvent émaner de lots de fabrication différents selon les conditions testées.

3.2.3.3 Impact de la pression et de l'humidité

Dans un premier temps, nous étudions uniquement l'évolution d'échantillons non-réticulé et réticulé avec 1 %pds de GOPS. Nous nous concentrons sur ces formulations pour avoir un aperçu de deux situations extrêmes, couramment utilisées dans la littérature.

Chaque échantillon est divisé en trois parties, chacune étant entreposée dans des conditions de stockage différentes. La première est placée dans une boîte en plastique à atmosphère ambiante, la seconde dans l'EDI et la troisième dans un caisson sous vide en présence d'un déshumidificateur (pression de -0.1 MPa et humidité relative < 25 %). Pour s'affranchir des variations de température, tous les substrats sont entreposés au même endroit d'une salle à environnement « contrôlé ». Sur 6 mois, la température de la salle varie entre 16 °C et 25 °C et son humidité relative entre 28 % et 55 %.

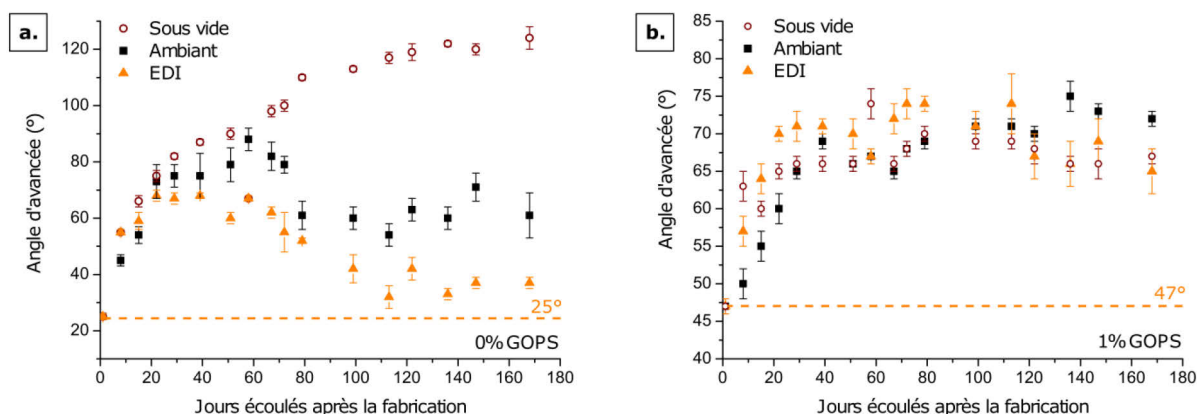


Figure 3. 10 Evolution de l'interface en fonction du temps et des conditions de stockage : variation des angles d'avancée mesurés par la technique de la goutte posée sur des films de PEDOT:PSS non-réticulé (a) et réticulé avec 1 % de GOPS (b). Les échantillons sont stockés sous un vide léger (cercles blancs et bordeaux), à atmosphère ambiante (carrés noirs) et dans l'EDI (triangles orange). Les lignes orange représentent la valeur de l'angle d'avancée initial.

Dans les premières semaines, les conditions de stockage n'impactent pas particulièrement l'évolution de la mouillabilité du **PEDOT:PSS non-réticulé** (Figure 3. 10.a). Sur cette courte période, le polymère devient de plus en plus hydrophobe : son angle d'avancée initial de $25 \pm 1^\circ$ augmente vers des valeurs comprises entre $70 \pm 2^\circ$ et $75 \pm 2^\circ$. A partir de la 4^{ème} semaine, l'échantillon immergé dans l'eau a atteint son angle maximum de $70 \pm 2^\circ$. Celui-ci commence alors à diminuer pour stagner à partir du 4^{ème} mois autour d'une valeur moyenne de $35 \pm 4^\circ$. Quant à l'angle d'avancée de la partie stockée à atmosphère ambiante, il suit une tendance similaire, mais il atteint sa valeur maximale de $88 \pm 4^\circ$ plus tardivement, au bout du 2^{ème} mois. Puis il stagne à $60 \pm 4^\circ$ à partir du 4^{ème} mois. Finalement seul l'échantillon stocké à faible pression et humidité relative, voit son hydrophobie augmentée tout au long de l'expérience jusqu'à atteindre un angle de $124 \pm 4^\circ$.

De plus, à partir du 67^{ème} jour, nous notons l'apparition de **phénomène de stick-slip** lors de la caractérisation du substrat non-réticulé entreposé dans l'eau. Ces phénomènes sont marqués par une avancée non continue de la ligne triple^u, qui tend à se bloquer avant de connaître une avancée brutale. Ces mouvements saccadés sont généralement attribués à des hétérogénéités physiques ou chimiques de la surface¹⁸⁵⁻¹⁸⁷. Alors que ces processus sont rarement observés sur l'échantillon stocké à atmosphère ambiante, ils se développent systématiquement à partir du 79^{ème} jour sur les films non-réticulés stockés sous vide. Connaissant la faible rugosité des films ($R_a < 6 \text{ nm}$)^v, les échantillons stockés sous vide et dans l'eau semblent présenter des ségrégations de phase à mesure que le temps s'écoule. L'interface paraît connaître une réorganisation au cours du temps.

Finalement, si nous considérons la mouillabilité **après le 4^{ème} mois**, le film tend à être plus hydrophile à mesure que la quantité d'eau dans le milieu de stockage augmente. Alors que l'angle d'avancée de l'échantillon immergé est de $35 \pm 4^\circ$, celui de la partie

^u La ligne triple est la frontière entre les trois phases de la goutte (liquide, solide et gaz). Elle représente la pointe de l'angle mesuré.

^v La rugosité moyenne donnée ici, est mesurée dans l'air sur des profils de $100 \mu\text{m}$, avec un profilomètre dont la pointe présente un rayon de courbure de $2 \mu\text{m}$.

stockée à humidité ambiante est de $60 \pm 4^\circ$ et celui stocké dans le vide dans un environnement plus sec est de $124 \pm 4^\circ$.

Par contraste, le **film réticulé** est moins sensible aux conditions de stockage. Quel que soit le milieu dans lequel il réside, le matériau présente un angle d'avancée qui augmente rapidement le premier mois de $47 \pm 1^\circ$ à $70 \pm 1^\circ$ et stagne ensuite autour de $70 \pm 3^\circ$. De plus, son angle d'avancée varie nettement moins que celui du film non-réticulé. Il gagne seulement 23° contrairement au polymère non-réticulé qui peut gagner entre 45° et 99° suivant ses conditions de stockage et la période considérée. Finalement, aucun phénomène de *stick-slip* n'est perceptible. La présence du réticulant limite la réorganisation du PEDOT:PSS, son interface paraît plus stable.

3.2.3.4 Impact de la température

Le vieillissement des polymères et l'évolution de leur interface étant régie par des mécanismes thermodynamiques, la température devrait impacter l'évolution de la mouillabilité. Nous considérons donc des échantillons de PEDOT:PSS non-réticulés et réticulés (1 %pds de GOPS) stockés dans de l'EDI à 5°C , à 37°C et à température ambiante variant entre 16°C et 25°C . Les échantillons sont caractérisés à température ambiante minimum 20 min après leur sortie de l'étuve ou du réfrigérateur.

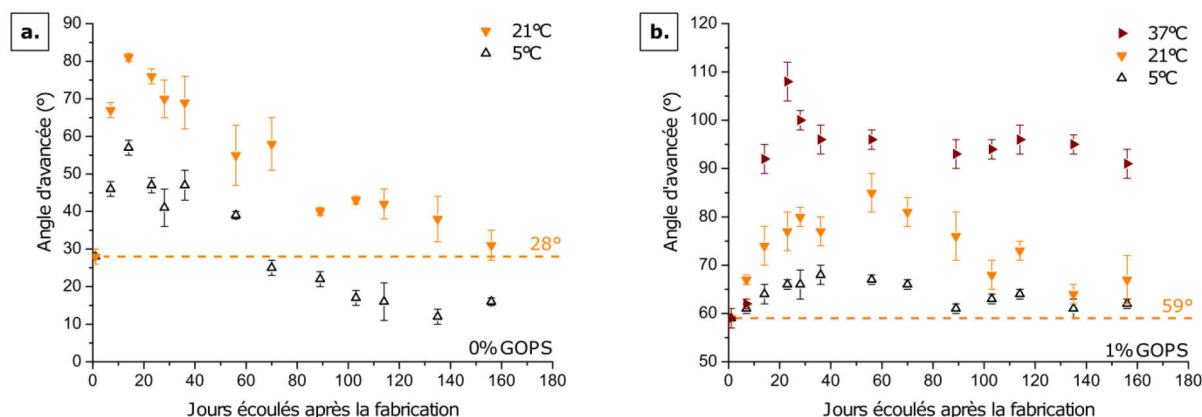


Figure 3. 11 Evolution de l'interface immergée dans l'EDI en fonction de la température : variation des angles d'avancée mesurés par la technique de la goutte posée sur des films de PEDOT:PSS non-réticulé (a) et réticulé avec 1 %pds de GOPS (b). Les lignes orange représentent la valeur de l'angle d'avancée initial.

L'échantillon **non-réticulé** connaît une forte augmentation de son angle de contact sur les deux premières semaines (Figure 3. 11.a). Partant de $28 \pm 2^\circ$, l'angle d'avancée gagne 29° voire 53° quand le substrat est maintenu à 5°C ou à température ambiante, respectivement. Ensuite, il diminue et se stabilise autour de $15 \pm 3^\circ$ et $35 \pm 5^\circ$ suivant la température. Ainsi plus cette dernière est élevée, plus l'interface montre des variations importantes et moins elle est hydrophile.

L'échantillon **réticulé** suit la même tendance (Figure 3. 11.b). Dans le premier mois, l'angle de contact gagne seulement 9° à 5°C , 26° à température ambiante et 49° à 37°C . Ensuite, il diminue à nouveau pour stagner à 62° , 65° et 92° à 5°C , environ 20°C et 37°C , respectivement.

Quelles que soient la température de stockage et la nature de l'échantillon immergé dans l'eau, l'évolution de l'angle de contact est marquée par trois étapes : une croissance sur les premières semaines suivie d'une diminution et d'une stabilisation. De plus, nous notons un accroissement de l'amplitude des variations accompagnée de l'augmentation de l'hydrophobie du matériau avec la température. Finalement, le réticulant diminue et ralentit les modifications de l'angle de contact. Nous notons des variations deux à trois fois plus faibles sur les surfaces réticulées.

3.2.3.5 Quel taux de réticulant, pour un vieillissement limité ?

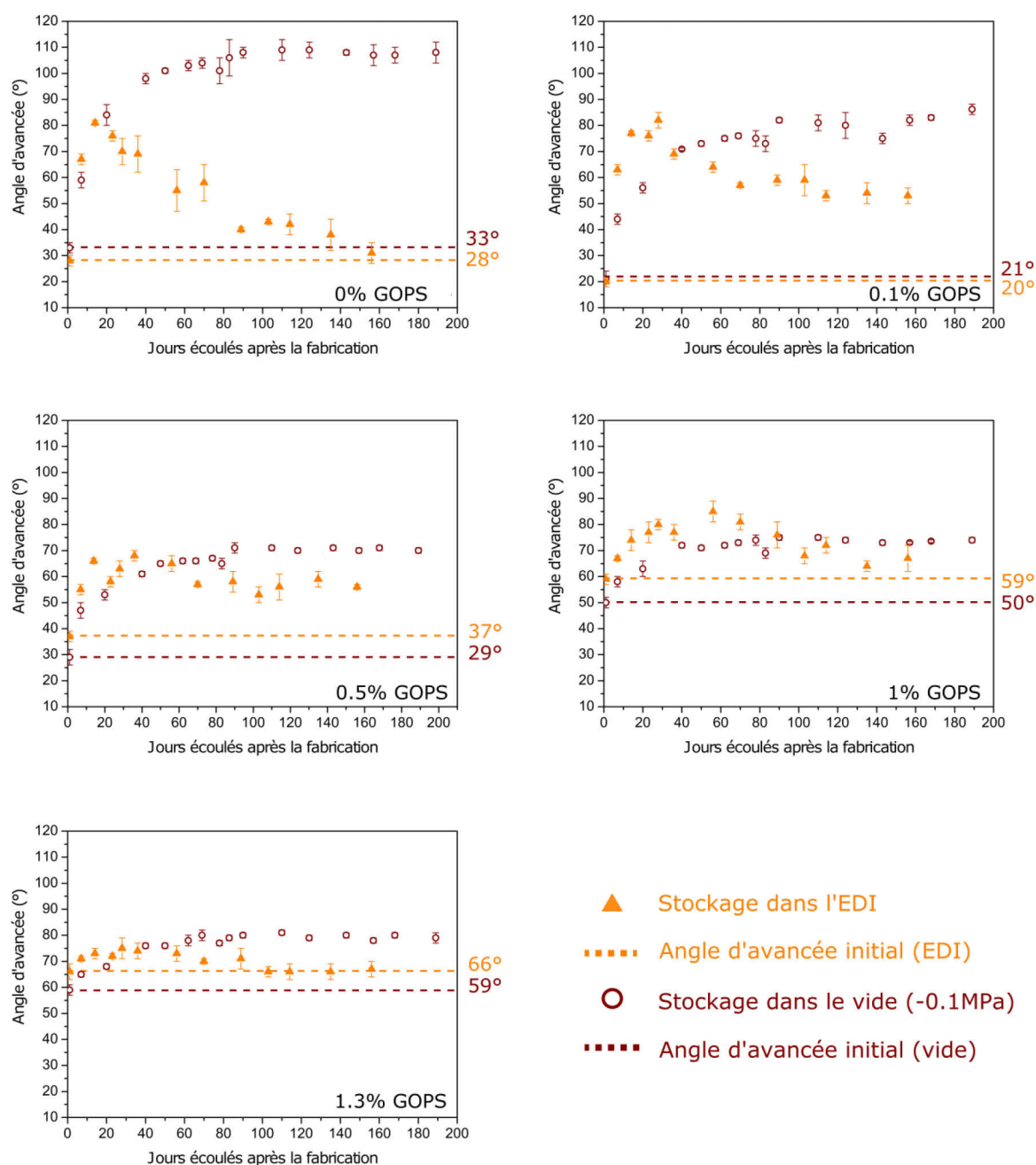


Figure 3. 12 Impact du réticulant sur l'évolution en fonction du temps, de l'angle d'avancée de films stockés dans l'EDI (triangles oranges) ou sous vide à -0.1 MPa (cercles bordeaux).

Pour étudier l'impact de l'ajout de réticulant, nous suivons pendant 5 à 6 mois l'évolution de deux séries de polymères contenant 0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1 % et 1.3 %pds de GOPS. La première série est stockée sous un vide léger (-0.1 MPa) et la seconde dans de l'EDI à température ambiante. Ces deux lots siègent dans le même environnement « contrôlé » que les échantillons présentés précédemment (variation des températures entre 16 et 25 °C).

Les **échantillons stockés dans l'air**, deviennent tous de plus en plus hydrophobes pendant les deux premiers mois. Ensuite leur angle d'avancée se stabilise. La présence de réticulant n'empêche pas totalement l'évolution de l'interface mais limite l'amplitude des variations. Ainsi, les films contenant 0.1 %, 0.5 %, 1 % ou 1.3 %pds de GOPS présentent un angle d'avancée qui augmente de 65°, 41°, 24° ou 20°, alors que le polymère non-réticulé présente un changement d'angle de contact supérieur à 73° (Figure 3. 12 symboles bordeaux). De plus, la caractérisation du polymère non-réticulé est marquée par l'apparition de phénomènes de *stick-slip* à partir du 50^{ième} jour contrairement à celle des autres films qui présentent un déplacement fluide de la ligne triple. La présence de réticulant semble empêcher la ségrégation de phase sur le polymère.

Comme dans les études précédentes, les **échantillons immergés** dans l'eau, voient leur angle de contact augmenter dans les premières semaines voire premiers mois, avant de diminuer et de se stabiliser. La présence de réticulant limite aussi l'amplitude des variations sans pour autant les empêcher (Figure 3. 12 symboles oranges). Ensuite, l'angle mesuré après stabilisation de l'interface augmente avec la quantité de réticulant ajouté pour tendre vers l'angle d'avancée du GOPS pur^w d'une valeur de $69 \pm 3^\circ$. Ainsi le polymère non-réticulée présente un angle de $31 \pm 4^\circ$, alors que des films comportant 0.1 % et 1.3 %pds de réticulant ont un angle d'avancée de $53 \pm 3^\circ$ et de $67 \pm 3^\circ$, respectivement. De plus, nous notons des mouvements saccadés de la ligne triple à partir du 25^{ième} jour sur le polymère non-réticulé et à partir du 70^{ième} jour sur le polymère avec 0.1 %pds de GOPS. Le réticulant ralentit la réorganisation de l'interface voire empêche l'apparition de phases de différentes natures sur l'interface.

Peu importent les conditions de stockages, les variations de l'angle d'avancée diminuent à mesure que le polymère est chargé en réticulant. De plus quelle que soit la composition du matériau, son interface semble relativement stable après deux mois stocké dans l'air ou quatre mois dans l'eau. Finalement, les échantillons gardés dans l'air sont systématiquement plus hydrophobes que ceux immergés dans l'eau. Cette différence entre l'état hydraté et sec du polymère, tend à diminuer grandement avec l'ajout de réticulant : nous notons une différence de 78° pour le polymère non-réticulé, qui se réduit à 12° pour celui comportant 1.3 %pds de GOPS.

3.2.3.6 Discussion

Tout d'abord, nous nous intéressons à la **reproductibilité** de nos observations en comparant le comportement de films de même nature émanant de différents lots de fabrication. Si nous considérons les échantillons non-réticulés ou réticulés avec 1 %pds

^w Pour évaluer la mouillabilité du GOPS pur, nous déposons la solution pure de réticulant sur du verre en utilisant le même procédé d'enduction centrifuge que celui permettant de fabriquer les films de PEDOT:PSS. L'échantillon est ensuite caractérisé par la technique de la goutte posée.

de GOPS présentés dans les études concernant les conditions de stockages et le réticulant, ils ont été fabriqués à des dates distinctes selon leur usage. Leurs courbes ne présentent pas exactement les mêmes valeurs cependant elles suivent les mêmes évolutions au cours du temps (Figure 3. 13). Ainsi, les polymères non-réticulés et réticulés avec 1 %pds de GOPS stockés dans le vide présentent un angle d'avancée qui augmente avec le temps. Les angles de contact en fin d'expérience dépendent du lot de production. Ils diffèrent d'une quinzaine de degrés pour les échantillons non-réticulés et de moins de dix degrés pour les films réticulés. Il en est de même lorsque les substrats sont stockés dans l'EDI. Nous notons quelques différences au niveau des valeurs mais quel que soit le lot de fabrication, l'angle d'avancée présente une évolution en trois phases plus ou moins nettes en fonction de la composition du film. Nos procédés de fabrication ne permettent pas de produire des échantillons en contrôlant parfaitement la chimie de surface. Par contre, le vieillissement du polymère étudié ne semble pas sensible à ces écarts de compositions, son comportement est conservé.

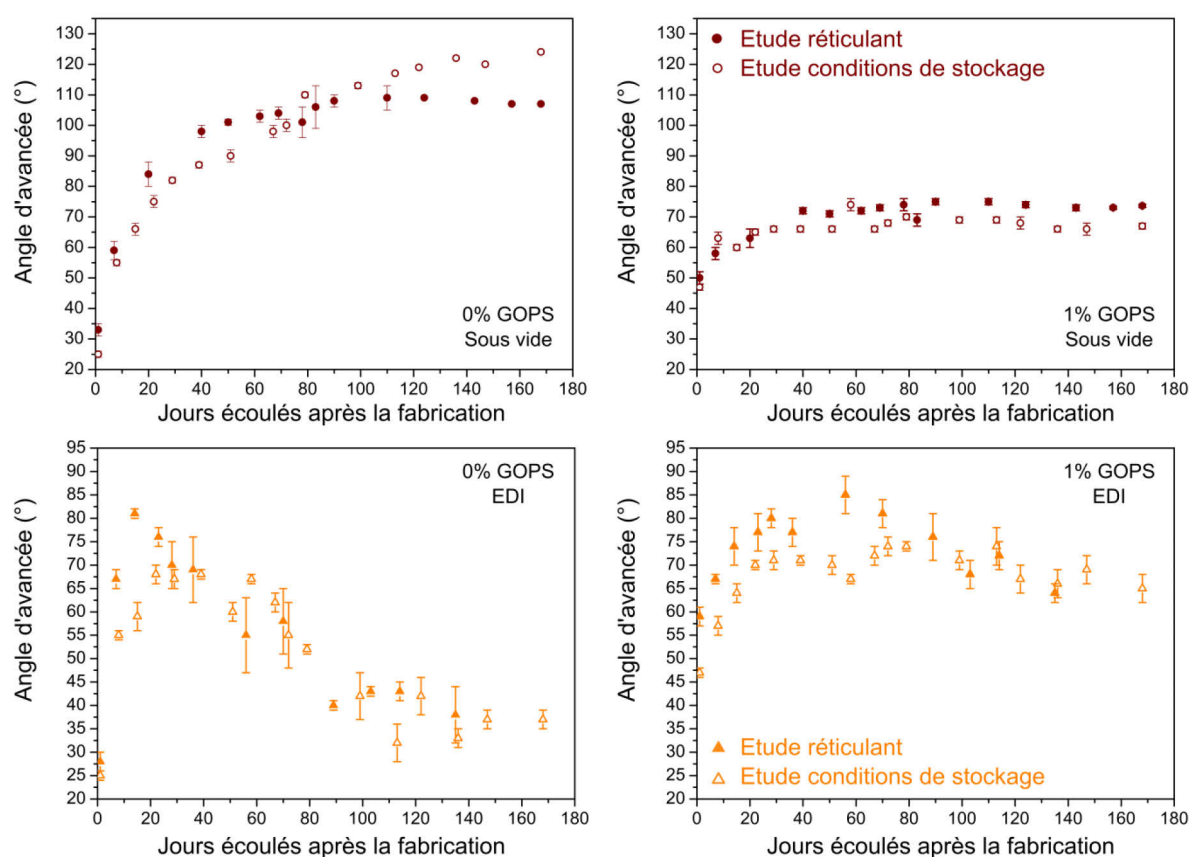


Figure 3. 13 Evolution de l'angle d'avancée des échantillons non-réticulés et réticulés avec 1 %pds de GOPS stockés dans le vide (symboles bordeaux) ou dans l'EDI (symboles orange) : comparaison des tendances suivies par des échantillons issus de différents lots de fabrication et utilisés soit dans l'étude sur le réticulant, soit sur celle concernant les conditions de stockage.

Ensuite, pour expliquer les tendances observées, nous nous intéressons au comportement des polymères. Etant donné la taille et le poids moléculaire de leurs chaînes, ces matériaux ont des propriétés de structure et de surface qui tendent à évoluer avec le temps, la température, l'humidité et le milieu ambiant¹⁸⁸. Les mécanismes à l'origine des variations de la composition de l'interface sont variés. Ils peuvent être liés à la capacité du matériau à absorber de l'eau, à la mobilité de ses chaînes qui peuvent se réorienter, à

un manque de liaisons inter-chaînes fortes qui conduit à des dissolutions partielles, etc. Nous présentons ci-dessous des **éclairages mécanistiques** quant à l'évolution temporelle de la mouillabilité du PEDOT:PSS, observée précédemment en fonction des conditions de stockage, de la température et du taux de réticulant.

Stocké dans un vide léger, le PEDOT:PSS tend à être de plus en plus hydrophobe. Nous pensons que ce comportement provient de la **réorganisation de ses chaînes**. En effet, les polymères réorientent leurs chaînes et changent de mouillabilité en fonction du milieu environnant¹⁸⁹ afin de minimiser leur énergie de surface. Dans un environnement peu humide, des chaînes ayant peu d'affinité avec l'eau s'étirent vers l'extérieur. A l'inverse, des chaînes hydrophiles se recroquevillent vers le cœur de matériau contenant des molécules d'eau absorbées. Nous supposons qu'à mesure que le temps passe, de plus en plus de chaînes hydrophobes de PEDOT parviennent à enrichir la surface, le taux de PSS présent en surface diminue et l'angle de contact augmente. Nos mesures XPS sur des échantillons avec différents angles de contact, fabriqués par enduction centrifuge, vont dans ce sens (Figure A. 1 en Annexe). Par exemple, un substrat non-réticulé avec un angle d'avancée de $70 \pm 2^\circ$ a un taux de PSS rapporté au PEDOT en surface de 1.5^x , alors qu'un échantillon avec un angle d'avancée de $120 \pm 2^\circ$ a un taux de PSS de 1.2. Ainsi, plus il y a de PEDOT en surface et plus le film semble hydrophobe.

Stocké dans l'eau, le PEDOT:PSS présente une évolution de mouillabilité s'établissant en trois phases marquées par une augmentation de l'angle de contact, suivie de sa diminution et de sa stabilisation. Ces variations peuvent être liées à la réorganisation des chaînes de PSS hautement hydrophiles, suivant deux mécanismes avec deux cinétiques distinctes : une **dissolution rapide** de chaînes faiblement ancrées et une **réorganisation plus lente** des chaînes fixées au polymère. Ainsi, les chaînes de PSS en excès, faiblement liées au PEDOT, peuvent se réorienter facilement vers la solution. Etant donné leur grande affinité avec l'eau et leur faible ancrage dans la maille, elles se détachent du système polymère pour rejoindre le milieu. Le taux de PSS en surface diminue, l'échantillon est de moins en moins hydrophile. Au contraire, les chaînes de PSS fortement liées au PEDOT, ne peuvent pas quitter facilement le matériau. Plus contraintes et donc moins mobiles, elles nécessitent plus de temps pour se réorienter vers la surface. L'angle de contact diminue à nouveau à partir du moment où toutes les chaînes faiblement ancrées sont parties et que seules persistent ces chaînes « attachées » au polymère. A terme, toutes les chaînes capables de rejoindre l'interface l'ont fait, la mouillabilité se stabilise. Ces explications sont soutenues par le fait qu'en fin d'expérience, les échantillons non-réticulés stockés dans l'eau sont moins épais que ceux stockés dans l'air sec. Nous notons une différence de 13 % correspondant à une dizaine de nanomètres^y. A l'inverse, les échantillons réticulés avec 1 %pds de GOPS dont l'évolution de la mouillabilité dans l'eau est limitée, ne présentent pas de variation d'épaisseur détectable au profilomètre.

A atmosphère ambiante, le polymère non-réticulé présente une évolution temporelle de sa mouillabilité similaire à celles des substrats immergés dans l'eau. De plus, il connaît aussi une diminution de son épaisseur. A priori, l'augmentation initiale de son angle de contact provient d'une dissolution partielle de ses chaînes de PSS dans la goutte ou lors

^x Ce taux représente le rapport de l'aire des pics associés au PSS sur celle des pics du PEDOT. Un taux de PSS à 1.5 signifie qu'il y a 1.5 fois plus de PSS que de PEDOT.

^y Ces mesures de hauteur sont à considérer avec précautions car elles ont été réalisées avec un profilomètre présentant une plus faible résolution que l'AFM.

de son rinçage rapide après caractérisation. Les deux étapes suivantes résultent de la réorganisation de ses chaînes PSS fortement ancrées dans le polymère. A l'inverse le polymère réticulé, montre une mouillabilité qui évolue de manière semblable à l'échantillon stocké dans le vide et ne présente pas de variation d'épaisseur.

Si nous comparons les angles de contact **d'échantillons stockés dans l'eau ou dans l'air à différents taux d'humidité**, le PEDOT:PSS non-réticulé présente un comportement similaire à celui des hydrogels¹⁷¹⁻¹⁷³. Il tend à être plus hydrophile à mesure que l'humidité augmente. Lorsqu'il est immergé dans l'eau, ses chaînes polaires présentant une forte affinité avec l'eau s'étendent vers la solution, ce qui diminue la présence de PEDOT à l'interface et son angle d'avancée. Inversement, lorsqu'il est dans une atmosphère plus sèche, ces chaînes hydrophiles se rétractent pour se diriger vers le cœur du matériau, la surface paraît plus riche en PEDOT et plus hydrophobe.

Quelles que soient les conditions de stockage, les variations de la mouillabilité du PEDOT:PSS semblent liées à la capacité de réorganisation du matériau, elle-même contrôlée par la mobilité de ses chaînes. Ainsi, tout paramètre agissant sur cette mobilité change l'évolution temporelle de la mouillabilité.

Intuitivement, l'augmentation de la **température** devrait faciliter le mouvement des chaînes et augmenter ainsi les variations de la mouillabilité, ce qui se vérifie dans nos expériences réalisées dans l'eau à 5 °C, environ 20 °C et 37 °C. Les échantillons stockés dans des milieux plus chauds présentent une augmentation initiale de l'angle de contact plus brutale, ce qui peut être synonyme d'une perte plus importante de PSS. L'échantillon réticulé placé à 37 °C semble connaître une perte initiale de PSS qui ne parvient pas à être compensée par l'arrivée en surface de chaîne PSS ancrées dans le polymère. Le taux de PEDOT reste plus élevé qu'au départ de l'expérience, la surface est plus hydrophobe. Cette hypothèse est soutenue par nos mesures XPS. Alors que l'échantillon à 37 °C a un taux de PSS de 1.8 et un angle d'avancée de $91 \pm 3^\circ$ avant et après les mesures XPS, ses homologues entreposés à 20 °C et 5 °C ont des taux de PSS en surface de 2.8 et 2.6 et des angles d'avancée après les essais XPS de $62 \pm 5^\circ$ et $70 \pm 1^\circ$. De plus, nous notons une diminution en surface du taux de réticulant à 37 °C. La quantité de silicium rapportée à celle du soufre^z est de 0.37 et de 0.66/0.68 lorsque l'échantillon est stocké à 37 °C et à 5 °C/20 °C. Finalement, il apparaît que cette transformation est irréversible. En effet, l'échantillon réticulé maintenu 6 mois à 37 °C présente toujours un angle d'avancée de $91 \pm 2^\circ$, après un mois et demi à température ambiante.

A l'inverse, le **réticulant** contraint la maille polymère et limite la mobilité des chaînes, ce qui ralentit et diminue les variations de la mouillabilité du PEDOT:PSS. Ainsi, les fluctuations de l'angle d'avancée diminuent à mesure que le taux de réticulant augmente.

En résumé, comme ses homologues polymères, le PEDOT:PSS présente une mouillabilité grandement dépendante du temps, de la température et du taux d'humidité de son environnement. Présentant des chaînes mobiles de différentes natures, avec des groupes polaires ou non, son interface tend à se réorganiser en fonction des conditions de stockage. Pour approfondir cette étude et déterminer les mécanismes réellement en

^z Les protocoles de mesure du taux de réticulant est décrit dans la section 3.1.3.

jeu lors du vieillissement de l'interface, il faudrait être en mesure de caractériser la composition de l'interface et ses hétérogénéités chimiques à plus petite échelle en utilisant par exemple l'AFM¹⁰⁵ ou d'autres techniques fonctionnant en liquide comme la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)¹⁹⁰ ou la spectroscopie de génération de fréquence somme (*Sum frequency generation spectroscopy*)¹⁸⁹. D'un point de vue pratique, la présence de réticulant diminue l'amplitude des variations de l'angle d'avancée dès l'ajout de 0.1 %pds de GOPS. Mais, quelle que soit la composition du matériau, il faut compter deux à quatre mois avant d'obtenir une surface relativement stable.

3.2.4 Conclusion

Notre première étude méthodologique montre que les techniques de la goutte posée et de la bulle captive ne sont pas nécessairement équivalentes. En effet, appliquées aux matériaux avec un comportement d'hydrogel comme le PEDOT:PSS, il est préférable d'étudier systématiquement les angles d'avancée et de reculée caractérisés dans des environnements proches de leur usage final car le matériau ne présente pas tout à fait la même mouillabilité s'il est étudié dans l'air par la goutte posée ou en solution par la bulle captive. Les différences observées semblent liées à la capacité du polymère à absorber de l'eau, ce qui lui confère différents états d'hydratation en fonction de son environnement.

De plus, l'utilisation conjointe de la goutte posée et de la bulle captive en mode statique permet de déterminer l'angle d'avancée et de reculée de films immergés. Cependant cette alternative doit être réalisée en contrôlant soigneusement les conditions expérimentales car nous avons montré que la goutte posée présente des résultats variables en fonction de la durée de la mesure et du taux d'humidité.

La mouillabilité se présente comme un bon marqueur de l'évolution de la surface. En effet, elle a permis de mettre en évidence le changement de composition de la surface mesuré par XPS dans les premières heures de bain suivant la fabrication des échantillons. Ainsi, le PEDOT:PSS qu'il soit réticulé ou non, nécessite un bain de plus de 10 h pour retirer la phase riche en PSS qui se ségrège en surface lors de sa fabrication. Cette ségrégation était déjà connue. Cependant, il était admis que quelques minutes voire une heure suffisaient à retirer cette couche superficielle.

Finalement, le milieu de stockage ainsi que la température influencent grandement l'évolution de la mouillabilité des échantillons sur le long terme. Le vieillissement peut être limité par la présence de réticulant. Effectivement, à partir de 0.1 %pds de GOPS, les échantillons gardés dans l'eau ou dans l'air présentent des variations d'angle de contact plus faibles. Il faut tout de même attendre deux à quatre mois avant que la surface ait un angle d'avancée vraiment stable.

3.3 Hydrogel et propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du substrat peuvent être cruciales dans les phénomènes de bioadhésion. Alors que le PEDOT:PSS est connu pour sa faible dureté, la présence du réticulant peut modifier drastiquement les propriétés du polymère. Même si le PEDOT:PSS se trouve sous sa forme réticulée pour les applications en milieu

biologique, l'impact du réticulant sur l'aptitude à absorber de l'eau et sur les propriétés mécaniques du polymère restent peu étudiées.

Dans cette partie, nous mesurons le taux de gonflement du polymère et l'évolution de son Module d'Young en fonction du taux de GOPS introduit dans la formulation. Puis nous analysons ces résultats au regard de la littérature consacrée aux hydrogels.

3.3.1 Impact du réticulant sur la prise en eau du PEDOT:PSS

3.3.1.1 Introduction

Etant donnée la présence de PSS hautement hygroscopique, le PEDOT:PSS tend à absorber de l'eau provenant de son milieu^{169,191}. De plus, il a été mesuré par profilomètre optique qu'un film de 400 nm de PEDOT:PSS non-réticulé présente un taux d'hydratation de 155 % lorsqu'il est plongé dans une solution aqueuse de chlorure de potassium à 10 mM, alors qu'un film réticulé avec 1 %pds de GOPS gonfle de seulement 35 %¹⁶⁵. Le réticulant semble affecter grandement l'aptitude du polymère à absorber de l'eau, cependant aucune étude ne décrit systématiquement l'impact du taux de réticulant sur celui de gonflement.

Pour mieux comprendre l'origine de ce gonflement, nous nous intéressons au comportement des hydrogels polyélectrolytes, matériaux auxquels peut être rattaché le PSS. En effet, ce polymère hydrophile est porteur de groupes ionisables à l'origine d'une pression osmotique^{aa} dans le gel qui se traduit par l'absorption de solvant¹⁹². Le degré d'absorption maximale est déterminé par l'équilibre entre la pression osmotique et la force liée à l'élasticité du réseau polymère. A mesure que le solvant pénètre dans le matériau, la force élastique de rappel de la maille augmente et limite l'extension du réseau polymère, à l'image d'un ressort que l'on étire. Ainsi, le taux de gonflement du matériau à l'équilibre dépend de tous les paramètres capables de modifier la pression osmotique ou l'élasticité du réseau polymère comme le pH, la concentration ionique ou la densité de réticulation. La capacité du réseau polymère à accepter des déformations étant principalement liée à la longueur des chaînes entre les nœuds de réticulation, le réticulant impacte directement la taille maximale que peut atteindre l'hydrogel lorsqu'il est plongé dans un solvant^{193,194}.

Nous étudions ici différentes compositions de PEDOT:PSS pour voir dans un premier temps, s'il présente un comportement similaire aux hydrogels et dans un second temps, si son taux d'hydratation impacte directement ses propriétés mécaniques.

3.3.1.2 Protocole de mesure

Le taux d'hydratation du PEDOT:PSS est évalué par l'intermédiaire de l'AFM Bruker Dimension 3100 connecté au contrôleur Nanoscope IIIa et équipé d'une cellule fluidique permettant de réaliser des images en mode contact^{bb} aussi bien dans l'air qu'en solution.

^{aa} La pression osmotique se définit comme la pression minimale à appliquer pour empêcher le passage du solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée. Elle est générée par la différence de concentration ionique à la frontière entre le gel et le milieu.

^{bb} Dans le mode contact, la pointe de l'AFM longe la surface comme le ferait un profilomètre. Les particularités de ce mode sont discutées dans le chapitre 2 section 2.2.2.

Nous utilisons un levier triangulaire présentant une constante de raideur de 0.24 N/m (Modèle SNL-10 C de chez Brucker).

Pour mesurer les épaisseurs des films, nous effectuons une tranchée dans le polymère jusqu'à ce que la lame en verre sur laquelle il est déposé apparaisse. Puis nous mesurons la hauteur de la marche entre notre référence (le verre) et le haut du film en réalisant à 0.5 Hz des images de 20 μm x 20 μm comportant 256 lignes. Une fois les images acquises, nous relevons légèrement la pointe, maintenons l'échantillon dans la même position par rapport à la pointe et ajoutons de l'EDI sur le polymère et la pointe. Après 30 à 60 min d'attente, nous mesurons la hauteur du film pleinement hydraté de la même façon que nous l'avons réalisé dans l'air (Figure 3. 14). Ce temps a été jugé suffisant car entre 10 min et 3 h après hydratation, le taux de gonflement ne varie pas.

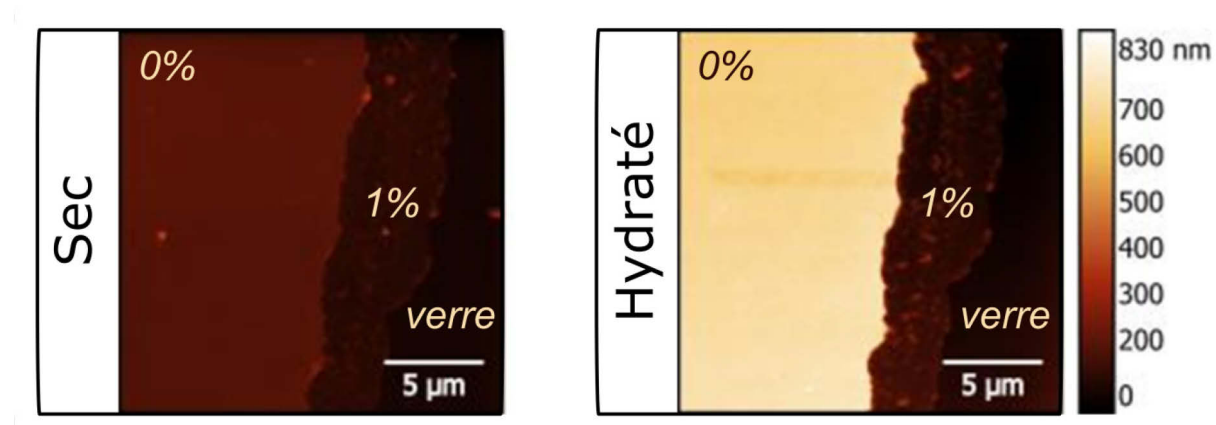


Figure 3. 14 Images AFM d'un film non-réticulé avant (à gauche) et après hydratation dans l'EDI (à droite) : le film de PEDOT:PSS (phase 0 %) est déposé sur une couche d'accroche de polymère réticulé avec 1 %pds de GOPS (phase 1 %), lui-même fixé sur une lame en verre.

Le taux de gonflement correspond à l'épaisseur d'un film hydraté divisé par son épaisseur à sec. Nous prenons en compte le fait que la couche d'accroche composée de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS gonfle différemment que les couches mises au-dessus, en retirant la hauteur de l'accroche à l'épaisseur totale. Nous avons accès à cette hauteur car lorsque nous effectuons la tranchée, nous parvenons à retirer par endroit uniquement la couche supérieure (Figure 3. 14). Le taux de gonflement du gel réticulé avec x %pds de GOPS ($T_{\text{Gonfl.}}(Gx)$) s'exprime en fonction des hauteurs totales du film hydraté (H_{tot}) et sec (h_{tot}), et en fonction du taux de gonflement de l'accroche ($T_{\text{Gonfl.}}(G1)$) et de la hauteur de l'accroche sèche (h_{G1}) :

$$T_{\text{Gonfl.}}(x) = \frac{H_{\text{tot}} - h_{G1} \cdot T_{\text{Gonfl.}}(G1)}{h_{\text{tot}} - h_{G1}}$$

Nous supposons ici que le taux de gonflement mesuré sur un film entièrement composé de polymère réticulé avec 1 %pds de GOPS ne dépend pas de la hauteur initiale du film sec. En effet, le taux de réticulant est calculé sur un film de 170-200 nm alors que la couche d'accroche mesure entre 27 et 40 nm.

L'erreur de chaque épaisseur (ΔH_{tot} , Δh_{tot} et Δh_{G1}) est calculée à partir des écart-types des hauteurs mesurées sur les images AFM analysées avec le logiciel Gwyddion¹⁹⁵. L'incertitude du taux de gonflement est calculée en réalisant la différentielle de la formule précédente :

$$\frac{\Delta T_{Gonfl.}(x)}{T_{Gonfl.}(x)} = \frac{\Delta H_{tot}}{H_{tot} - h_{G1} \cdot T_{Gonfl.}(G1)} + \frac{h_{G1} \cdot \Delta T_{Gonfl.}(G1)}{H_{tot} - h_{G1} \cdot T_{Gonfl.}(G1)} + \frac{\Delta h_{tot}}{h_{tot} - h_{G1}} + \Delta h_{G1} \left| \frac{1}{h_{tot} - h_{G1}} - \frac{T_{Gonfl.}(G1)}{H_{tot} - h_{G1} \cdot T_{Gonfl.}(G1)} \right|$$

Afin d'évaluer la stabilité de la fabrication et la reproductibilité de nos caractérisations, nous analysons trois séries d'échantillons fabriqués à quelques semaines d'intervalle (le 28 avril, le 9 mai et le 18 mai). Chaque série comporte 5 films élaborés par enduction centrifuge à partir de solutions de PEDOT:PSS avec 0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1 % et 1.3 %pds de GOPS déposées sur une couche d'accroche d'une trentaine de nanomètres composée de PEDOT:PSS avec 1 %pds de GOPS (Figure 3. 14). Les épaisseurs des substrats secs, réalisés tous selon le même protocole, sont répertoriées dans le Tableau 3. 3.

Date de Fabrication	PEDOT:PSS non-réticulé	0.1 %pds de GOPS	0.5 %pds de GOPS	1 %pds de GOPS	1.3 %pds de GOPS
28 avril	114 ± 6 nm	127 ± 6 nm	174 ± 5 nm	205 ± 9 nm	222 ± 4 nm
9 mai	94 ± 3 nm	123 ± 4 nm	150 ± 6 nm	189 ± 5 nm	189 ± 6 nm
18 mai	104 ± 5 nm	127 ± 4 nm	152 ± 6 nm	170 ± 5 nm	182 ± 4 nm

Tableau 3. 3 Epaisseurs des films utilisés dans le cadre de l'étude de prise en eau du PEDOT:PSS. L'épaisseur est mesurée à sec après que les échantillons aient subi un bain d'EDI de plus de 15 h suite à leur fabrication. La valeur et l'erreur correspondent à la moyenne et l'écart-type sur trois endroits de la surface.

Remarque : Cet équipement Dimension 3100 ne nous permet pas de contrôler précisément la force d'appui sur l'échantillon, ce qui peut entraîner des erreurs plus importantes sur les mesures d'épaisseur des films particulièrement ductiles (Figure A.2 en Annexe). Pour appuyer le moins fort possible et éviter la compression du film, nous nous plaçons systématiquement à la limite de décrochage de la pointe. Cet inconvénient est encore plus présent en liquide car le levier tend à défléchir spontanément sous l'effet de la différence d'adsorption d'ions entre ses deux faces, ce qui rend plus difficile le contrôle de la force d'appui.

3.3.1.3 PEDOT:PSS contenant différents taux de réticulant

Premièrement, le protocole de fabrication des échantillons est relativement reproductible et permet de réaliser des films avec des taux d'hydratation similaires. En effet, hormis pour le polymère non-réticulé, la dispersion des mesures entre les lots reste inférieure à 6 %. De plus, la prise en eau de chaque lot de fabrication suit la même évolution en fonction du taux de réticulant (Figure 3. 15). L'ajout de 0.1 %pds de GOPS diminue de moitié l'aptitude du matériau à absorber le liquide. Puis au-delà de 0.5 %pds le taux de gonflement diminue légèrement à mesure que le taux de réticulant augmente. Le GOPS introduit des liaisons covalentes dans la maille polymère qui diminuent la mobilité des chaînes les unes par rapport aux autres. Ainsi, le matériau est moins apte à accepter des déformations et à laisser rentrer une grande quantité de liquide.

Deuxièmement, si nous traçons le taux de gonflement en fonction de l'inverse du taux de réticulant (encadré de la Figure 3. 15), nous obtenons une droite de coefficient directeur compris entre 0.25 et 0.26. Ce type de linéarité est aussi observé

expérimentalement dans la littérature dédiée aux hydrogels^{196,197}. Pour aller plus loin, il serait intéressant de considérer les modèles théoriques régissant la prise en eau des hydrogels polyelectrolytes. Cependant, pour assurer que notre matériau réponde à ces théories du gonflement à l'équilibre inspirées de Flory et Rehner¹⁹³, nous avons besoin de données difficiles à mesurer, comme la porosité (taille de l'espace entre les chaînes), la taille des chaînes entre deux points de réticulation, etc.. Ces pistes complémentaires centrées sur la compréhension du matériau n'ont pas été suivies car elles s'éloignent de notre objectif premier consistant à réaliser un revêtement anti-bioadhésion.

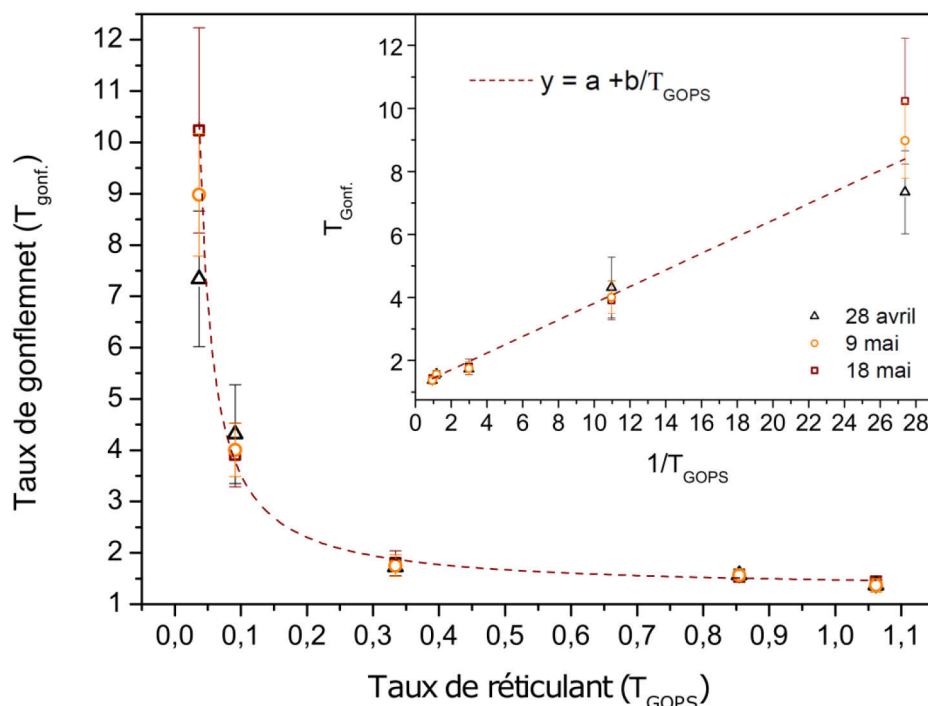


Figure 3. 15 Variation de la prise en eau du PEDOT:PSS en fonction du taux de réticulant : étude sur 3 séries d'échantillons réalisés le 28 avril (triangle noir), le 9 mai (cercle orange) et le 18 mai (carré bordeaux). Le taux de gonflement en fonction de l'inverse du taux de réticulant peut être modélisé par une fonction linéaire dont le coefficient directeur b est de 0.26 et le taux de gonflement à l'origine a est de 1.2.

Troisièmement, nous notons que cette capacité à absorber de l'eau évolue peu au cours du temps. Lorsque nous étudions deux films non-réticulés et réticulés avec 1 %pds de GPS quelques semaines après leur fabrication et 14 mois plus tard, leur prise en eau change peu. Le PEDOT:PSS présente un taux de gonflement de 5.9 ± 0.3 au départ et de 5.4 ± 0.2 après plus d'un an, alors que le polymère réticulé a un taux de gonflement de 1.5 ± 0.3 initialement et de 1.6 ± 0.2 après. A noter, ces mesures ont été réalisées dans des conditions différentes de température. Les premières ont été faites à température ambiante dans un environnement non contrôlé alors que les secondes ont été réalisées dans une salle à 21 °C. Les hydrogels étant sensibles à ce paramètre¹⁹⁷, il pourrait expliquer les différences relevées pour le gel non-réticulé.

En résumé, à l'image du comportement des hydrogels réticulés, l'ajout de réticulant impacte grandement l'aptitude du matériau à se gorger d'eau. Alors que le polymère non-réticulé peut absorber jusqu'à 10 fois son volume, le polymère réticulé avec seulement 0.5 %pds peine à doubler son volume. Pour aller plus loin dans l'étude de ce

matériau, il faudrait étudier l'évolution du taux de gonflement avec la concentration ionique du solvant et vérifier qu'il ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon.

3.3.2 Impact du réticulant sur les propriétés mécaniques

Bien que le PEDOT:PSS soit de plus en plus utilisé en milieu liquide et que le taux d'humidité affecte grandement ses propriétés mécaniques¹⁶², les études dédiées à ce polymère restent concentrées sur son comportement dans l'air. Seule une publication présente des mesures de module d'Young en liquide sur des films de PEDOT:PSS fabriqués par électropolymérisation¹⁹⁸. En plus d'utiliser une technique de mesure encore controversée (mode PeakForce-QNM de l'AFM), cette étude ne traite pas de l'impact du GOPS sur les propriétés du polymère.

3.3.2.1 Introduction

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 2 section 2.3.2.3, nous utilisons l'AFM en liquide pour analyser l'évolution des propriétés d'élasticité du PEDOT:PSS en fonction du taux de réticulant.

Les échantillons caractérisés proviennent des mêmes lots de fabrication que ceux utilisés pour l'étude de la prise en eau. Cependant, afin de s'affranchir de la réponse mécanique du substrat et d'étudier uniquement celle du polymère, nous travaillons avec des échantillons plus épais fabriqués par coulage. Le Tableau 3. 4 récapitule les épaisseurs des substrats secs. Connaissant le taux de gonflement des polymères hydratés, la hauteur des films lorsqu'ils sont étudiés en liquide devrait s'étendre entre 8 et 31 μm .

Date de Fabrication	PEDOT:PSS non-réticulé	0.1 %pds de GOPS	0.5 %pds de GOPS	1 %pds de GOPS	1.3 %pds de GOPS
28 avril	1.9 μm	3.3 μm	4.4 μm	7 μm	7.5 μm
9 mai	1.4 μm	3.4 μm	4.3 μm	7 μm	7 μm
18 mai	3.1 μm	3.9 μm	4.2 μm	7.4 μm	5.5 μm

Tableau 3. 4 Epaisseurs des films utilisés dans le cadre de l'étude de l'élasticité du PEDOT:PSS. L'épaisseur est mesurée par un profilomètre au centre de l'échantillon alors qu'il a été séché après un bain d'EDI de plus de 15 h.

Les valeurs des modules d'Young calculés par cette méthode de spectroscopie de force sont sensibles aux **conditions de caractérisation** et d'analyse. En effet, elles dépendent de deux principaux paramètres, la profondeur d'indentation et l'évolution en fonction de la déformation, de l'aire de contact entre la pointe et l'échantillon^{153,199}. Ainsi des paramètres tels que la géométrie de la pointe, la raideur du levier, la plage des données analysées peuvent moduler les valeurs calculées.

Idéalement, il est préférable de travailler avec une **pointe sphérique** afin de s'approcher des valeurs « vraies » de module d'Young. Cette géométrie évite d'appliquer des contraintes localisées trop élevées, qui peuvent induire des déformations non linéaires, ce qui n'est pas pris en compte par les modèles utilisés pour calculer le module d'Young. Lorsque l'usage de ce type de géométrie n'est pas possible, il faut à minima

utiliser le même système pointe-levier pour caractériser et comparer différents matériaux.

Dans notre expérience, nos polymères présentant des élasticités qui s'échelonnent sur trois ordres de grandeur, nous rencontrons des difficultés à caractériser toute la série des substrats PEDOT:PSS avec un seul levier à pointe sphérique. Effectivement, ces leviers dont la pointe est collée présentent généralement une robustesse moindre^{cc} et des constantes de raideur qui ne permettent pas d'indenter suffisamment nos substrats. Ainsi, nous sommes dans l'obligation de travailler avec une pointe pyramidale. Cependant pour s'assurer de la qualité de nos mesures, nous caractérisons les substrats aux propriétés élastiques extrêmes, soit le PEDOT:PSS non-réticulé et celui comportant le maximum de réticulant (1.3 %pds de GOPS), avec la pointe pyramidale servant à l'étude complète de la série (constante de raideur de 3 N/m)^{dd} et avec une pointe sphérique fabriquée à partir d'un levier dont la pointe a été ôtée et remplacée par une bille de polystyrène (constante de raideur de 95 N/m)^{ee}.

Dans un premier temps, nous comparons les valeurs de module d'Young obtenues en fonction de la profondeur d'indentation et de la forme de la pointe. Dans un second temps, nous présentons notre étude avec la pointe pyramidale sur chaque composition des lots du 28 avril et du 18 mai.

3.3.2.2 Pointes sphérique ou pyramidale ?

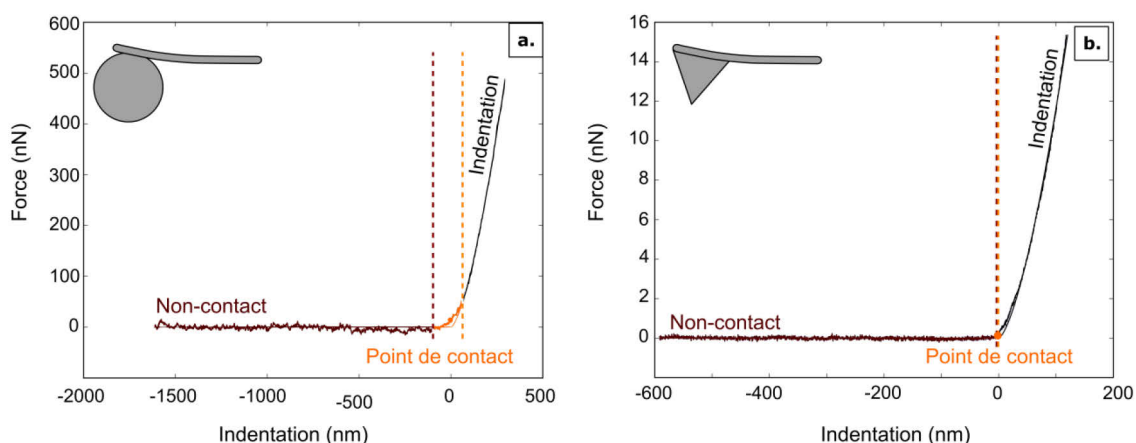


Figure 3. 16 Courbes de force-déformation obtenues avec une pointe sphérique (a) ou pyramidale (b) sur un échantillon de PEDOT:PSS non-réticulé.

La **profondeur d'indentation** ou déformation analysée peut être modulée analytiquement en modifiant la plage sur laquelle nous modélisons la courbe ou

^{cc} Le seul levier à pointe sphérique (Tap525A) présentant une constante de raideur suffisamment élevée pour indenter les polymères les plus rigides a perdu sa sphère en cours de caractérisation. Ainsi, nous n'avons pas pu imaginer une série complète de substrats avec ce levier.

^{dd} La pointe pyramidale est portée par un levier Brucker MPP-21110 présenté dans le chapitre 2 en section 2.3.2.3.

^{ee} La pointe sphérique est élaborée à partir d'un levier Brucker Tap525A. Sa fabrication est décrite dans le chapitre 2 section 2.3.2.3.

expérimentalement en jouant sur la constante de raideur du levier qui détermine la force applicable.

Si nous considérons les **courbes force-déformation** obtenues sur du PEDOT:PSS (Figure 3. 16), elles sont marquées par trois zones. La première horizontale représente l'approche de la pointe alors qu'elle n'a aucune interaction avec la surface. La seconde marquée par l'inflexion de la courbe est relative au point de contact. La troisième, linéaire, se rapporte à l'indentation du matériau. Elle correspond donc à la partie modélisée pour déterminer le module d'Young. Suivant la définition du point de contact, nous analysons une partie de la zone de déformation ou l'indentation complète à partir du point de contact supposé, ce qui correspond à une deuxième partie de courbe réduite à un point (Figure 3. 16.b). Pour les mesures avec la pointe pyramidale, nous modélisons les courbes entre 1 et 100 % d'indentation. Pour les mesures avec la pointe sphérique, nous devons la modéliser entre 30 % et 100 % car la zone du point de contact n'est pas clairement définie pour certain substrat. Ainsi, pour comparer les polymères entre eux et conserver les mêmes paramètres de modélisation, nous restreignons notre plage d'analyse.

De plus, nous pouvons choisir de modéliser les courbes à indentation constante pour comparer chaque matériau dans le même régime de déformation. Ainsi, en modulant la **plage d'analyse**, nous pouvons évaluer l'impact de la profondeur d'indentation sur le module d'Young calculé. Si nous comparons les valeurs obtenues avec la pointe pyramidale lorsque nous analysons la courbe dans son ensemble ou sur 50 nm, nous relevons des différences inférieures à 7 % pour les polymères non-réticulé et réticulé avec 1.3 %pds de GOPS (Figure 3. 17).

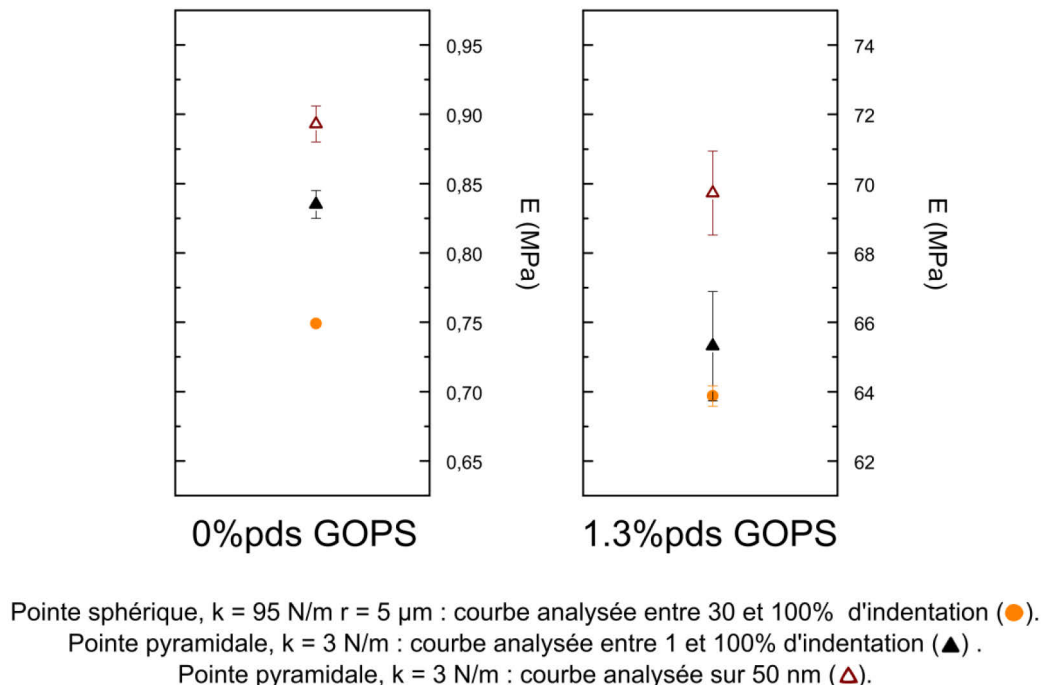


Figure 3. 17 Impact du choix de la pointe et de l'analyse des courbes sur les valeurs de Module d'Young obtenues sur des films non-réticulé (0 %pds GOPS) et réticulé avec 1.3 %pds de GOPS.

D'après les courbes provenant des **deux pointes de géométrie distincte**, la variation de la profondeur d'indentation s'ajoute au changement de forme. En effet, nous notons des

déformations comprises entre 200 et 300 nm pour la pointe sphérique alors qu'elles sont comprises entre 50 et 110 nm pour la pointe pyramidale. Malgré ces grandes différences de condition expérimentale, nous trouvons des modules d'Young similaires aussi bien pour le PEDOT:PSS réticulé que non-réticulé. Les différences sont inférieures à 15 %.

Finalement, les valeurs provenant des essais avec la pointe pyramidale ne sont pas nécessairement les valeurs « vraies » de modules d'Young du PEDOT:PSS mais elles sont satisfaisantes pour mettre en lumière l'impact du réticulant sur l'élasticité du matériau. En effet, pour chaque polymère, la dispersion des valeurs due au choix de l'indenteur et de la plage d'analyse reste inférieure aux différences de modules d'Young relevées entre les diverses compositions du matériau. Alors que les valeurs de module d'Young du polymère non-réticulé présentent des écarts inférieurs à 0.2 MPa, les modules des films réticulés sont 5 à 100 fois plus élevés.

3.3.2.3 Etude complète avec la pointe pyramidale

Les polymères étudiés présentent une **élasticité** relativement **homogène** à l'échelle macroscopique comme microscopique (Figure 3. 18.a). L'homogénéité macroscopique est évaluée en réalisant des cartes à divers endroits du film et en se décalant de plusieurs millimètres entre chaque mesure. Excepté pour le substrat avec 0.5 % de GOPS, l'écart entre les cartes reste inférieur à 7 %. Par exemple, si nous observons dans la Figure 3. 18.a, l'histogramme représentant la distribution des valeurs mesurées à partir de 7 cartes réalisées sur un échantillon non-réticulé (soit 1818 mesures), nous notons un écart-type inférieur à 0.08 MPa. De plus, les cartes enregistrées comme celle présentée dans l'encadré de la Figure 3. 18.a révèlent une bonne homogénéité microscopique à une résolution de 1.25 μm : nous relevons des écart-types inférieurs à 10 % au sein de chaque carte.

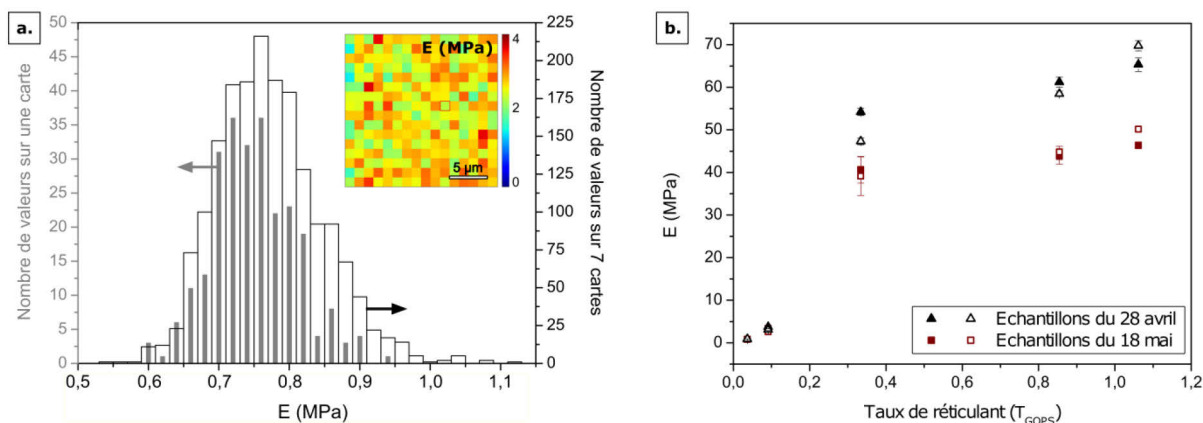


Figure 3. 18 Homogénéité des valeurs de module d'Young déterminées par AFM en liquide avec une pointe pyramidale ($k = 3 \text{ N/m}$) : histogrammes représentant la distribution des valeurs mesurées sur une carte ou sur 7 cartes enregistrées à différents endroits d'un échantillon non-réticulé du 28 avril (a). L'encadré représente un exemple de carte d'élasticité obtenues sur du PEDOT:PSS réticulé avec 0.1 %pds de GOPS. Impact du taux de réticulant sur le module d'Young (b) : les symboles pleins représentent les valeurs calculées sur l'ensemble de la courbe force-déformation et les vides les valeurs calculées sur 50 nm d'indentation.

Ensuite, quel que soit le lot de fabrication, les polymères montrent la même **évolution du module d'Young** en fonction du taux de réticulant. En effet, entre 0 % et 0.1 %pds de GOPS, il augmente d'un ordre de grandeur puis connaît une plus forte augmentation

entre 0.1 % et 0.5 %pds où il passe d'environ 3 MPa à plus de 40 MPa. Finalement il connaît une croissance légère entre 0.5 % et 1.3 %pds où il atteint un maximum compris entre 50 et 70 MPa.

Comme nous l'avons vu précédemment lors de l'étude du vieillissement (3.2.3.6), nos protocoles de fabrication ne certifient pas une parfaite **reproductibilité** des échantillons. Malgré le fait que les substrats du 28 avril présentent des modules d'Young systématiquement plus élevés que ceux du 18 mai, leurs comportements sont similaires : les modules restent du même ordre de grandeur. Ces variations peuvent provenir des compositions hétérogènes de nos solutions étant donné que nous travaillons avec des mélanges dont une des parties est une solution colloïdale de PEDOT:PSS dont la stabilité est limitée dans le temps.

Toutes ces valeurs sont compatibles avec l'unique mesure de module d'Young réalisée en liquide sur du PEDOT:PSS électropolymérisé et disponible dans la littérature²⁰⁰. Dans cette étude, des modules entre 0.3 et 51 MPa sont mesurés en utilisant le mode PeakForce-QNM d'un AFM¹⁹⁸. Ces valeurs sont à considérer avec précaution. Effectivement, elles concernent un film de PEDOT:PSS qui présente une morphologie différente car il provient d'un autre protocole de fabrication. De plus, ce mode rapide de spectroscopie de force, marqué par l'analyse de très faibles indentations reste encore en voie de développement et grandement discuté dans la communauté des usagers de l'AFM.

Finalement, d'après notre étude de l'élasticité du PEDOT:PSS, l'ajout de réticulant change énormément son comportement mécanique. En effet, ces changements induisent des modifications de modules d'Young de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, à mesure que le GOPS est ajouté, le matériau perd en ductilité et présente plus de difficulté à absorber de l'eau.

3.3.3 Deux propriétés liées ?

Il apparaît intuitivement qu'un lien existe entre l'élasticité du matériau et sa capacité à absorber le solvant. Idéalement, nous voudrions exprimer l'une par rapport à l'autre afin de déterminer les propriétés mécaniques du film à partir de son taux de gonflement, qui est plus facile à mesurer. Ainsi, nous cherchons une corrélation entre le module d'Young calculé à partir des expériences d'AFM menées avec la pointe pyramidale et le taux de gonflement mesuré précédemment.

Pour cette étude préliminaire, nous présentons dans le cœur du manuscrit uniquement les modules d'Young calculés à partir des modélisations sur 50 nm afin de comparer les matériaux sous un même régime de déformation. Comme il l'est montré en Annexe (Figure A. 3), les modules élastiques issus de la modélisation sur l'indentation complète présentent les mêmes comportements.

D'un **point de vue expérimental**, une fonction exponentielle de type $y = y_0 + A.e^{R_0x}$ permet de décrire nos deux séries de données (Figure 3. 19.a). Parmi les trois paramètres laissés libres lors de la modélisation, A et R_0 diffèrent légèrement d'un lot à l'autre. Il faudrait donc refaire plusieurs sets de mesures avec diverses formulations de polymère pour voir s'ils convergent vers un modèle empirique unique.

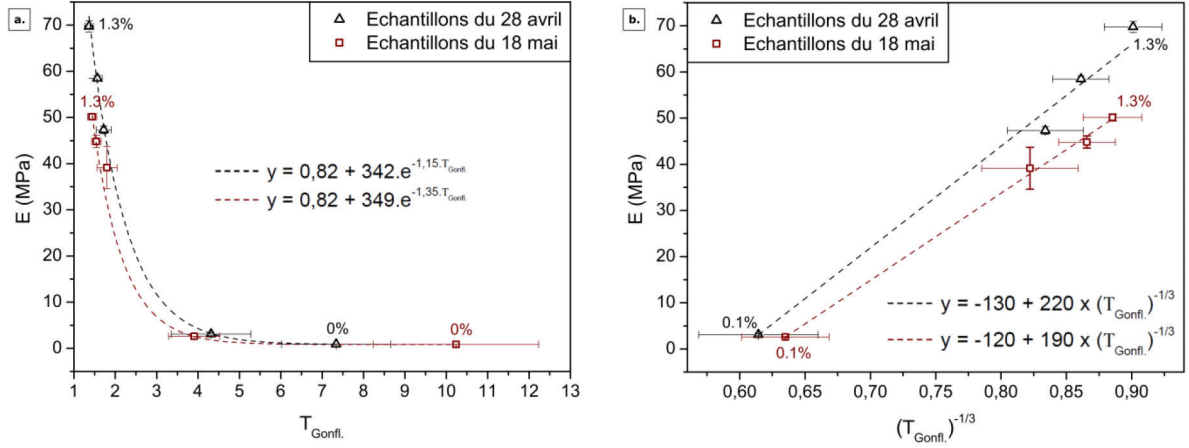


Figure 3. 19 Modélisation par une fonction exponentielle de type $y = y_0 + A.e^{Rx}$ des variations du module d'Young en fonction du taux de gonflement pour les échantillons avec différents taux de réticulant fabriqués le 28 avril (triangles noirs) ou le 18 mai (carrés bordeaux) (a). Modélisation par une fonction linéaire de l'évolution du module d'Young des films réticulés avec 0.1 %, 0.5 %, 1 % et 1.3 % pds de GOPS, en fonction du taux de gonflement élevé à la puissance $-1/3$ (b). Tous les modèles présentent une bonne corrélation avec les données expérimentales ($R^2 > 0.99$).

D'un **point de vue théorique**, étant donné la nature du PEDOT:PSS, nous nous intéressons à la littérature dédiée aux hydrogels et plus particulièrement aux théories inspirées de celles de Flory²⁰¹, qui décrivent la réponse élastique d'un matériau gorgé de solvant. Dans le cas d'une déformation uniaxiale et d'un hydrogel comportant un réticulant capable de former 4 liaisons covalentes comme le GOPS, le module élastique G défini comme le rapport entre la contrainte par unité surfacique (σ) et un terme dépendant du taux de déformation (ε), peut être déterminé par la formule suivante, établie par Peppas et Merril²⁰² :

$$G = \frac{\sigma}{\varepsilon - \varepsilon^{-2}} = \frac{\rho RT}{\bar{M}_c} \cdot \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}_n}\right) \cdot \left(\frac{v_{2,s}}{v_{2,r}}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3)$$

avec ρ la densité du polymère, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température, $\bar{M}_c$ la masse moléculaire moyenne des chaînes entre deux nœuds de réticulation, $\bar{M}_n$ la masse moléculaire moyenne des chaînes polymères en absence de réticulation, $v_{2,s}$ la fraction volumique de polymère à l'état hydraté et $v_{2,r}$ la fraction volumique de polymère avant tout gonflement.

Cette équation suppose que le matériau est homogène et composé de chaînes dites Gaussiennes, dont la conformation répond à certaines lois statistiques. D'après l'équation (3), le module élastique (G) peut s'exprimer en fonction du taux de gonflement, étant donné que par définition, ce dernier correspond à l'inverse de la fraction volumique de polymère à l'état hydraté ($v_{2,s}$) :

$$G = \rho RT \cdot \left(\frac{1}{\bar{M}_c} - \frac{2}{\bar{M}_n}\right) \cdot \left(\frac{1}{v_{2,r}}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{1}{T_{Gonfl.}}\right)^{1/3} = B \cdot \left(\frac{1}{T_{Gonfl.}}\right)^{1/3}, \quad (4)$$

Théorie principale permettant de lier un module élastique à un taux de gonflement, elle ne peut pas être directement appliquée à nos expériences car nous mesurons un module élastique différent de G . En effet, le module d'Young mesuré par l'AFM correspond à

une contrainte par unité surfacique (σ) divisée par le taux de déformation (ϵ , disparition du terme en ϵ^{-2}). Ainsi pour vérifier si le modèle peut décrire notre système, il faudrait retracer chacune de nos courbes force-déformation pour établir la relation entre la contrainte et le terme ($\epsilon - \epsilon^{-2}$).

Nous notons tout de même que le module d'Young mesuré à l'AFM suit une tendance similaire au module élastique défini dans la théorie de Flory et habituellement mesuré par des essais de compression²⁰³. En effet, pour chaque lot d'échantillons réticulés, les courbes $E = f((T_{\text{Gonfl.}})^{-1/3})$ (Figure 3. 19.b) respectent parfaitement la linéarité ($R^2 > 0.99$) sans pour autant passer par l'origine. A ce stade, nous ne pouvons pas apporter une interprétation physique aux valeurs des coefficients directeurs et des ordonnées à l'origine.

En résumé, la présence de PSS hygroscopique tend à conférer au PEDOT:PSS des comportements proches des hydrogels. En effet, le taux de réticulant impacte grandement la prise en eau du PEDOT:PSS ainsi que son élasticité. L'ajout de réticulant diminue son taux de gonflement et augmente de plusieurs ordres de grandeur son module d'Young. Malgré les similitudes entre notre système et les hydrogels, il reste compliqué d'appliquer les mêmes théories, car la morphologie du réseau polymère, soit l'ajustement entre réticulant, chaînes de PEDOT et de PSS, est encore peu examinée. D'un point de vue méthodologique, l'AFM s'avère une technique appropriée pour caractériser notre système, composé de films fins étudiés en milieu liquide. En effet, il permet de comparer relativement facilement la prise en eau et les propriétés mécaniques de différents matériaux. Pour extraire de ces mesures des valeurs absolues et valider leur véracité, il serait intéressant de confronter nos résultats avec le comportement d'échantillons macroscopiques étudiés par des méthodes plus courantes comme la gravimétrie pour le taux d'hydratation et les essais de compression ou nanoindentation pour le module d'Young.

3.4 Conclusion

Souhaitant étudier l'impact du PEDOT:PSS sur l'adhésion des microorganismes, nous avons besoin de mélanger la solution industrielle de polymère électro-actif avec un réticulant afin d'assurer la stabilité du substrat dans le temps. Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact de cet ajout sur deux propriétés clés du matériau, sa mouillabilité et ses propriétés mécaniques. Nous avons utilisé des techniques de mesure d'angle de contact et l'AFM en milieu liquide.

Ainsi, d'après nos travaux réalisés sur cinq formulations avec plus ou moins de réticulant, l'augmentation du taux de réticulation entraîne les modifications suivantes :

- L'interface n'est plus à même de se réorganiser aussi facilement. Les variations d'angle de contact sont beaucoup plus faibles sur les films réticulés.
- Sous l'eau, il diminue le caractère hydrophile des films polymères. A long terme, un film réticulé avec 1 %pds de GOPS présente un angle d'avancée avec 30° de plus que celui du film non-réticulé.
- Dans le temps, il amoindrit et ralentit les changements de la mouillabilité des échantillons stockés dans l'air comme dans l'eau.

- En présence de réticulant, le polymère ne parvient plus à absorber autant d'eau lorsqu'il est plongé en milieu aqueux. L'ajout de 1 %pds de réticulant divise par plus de 6 son taux de gonflement.
- Il diminue l'élasticité du matériau. L'ajout de 1 %pds de réticulant entraîne une augmentation de deux ordres de grandeurs de son module d'Young mesuré par une pointe pyramidale à l'AFM.

Au-delà des informations complémentaires apportées sur les techniques en liquide et le PEDOT:PSS réticulé, ces études nous ont permis de mieux définir les interfaces auxquelles sont confrontés les microorganismes lorsque nous les mettons au contact du polymère électro-actif. Ainsi nous sommes plus à même de décorrélérer l'impact de l'activation et l'évolution naturelle du matériau en contact avec l'eau.

Chapitre 4. Impact de l'activation

4.1	Electro-activité : aperçu électrochimique	91
4.1.1	Oxydoréduction du PEDOT	91
4.1.2	Techniques électrochimiques	94
4.1.3	PEDOT:PSS : réaction, cinétique, courant dominant.....	99
4.1.4	Capacité volumique du PEDOT:PSS	101
4.1.5	Vieillessement électrochimique.....	105
4.1.6	Conclusion	107
4.2	Modification de la mouillabilité	107
4.2.1	Tension électrique et mouillabilité	107
4.2.2	Variation de l'angle de contact du PEDOT:PSS	108
4.2.3	Modification du modèle d'électromouillage	110
4.2.4	Fonctionnalisation et modulation électrique	115
4.2.5	Conclusion	117
4.3	Modification de la topographie.....	118
4.3.1	Changement de volume des polymères	118
4.3.2	Film de PEDOT:PSS réticulé	120
4.4	Conclusion.....	123

Le PEDOT:PSS est un mélange de polymère dont les chaînes PEDOT peuvent être oxydées ou réduites par l'intermédiaire d'une sollicitation électrique. Ses réponses à un stimulus restent relativement peu traitées dans la littérature car ce composite est souvent utilisé comme un simple conducteur électronique. Il s'agit donc d'étudier l'électro-activité du matériau en termes de changement de mouillabilité et de topographie afin de vérifier que ses propriétés puissent être modifiées au cours du temps afin de moduler la bioadhésion.

Ce chapitre se concentre, tout d'abord, sur les méthodes et la description du substrat d'un point de vue électrochimique. Ensuite, il est montré qu'en matière de mouillabilité, le PEDOT:PSS peut être considéré comme une interface active polyvalente. Finalement, il apparaît qu'en milieu salin concentré, ce polymère ne connaît pas de véritable changement de volume ni de topographie lorsqu'il est réduit ou oxydé.

Dans cette partie, l'utilisation de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS a été privilégiée pour des raisons de stabilité du film. Les études sont menées systématiquement en solution aqueuse (NaCl_{aq} 1M) dans une configuration à trois électrodes avec une référence Ag/AgCl (chapitre 2.2).

4.1 Electro-activité : aperçu électrochimique

4.1.1 Oxydoréduction du PEDOT

Les polymères dits conducteurs, tels que le PEDOT, sont en réalité des semi-conducteurs. Naturellement, ils présentent une structure aromatique qui ne conduit pas efficacement les électrons (Figure 4. 1 haut). Ils doivent se trouver à l'état oxydé pour avoir une structure de type quinoïde qui leur confère une conductivité proche de celles

des métaux (Figure 4. 1 bas)²⁰⁴. Le retrait d'un ou deux électrons de leur chaîne conduit à la formation de polaron ou bipolaron (une paire de polarons), qui sont des radicaux porteurs de charges délocalisées sur plusieurs motifs (Figure 4. 1 bas). En pratique, pour les stabiliser sous leur forme la plus conductrice, les polymères conducteurs sont mélangés à des contre-ions appelés aussi dopants. Le PEDOT:PSS se compose donc d'une chaîne oxydée PEDOT⁺ neutralisée par un polyanion, le PSS⁻.

Selon le formalisme associé aux semi-conducteurs, la présence du dopant stabilise des états d'impureté qui libèrent des trous à l'origine de la conduction. Ainsi, de nouveaux états d'énergies apparaissent dans la bande interdite, qui se définit comme le gap d'énergie inoccupé par les électrons entre la bande de valence (*HOMO – Highest occupied electron band*) et la bande de conduction (*LUMO – Lowest unoccupied band*) (Figure 4. 1). Bien que le PEDOT⁺ soit formellement un conducteur de trous, nous parlons dans cet écrit de conduction électronique pour permettre de différencier les transports d'électrons (trous) et d'ions.

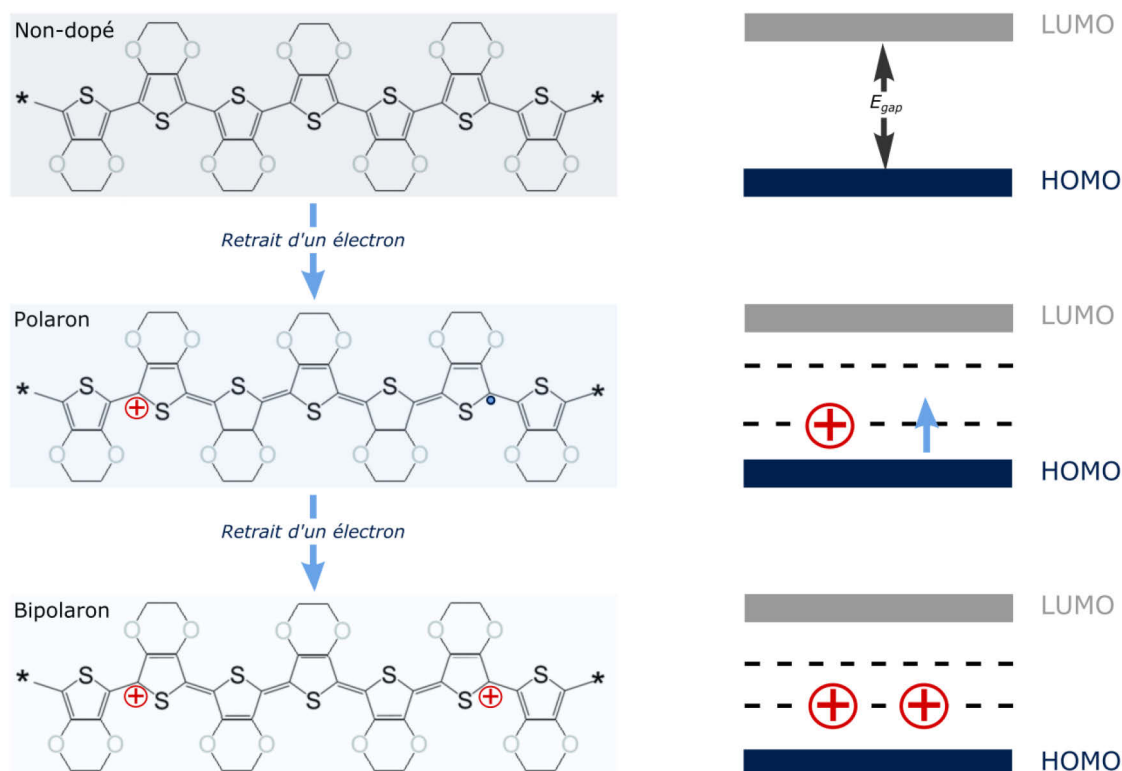


Figure 4. 1 Formules chimiques de la chaîne de PEDOT sous sa structure aromatique (non-dopée), ses structures quinoïdes (polaron et bipolaron) et les conséquences de ces transformations sur les bandes d'énergies du PEDOT (HOMO – Bande Valence, LUMO – Bande conduction).

A l'image des autres polymères conducteurs, le PEDOT:PSS change de couleur en fonction de l'état d'oxydation de sa chaîne conductrice et donc des sollicitations électriques²⁰⁵. Cet **électrochromisme** est conditionné par la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. Quand le PEDOT:PSS est réduit, le PEDOT est neutre. D'un point de vue moléculaire, les électrons résident dans les cycles aromatiques (Figure 4. 1) et d'un point de vue énergétique ils sont dans la bande de

valence. Cette structure donne alors lieu à une absorbance maximale dans les longueurs d'onde rouges du spectre visible. Ainsi, le matériau apparaît bleu. Quand le matériau est oxydé, les polarons et bipolarons formés sur la chaîne de PEDOT augmentent sa conductivité électronique et introduisent de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite. Cet ajout de niveaux d'énergie modifie le spectre d'absorption du polymère, qui montre une absorbance maximale dans les longueurs d'onde non-plus du visible mais de l'infrarouge^{206,207}. Ainsi à l'état oxydé, le PEDOT:PSS est quasiment transparent. En pratique, nous utilisons ce changement de couleur comme marqueur macroscopique de l'électro-activité du polymère.

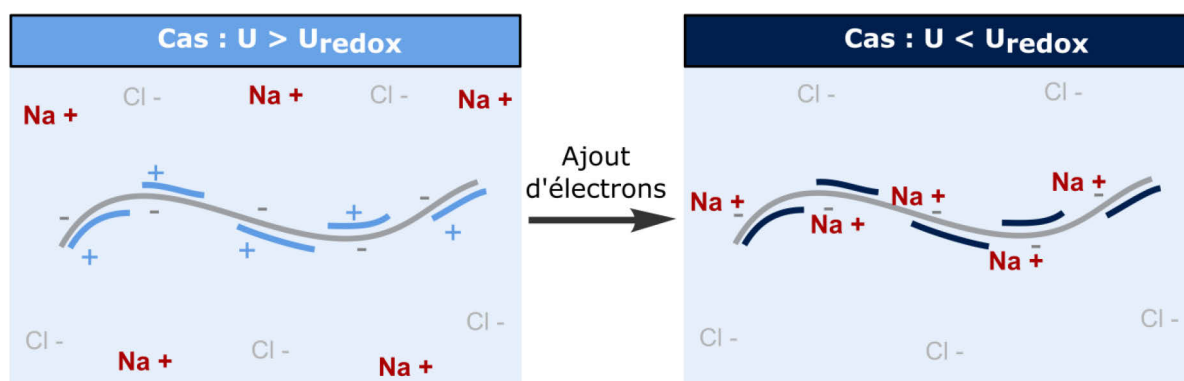


Figure 4. 2 L'oxydo-réduction des chaînes de PEDOT entraînent des flux entrant et sortant d'ions qui viennent neutraliser les polyanions PSS fixés dans le polymère.

De plus, ce matériau est un conducteur électronique et ionique. Si nous considérons son comportement à l'échelle des molécules, à l'application d'une tension, la chaîne conductrice peut à nouveau être réduite ou oxydée. Lorsque le PEDOT:PSS est réduit, la chaîne PEDOT⁺ initialement porteuse de charges positives devient neutre alors que le dopant fixé dans la matière garde sa charge négative (PSS⁻). Des cations présents dans le milieu doivent alors rentrer dans la matrice du polymère pour préserver l'électroneutralité du matériau. Inversement lorsqu'une tension positive est appliquée, les cations sont rejetés (Figure 4. 2)²⁰⁸. Il a été montré sur d'autres polymères conducteurs que ce type de réactions d'oxydoréduction s'accompagnent d'une modification de la microstructure et de la chimie de surface²⁰⁹⁻²¹¹. Bien que le PEDOT:PSS soit de plus en plus utilisé en milieu liquide, l'impact de l'oxydoréduction du PEDOT et de ces flux d'ions sur sa **mouillabilité** et sa **topographie** reste peu étudié.

Les réactions d'oxydoréduction permettant de modifier les propriétés du PEDOT:PSS ont lieu uniquement à certains potentiels favorables aux échanges d'électrons. De plus, ces réactions pouvant être limitées par le transfert des électrons ou le transport des ions de l'électrolyte vers le matériau, il faut comprendre les phénomènes en jeu afin de quantifier les porteurs de charge impliqués dans ces processus et déterminer les conditions optimales pour s'assurer une réponse du matériau. Pour ce faire, nous menons dans un premier temps des études électrochimiques.

4.1.2 Techniques électrochimiques

4.1.2.1 Introduction

Les techniques d'analyse électrochimiques se distinguent les unes des autres par le type de sollicitations électriques appliquées au système étudié. Dans le cadre de ce projet, nous utilisons la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance. Ainsi nous appliquons différents schémas de potentiel et mesurons systématiquement le courant ou l'impédance résultant (Figure 4. 3).

Le courant mesuré peut alors provenir de deux sources : le courant faradique et le non-faradique. Le premier résulte des échanges de charge liés au changement d'état d'oxydation de l'espèce active. Le second n'implique pas d'échanges d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte et découle simplement des charges accumulées aux interfaces des matériaux.

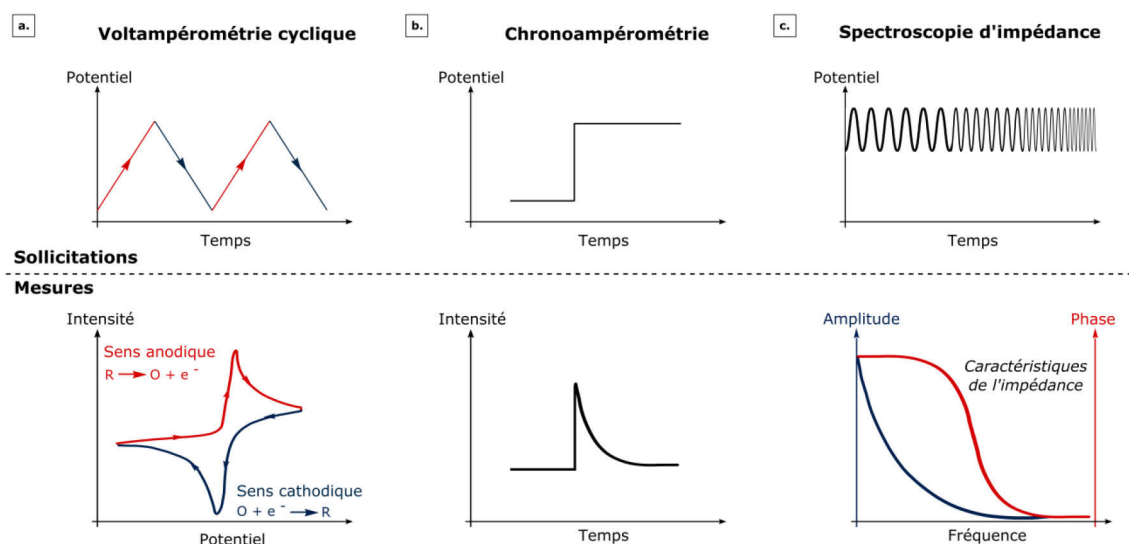


Figure 4. 3 Spécificité des rampes de potentiels appliquées en fonction des analyses électrochimiques menées : voltampérométrie cyclique (a), chronoampérométrie (b) et spectroscopie d'impédance (c)

L'expression du **courant faradique** dépend du facteur limitant la réaction d'oxydoréduction. Elle est dictée par l'étape la plus lente de la séquence réactionnelle : soit le transport de l'espèce active vers l'électrode, soit le transfert d'électron de l'électrode vers l'espèce active.

Le courant **non-faradique** quant à lui est décrit par la capacité (en Farad) qui décrit l'aptitude du matériau à stocker des charges à ses interfaces avec l'électrolyte. Quand un matériau est mis en contact avec une solution, une double couche électrique apparaît. De chaque côté de l'interface, les charges mobiles présentent une concentration différente que celles au cœur du solide et de la solution. Dans le cas d'une électrode avec une surface constante (S), le courant non-faradique s'exprime en fonction de la capacité surfacique (C_{dl}), du potentiel où le signe de l'électrode change nommé potentiel à zéro charge (U_0) et de la vitesse de variation du potentiel (dU/dt) :

$$i = \frac{dQ}{dt} = C_{dl}S \frac{dU}{dt} + S(U - U_0) \frac{dC_{dl}}{dt}, \quad (5)$$

L'importance du terme dC_{dl}/dt dépend de l'impact du processus d'adsorption sur la valeur de la capacité²¹². En effet, selon le potentiel appliqué et la nature de l'électrolyte, différents composés électro-actifs ou ioniques peuvent s'accumuler à l'interface entre l'électrode et le milieu. Suivant leur ampleur, ces phénomènes d'adsorption peuvent parfois modifier la capacité de l'électrode.

4.1.2.2 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un signal de la forme triangulaire composé de rampes linéaires de potentiels montants et descendants (Figure 4. 3.a). Cette technique largement utilisée représente, généralement, la première expérience d'une étude électrochimique car elle permet entre autres, de localiser rapidement les potentiels redox des espèces actives. Considérons l'allure d'un voltampérogramme représentant le courant (i) en fonction du potentiel (U) pour un cas standard de réactions limitées par la diffusion des espèces actives et étudiées par l'intermédiaire de macro-électrodes (Figure 4. 3.a) : quand le potentiel de l'électrode de travail augmente vers des valeurs positives (sens anodique) et atteint la valeur du potentiel d'oxydation du système, le courant commence à augmenter, passe par un maximum et décroît. Quand le potentiel diminue (sens cathodique), le signe du courant devient négatif et passe lui aussi par un extremum. Dans le cas de réactions réversibles simples, les pics anodique et cathodique sont plus ou moins identiques et correspondent respectivement à l'oxydation et la réduction de l'espèce active (Figure 4. 3.a).

Les pics représentent les principaux éléments à analyser. Ils résultent de l'équilibre relatif entre l'influence du potentiel et du temps sur l'évolution du courant faradique. Par exemple, dans un processus faradique avec des espèces actives en solution, le courant augmente exponentiellement avec le potentiel. Au bout d'un certain temps, le potentiel continue à augmenter alors que toutes les espèces proches de la surface ont été transformées. D'autres doivent se déplacer pour venir au contact de l'électrode de travail. L'évolution du courant devient alors limitée par la diffusion : elle atteint son maximum et décroît. Le courant mesuré et la **hauteur du pic** dépendent du nombre d'entité réagissant. Ainsi le suivi de la hauteur du pic sur plusieurs cycles peut permettre de suivre l'évolution de l'électro-activité du matériau au cours de son vieillissement, par exemple^{212,213}.

Plus en marge, la différence de valeurs entre le courant anodique et cathodique en absence de réaction d'oxydoréduction nommée ici **hystérésis**, est un indicateur du caractère capacitif de l'électrode. Plus cette hystérésis est importante, plus le système est capable de stocker des charges²¹⁴. Ainsi, en dehors des pics d'oxydoréduction, le voltampérogramme d'un matériau avec une faible capacité présente peu de différence entre les parties supérieure et inférieure de sa courbe (Figure 4. 3) et inversement lorsque le matériau étudié a une capacité élevée (Figure 4. 5).

Le voltampérogramme obtenu reste une fonction compliquée dépendante de nombreux paramètres physico-chimiques et de la **vitesse de balayage**. En effet, si la vitesse est trop élevée, peu d'échanges de charges peuvent avoir lieu. Le courant mesuré est dominé par la capacité relative à la composante non-faradique du courant. Inversement, si elle est trop faible, le système n'est plus uniquement contrôlé par la diffusion. Les

phénomènes de convection naturelle (non forcée par une agitation) doivent être pris en compte et les théories usuelles sont obsolètes. Entre ces deux extrêmes, la hauteur des pics varie avec la vitesse et dépend du nombre de charges adsorbées ou consommées pendant l'oxydoréduction. Suivant les contributions dominantes, le courant maximum ne va pas suivre les mêmes tendances. Si le système est contrôlé par la diffusion des espèces actives ou intermédiaires, le courant augmente linéairement avec la racine carré de la vitesse de balayage (v). Si le courant non-faradique domine, le courant est proportionnel à la vitesse et le coefficient de proportionnalité dépend du nombre de charges stockées²¹³ (Eq. (5)).

Finalement, la voltampérométrie cyclique donne une première approximation des phénomènes en jeu lors des réactions d'oxydoréduction mais reste limitée en termes de quantification. En effet, les modèles sont établis principalement pour des systèmes simples sans espèce adsorbée ni intermédiaire.

Protocole : Pour l'étude des **potentiels d'activation** du PEDOT:PSS et de son **vieillessement** (suivi de son électro-activité au cours des expériences), 10 à 30 cycles de voltampérométrie sont menés à 100 mV/s. Le potentiel varie entre -1 V et 0.5 V.

Une étude complémentaire est menée à différentes vitesses de balayage (v) pour mieux comprendre les **processus** en jeu et avoir une première approximation de la **capacité** du PEDOT:PSS. Alors que le potentiel continue de varier entre -1 V et 0.5 V, 4 cycles sont réalisés pour chaque vitesse comprise entre 10 et 100 mV/s (mesures tous les 10 mV/s). Pour calculer la capacité, nous traçons les droites $I = f(v)$ pour 4 valeurs de potentiels : à 0 V et au potentiel d'activation dans le sens anodique et cathodique. Le coefficient directeur moyen de ces droites est égal à la capacité du matériau (en Farad). Les erreurs associées correspondent à l'écart-type sur ces 4 valeurs.

4.1.2.3 Chronoampérométrie et courant transitoire

En chronoampérométrie, le courant est mesuré en fonction du temps alors que le potentiel est changé brutalement et maintenu constant (Figure 4. 3.b). La technique des courants transitoires s'intéresse à des temps très courts (inférieur à 10ms) et la chronoampérométrie étudie des temps plus longs pour lesquels les phénomènes faradiques sont normalement contrôlés par la diffusion. Les temps courts permettent de caractériser les phénomènes rapides tels que la composante non-faradique du courant alors que les temps longs permettent de décrire les processus faradiques lorsqu'ils sont limités par la diffusion (le transport) des espèces actives.

4.1.2.3.1 Courants transitoires : temps court

A l'application d'un potentiel sur une surface, le courant augmente brutalement dû au chargement de la double couche, ensuite les processus faradiques prennent place. Ainsi l'étude de ces premiers instants permet de caractériser le courant non-faradique. Dans la technique des courants transitoires, l'intégration de la courbe représentant le courant en fonction du temps permet de déterminer la charge de l'électrode de travail :

$$\Delta Q = \int_0^t I. dt = Q_{ads} - Q_0$$

Dans cette équation Q_{ads} et Q_0 représentent le nombre de charges de l'électrode respectivement en présence et en absence d'espèce adsorbée. Pour calculer Q_{ads} , la quantité de charge en absence d'adsorption (Q_0) peut être déterminée en mesurant la tension de surface de l'électrode (γ) en fonction du potentiel appliqué (U). Cette courbe passe par un maximum pour lequel sa dérivée est nulle. En ce point la densité de charge mesurée ΔQ est égale à $(-Q_0)^{2/3}$. Nous nous servons de cette technique pour calculer la quantité de charges adsorbées (Q_{ads}) afin d'en déduire la capacité du polymère.

Protocole : Alors que la tension est changée de 0 V à une autre valeur, nous mesurons l'intensité du courant en fonction du temps avec un échantillonnage à 0.2ms. La quantité de charges stockées par le polymère correspond à l'aire sous la courbe représentant l'intensité en fonction du temps, intégrée sur les premières 10ms. Nous effectuons ces mesures tous les 0.1 V pour des potentiels compris entre -1 V et 0.5 V. La capacité correspond alors à la pente de la droite $Q_{ads} = f(U)$.

4.1.2.3.2 Chronoampérométrie : temps long

Pour des temps de mesure plus longs, la variation du courant peut être contrôlée par les phénomènes de diffusion. Dans le cas de film épais, elle suit alors l'équation de Cottrell (6) :

$$i(t) = \frac{nF_S C \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}, \quad (6)$$

Ainsi le courant est inversement proportionnel à la racine carrée du temps. Le coefficient de proportionnalité dépend du nombre d'électrons transférés (n), de la constante de Faraday (F_F), de l'aire de l'interface électrode/électrolyte (S), de la concentration d'espèce active (C) et de leur coefficient de diffusion (D)^{204,212}.

Protocole : Nous avons utilisé cette méthode pour vérifier que les processus de diffusion ne dominaient pas l'oxydoréduction du PEDOT:PSS. Alors que la tension est changée de 0 V à une autre valeur, nous mesurons l'intensité du courant en fonction du temps avec un échantillonnage à 100ms et étudions la courbe entre 0.1 et 30 s.

4.1.2.4 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance consiste à mesurer l'impédance d'un système sollicité par l'intermédiaire d'un signal périodique de faible amplitude superposé à un potentiel continu. L'impédance représente la capacité à entraver la circulation du courant. A l'image de la résistance électrique d'un conducteur, elle se définit par le rapport de la tension sur l'intensité.

Dans le cas d'un système sollicité par une tension alternative, les variations en fonction du temps (t) de la tension (U) et de l'intensité (I) peuvent s'exprimer en nombre complexe :

$$U(t) = U_0 e^{j\omega t}$$

$$I(t) = I_0(\omega) e^{j(\omega t - \varphi(\omega))}$$

Où j désigne le nombre imaginaire ($j^2 = -1$), ω représente la fréquence radiale de la tension alternative appliquée (la fréquence en Hertz multipliée par 2π), U_0 et $I_0(\omega)$ désignent respectivement l'amplitude de la tension et du courant résultant, et $\varphi(\omega)$ correspond au déphasage du courant. Ce décalage de phase résulte du fait que le courant n'apparaît pas simultanément à l'application de la tension. La fonction d'impédance (Z) comporte alors deux informations clés, l'amplitude d'impédance ($|Z(\omega)|$) et la phase ($\varphi(\omega)$) :

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0}{I_0(\omega)_0} e^{j\varphi(\omega)} = |Z_\omega| e^{j\varphi(\omega)}$$

La variation de l'amplitude et de la phase en fonction des fréquences de sollicitation dépend de la nature des électrodes et des propriétés des réactions mises en jeu dans la cellule électrochimique. Une fois les données acquises, elles sont représentées sous la forme d'un diagramme de Nyquist et/ou de Bode. Le premier représente la phase en fonction de l'amplitude alors que le second représente l'amplitude et la phase en fonction de la fréquence des sollicitations. Il s'agit ensuite d'établir un circuit électrique équivalent qui soit cohérent avec les phénomènes physiques supposés et dont l'expression mathématique reste en accord avec les courbes mesurées²¹⁵.

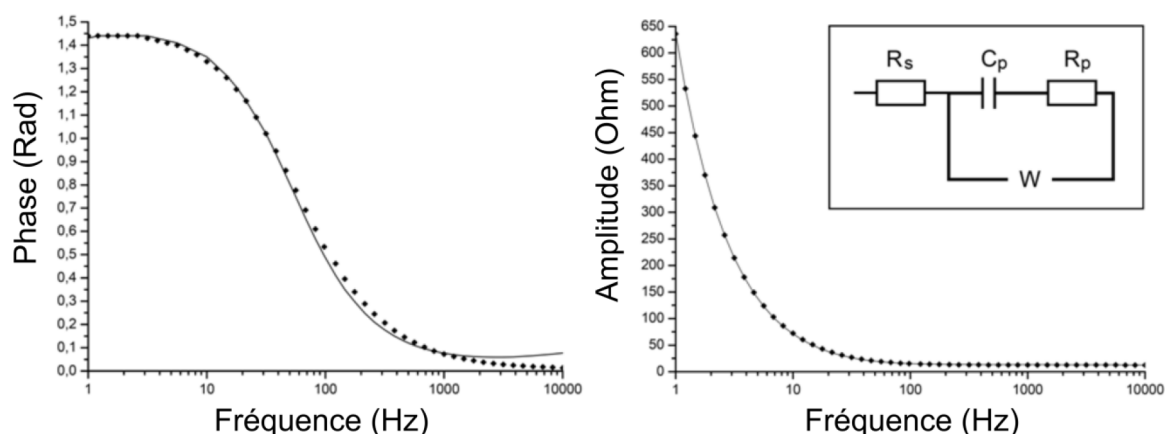


Figure 4. 4 Modèles (lignes) et mesures (carrés) de l'amplitude et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence de la tension appliquée (0.2 V). L'encadré représente le circuit équivalent utilisé pour modéliser nos données, il comporte deux résistances une liée à la solution (R_s) et l'autre au polymère (R_p), un condensateur lié à la capacité du polymère (C_p) et un élément Warburg lié aux phénomènes faradiques (W).

Protocole : Nous réalisons de la spectroscopie d'impédance entre 1 Hz et 100 kHz avec une excitation présentant une amplitude de la tension alternative de 10 mV et une tension continue de décalage variant tous les 0.1 V entre -1 V et 0.5 V. Nous utilisons un circuit équivalent au système présenté dans la Figure 4. 4 et adapté de l'étude d'Ulmut et al.²¹⁶ dédiée à l'analyse des polymères conducteurs. Le circuit comporte deux parties représentant la résistance de l'électrolyte (R_s) et les propriétés du polymère. Cette seconde partie comporte deux branches : une branche faradique modélisant la diffusion des ions (W) et une branche composée d'une résistance (R_p) et d'un condensateur en série (C_p) qui représente la charge capacitive du polymère. Pour modéliser les courbes aux différentes tensions continues, nous utilisons le logiciel EIS Spectrum Analyser et gardons la valeur de la résistance de l'électrolyte plus ou moins constante ($5.5 \pm 0.3 \Omega$).

Finalement, afin de quantifier la quantité de charges stockées dans le polymère, nous intégrons la courbe de l'évolution de la capacité en fonction de la tension continue.

4.1.3 PEDOT:PSS : réaction, cinétique, courant dominant

L'impact du stimulus électrique sur la mouillabilité et la topographie peut dépendre de l'aptitude du polymère à stocker ou échanger des charges avec le milieu. Dans un premier temps, il s'agit de décrire et comprendre son comportement d'un point de vue électrochimique. Ainsi nous utilisons la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

4.1.3.1 Tensions d'oxydoréduction du PEDOT:PSS

Alors que nous étudions le PEDOT:PSS réticulé en solution saline (1M NaCl_{aq}) par voltampérométrie cyclique, nous observons qu'il commence à bleuir légèrement chaque fois que le potentiel descend en dessous de -0.3 V avant de foncer nettement autour de -0.8 V. A l'inverse, il redevient complètement transparent quand le potentiel monte au-dessus de -0.3 V. Ce marqueur macroscopique de l'oxydoréduction de la chaîne de PEDOT coïncide avec le voltampérogramme du polymère qui présente deux pics majeurs d'oxydoréduction entre -0.8 V et -0.75 V (Figure 4. 5.a).

En plus de ces pics principaux, nous distinguons deux autres paires entre [0 V ; 0.3 V] et [-0.4 V ; -0.3 V]. La première paire semble clairement décorrélée de l'oxydoréduction du PEDOT:PSS. Elle est systématiquement observable lors de l'étude de substrat d'or (Figure 4. 5.a). L'interprétation de la seconde, quant à elle, reste plus confuse. En effet, un pic de réduction pouvant provenir de la réaction de gaz dissous, est parfois aperçu sur l'or dans la même gamme de potentiel. Et elle coïncide aussi avec le début de changement de couleur du PEDOT:PSS. Le film de polymère pourrait alors présenter deux sous-domaines plus au moins faciles à réduire ou oxyder. Bien que cette démultiplication des pics soit déjà observée dans la littérature consacrée au PEDOT:PSS²¹⁷, elle reste inexpliquée.

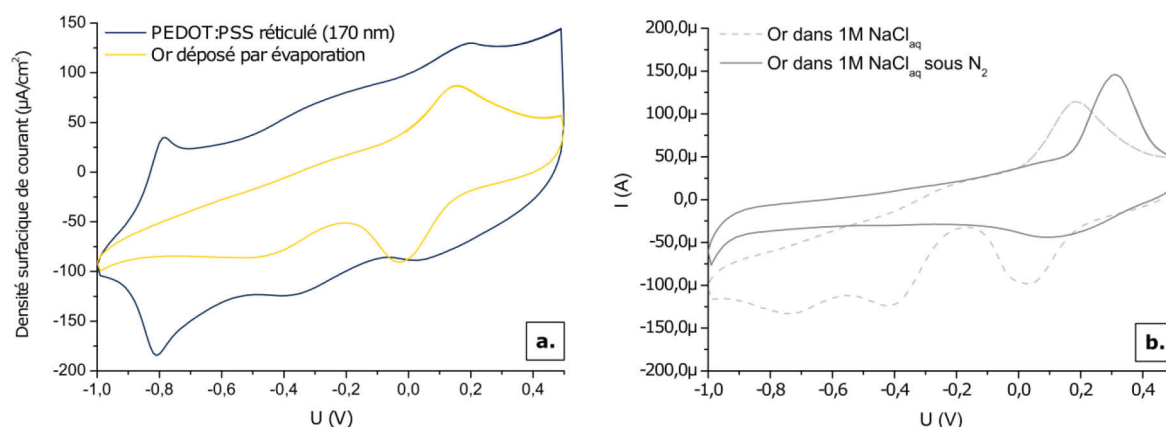


Figure 4. 5 Voltampérométrie cyclique du PEDOT:PSS réticulé (1 %pds GOPS) et d'une électrode d'or dans une solution saline (1M NaCl_{aq}) (a). Etude d'une électrode d'or dans le même électrolyte avant et après dégazage des gaz dissous grâce au bullage de N₂ (b). A noter, les courants relevés dans le graphique (a) sont rapportés à leur aire afin de pouvoir comparer ces deux systèmes présentant des surfaces distinctes. Par contre dans le graphique (b), les résultats sont présentés en valeur absolue car nous comparons deux états d'une même électrode dont on ne connaît pas l'aire.

Pour mieux comprendre l'origine de ces réactions, nous vérifions l'impact des gaz dissouts dans la solution en analysant une surface d'or dans les mêmes conditions avant et après avoir dégazé la solution à l'aide d'azote (N_2). Dans notre solution, l'or présente systématiquement une paire de pic entre 0 V et 0.3 V et parfois des pics de réduction à des potentiels négatifs. Alors que la solution est saturée en N_2 , les pics de réduction tendent tous à disparaître contrairement à celui d'oxydation (Figure 4. 5.b). Les réactions cathodiques semblent provenir de la réduction de gaz tels que le dioxygène ou le dioxyde de carbone alors que l'unique réaction anodique observée sur l'or pourrait provenir de l'oxydation du peroxyde d'hydrogène, de l'ion hydroxyde, de contamination ou de réactions entre l'or et le chlore.

Finalement, le voltampérogramme du PEDOT:PSS possède la particularité de toujours présenter une forte composante capacitive. Effectivement, il y a une grande hystérésis entre le courant anodique et cathodique même en absence de processus faradique (Figure 4. 5.a). Ces observations indiquent que le système étudié est capable de stocker de nombreuses charges à son interface avec l'électrolyte en plus de subir des réactions d'oxydoréduction autour de -0.8 V.

4.1.3.2 Domination du courant non-faradique

Contrairement aux prédictions du modèle de Cottrell (4.2) établi pour un système contrôlé par la diffusion, nous n'observons pas de proportionnalité entre le courant et la racine carrée du temps quand nous réalisons de la **chronoampérométrie** sur du PEDOT:PSS en solution aqueuse de NaCl (1 M) (Figure 4. 6). La diffusion des ions neutralisant le PSS^- ne limite pas l'apparition du courant faradique. En effet, les ions peuvent se mouvoir facilement dans le polymère grâce au caractère d'hydrogel du PEDOT:PSS (chapitre 3.3.1)¹⁶⁵. Ils n'influencent donc pas la cinétique du courant faradique.

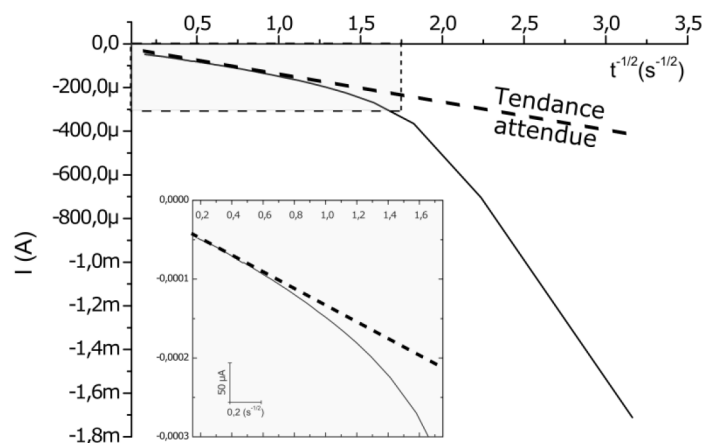


Figure 4. 6 Diagramme de Cottrell du PEDOT:PSS réticulé (230 nm) réalisé à partir d'un changement de potentiel de 0 V à -0.8 V. L'encadré est un zoom sur la partie grisée représentant les temps les plus longs. (b).

La **voltampérométrie cyclique à différentes vitesses** complète ces observations. Il apparait que la hauteur du pic d'oxydoréduction du PEDOT:PSS varie proportionnellement avec la vitesse de balayage (Figure 4. 7). Ainsi les réactions d'oxydoréduction du PEDOT:PSS ne sont pas limitées cinétiquement par le transfert d'électron ni par celui des ions au sein de la matrice polymère. Le courant mesuré est

donc dominé par sa composante non-faradique. Malgré la présence de réticulant qui diminue la prise en eau du polymère, le transfert des ions dans le polymère réticulé reste rapide. De plus, les électrons passent facilement de l'électrode au polymère conducteur étant donné les positions des bandes d'énergie du PEDOT⁺ et de l'or (support du film polymère).

Finalement, quelle que soit la technique utilisée nous sondons avant tout le courant non-faradique caractérisé par la capacité du système étudié.

4.1.4 Capacité volumique du PEDOT:PSS

La capacité d'un matériau correspond à son aptitude à stocker des charges électriques. Caractéristique d'un système électrode/électrolyte, elle a un fort impact sur les variations de mouillabilité induites par des phénomènes d'électromouillage^{ff}. Ainsi nous mesurons cette propriété à partir de trois techniques différentes avant de discuter des particularités du PEDOT:PSS.

4.1.4.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique permet d'approximer la valeur de la capacité dans le cas de processus faradique confiné sur une surface et non limité cinétiquement. D'après l'équation (5), le coefficient directeur des droites représentant le courant en fonction de la vitesse de balayage, correspond à la capacité du système (Figure 4. 7).

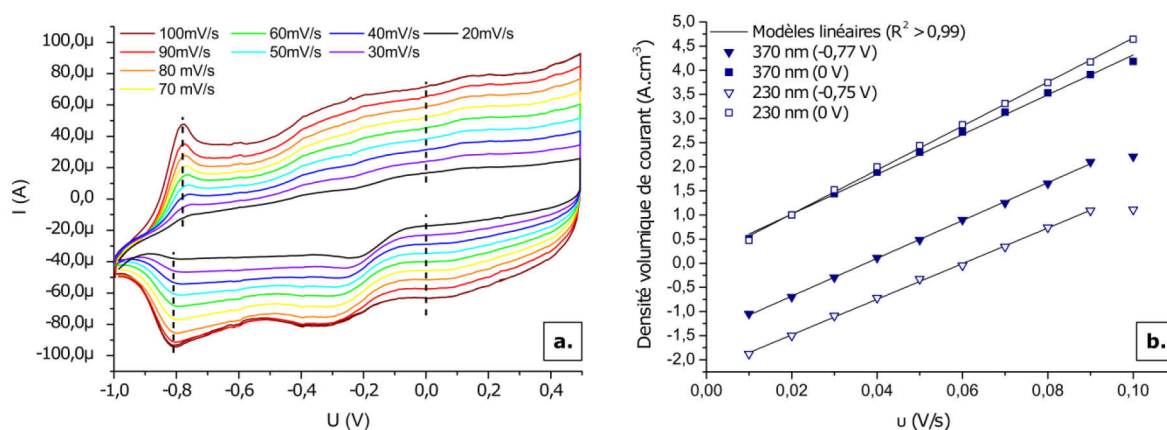


Figure 4. 7 Voltampérogrammes cycliques d'un film de PEDOT:PSS réticulé d'épaisseur 370 nm, réalisés à différentes vitesses de balayage (a). Etude sur deux échantillons d'une épaisseur de 370 et 230 nm (symboles plein et vides, respectivement) : variation en fonction de la vitesse de balayage (u), de la densité volumique de courant mesurée à 0 V (carrés) et au pic d'oxydation à -0.77 V ou -0.75 V (triangles) (b).

Ainsi nous considérons deux films réticulés de 370 nm et 230 nm d'épaisseur et reportons l'évolution du courant à 0 V et au sommet du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage. Alors que ces deux substrats sont fabriqués en même temps à

^{ff} L'électromouillage se caractérise par un changement de mouillabilité alors que l'échantillon est soumis à un champ électrique. Il est pleinement discuté dans la partie suivante (section 4.2).

partir de la même solution, le premier présente une capacité surfacique de $1490 \pm 240 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ et le second de $924 \pm 150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Premièrement, ces valeurs sont particulièrement élevées par rapport aux capacités de double couche mesurées sur des conducteurs métalliques plans ($\sim 50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). Deuxièmement, les deux échantillons étant de même nature ils devraient présenter une capacité du même ordre de grandeur. Or, comme nous le détaillons plus tard (section 4.1.4.4), il a été montré récemment que, contrairement aux conducteurs classiques qui accumulent des charges uniquement à leurs surfaces, le PEDOT:PSS présente une capacité qui dépend de son volume¹⁶⁰. Si nous reportons les valeurs précédentes au volume de chaque film, nous trouvons une capacité volumique unique de $40 \pm 6 \text{ F}/\text{cm}^3$ cohérente avec celles reportées dans la littérature consacrée à ce matériau¹⁶⁰.

Si nous considérons maintenant, l'évolution du courant à gauche des pics principaux d'oxydoréduction, l'hystérésis entre les courants anodiques et cathodiques est beaucoup plus faible qu'à droite. Dans cette gamme de potentiels, le PEDOT:PSS contient non plus du PEDOT^+ mais du PEDOT neutre qui paraît moins capacitif. De plus, l'évolution du courant en fonction de la vitesse de balayage n'est plus aussi linéaire. Ainsi, pour des potentiels supérieurs à $-0.8 \text{ V}/-0.7 \text{ V}$, le PEDOT:PSS présente une grande capacité à stocker des charges, alors que pour des potentiels inférieurs, il semble moins capacitif.

4.1.4.2 Chronoampérométrie, courant transitoire

Nous souhaitons confirmer les valeurs et la dépendance volumique de la capacité en étudiant d'autres séries de films avec des techniques électrochimiques plus précises.

Ainsi, si nous représentons la quantité de charges en surface calculée pour chaque potentiel, à partir des premières millisecondes des chronoampérogrammes du PEDOT:PSS, nous observons une droite dont le coefficient directeur représente la capacité du matériau (Figure 4. 8.a).

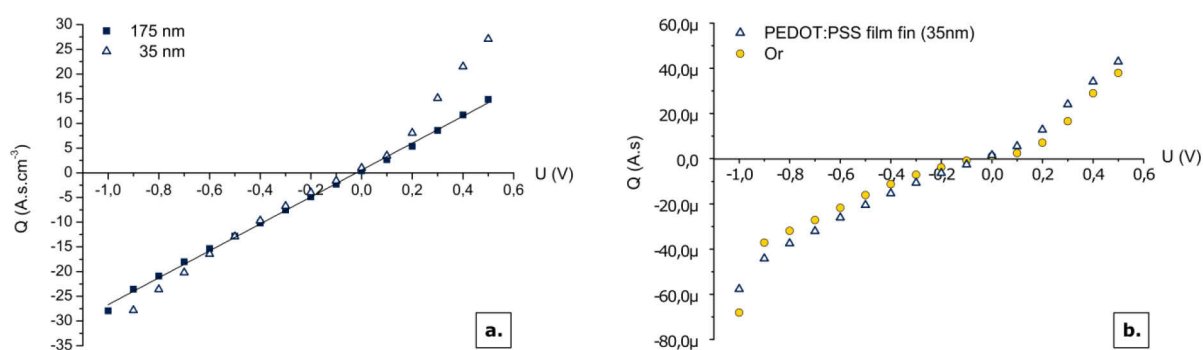


Figure 4. 8 Mesures par la technique des courants transitoires de l'évolution en fonction du potentiel appliqué, de la densité de charge volumique dans des films de PEDOT:PSS réticulés (35 et 175 nm) (a) Comparaison de la quantité de charges stockée pour un film d'or de 50 nm et un film de PEDOT:PSS fin (35 nm) (b).

Nous réalisons ces mesures sur des films présentant la même surface mais des épaisseurs différentes (35 et 175 nm). La dépendance volumique de la capacité du PEDOT:PSS est là encore vérifiée. La capacité mesurée est de $31 \text{ F}/\text{cm}^3$ pour le film fin et de $27 \text{ F}/\text{cm}^3$ pour le plus épais.

Nous remarquons cependant que les valeurs mesurées sur le film très fin s'écartent de la linéarité pour des potentiels plus élevés. En effet, étant donné la prise en eau du matériau, l'électrolyte est aussi en contact avec le substrat d'or. Alors que sur des films épais la contribution capacitive de l'or est négligeable par rapport à celle du PEDOT:PSS, elle ne l'est plus sur des films fins. La charge mesurée représente donc la charge stockée dans le PEDOT:PSS plus celle stockée à l'interface avec le support doré (Figure 4. 8.b).

Les valeurs de capacité volumique trouvées par la technique des courants transitoires restent du même ordre de grandeur que celles calculées par voltampérométrie.

4.1.4.3 Spectroscopie d'impédance

Nous réalisons aussi des mesures de spectroscopie d'impédance sur les mêmes films que ceux analysés par chronoampérométrie (Tableau 4. 1).

Voltage (V)	R solution (Ω)		C polymer (μF)		R polymer (Ω)		Warburg element ($\text{F.s}^{-0.5}$)	
	175 nm	35nm	175 nm	35nm	175 nm	35nm	175 nm	35nm
0.4	5.68	-	200	-	7.91	-	7 520	-
0.2	5.63	4.98	218	49.3	8.05	8.18	6 575	12 122
0	5.76	4.8	208	43.3	7.34	10.7	7 244	9 393
-0.2	5.22	4.89	202	36.3	7.90	9.23	6 564	9 310
-0.4	5.62	4.66	174	32.4	7.37	9.35	8 440	12 865
-0.6	5.62	4.72	151	27.2	9.38	10.0	9 482	15 900
-0.9	5.04	-	9.01	-	8.29	-	16 510	-
-1	5.68	4.76	9.45	11.8	7.31	9.12	32 220	34 377

Tableau 4. 1 Paramètres utilisés pour modéliser les variations d'amplitude et de phase de l'impédance en fonction de la fréquence des sollicitations appliquées à deux films de PEDOT:PSS réticulés de différentes épaisseurs (175 et 35 nm).

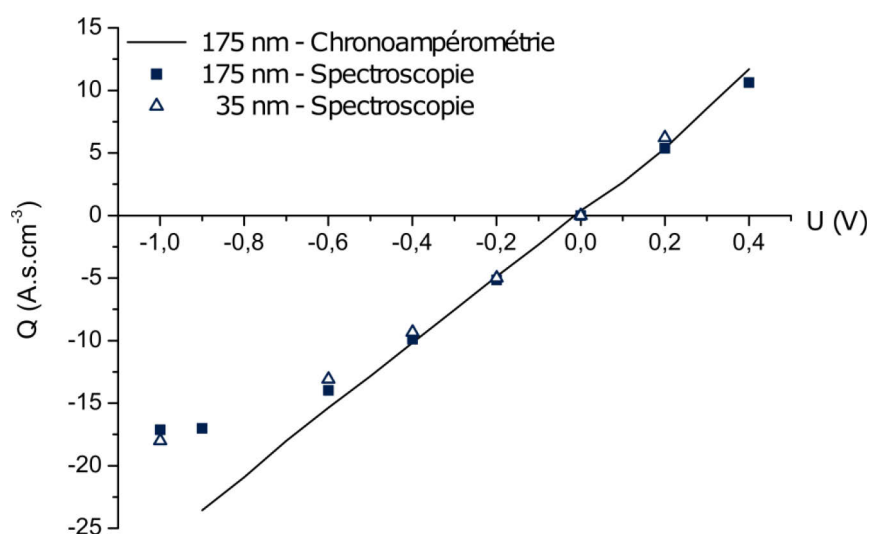


Figure 4. 9 Evolution en fonction du potentiel appliqué, de la charge volumique stockée par des films de PEDOT:PSS (35 et 175 nm) mesurée par spectroscopie d'impédance (symboles) et par chronoampérométrie (ligne).

Le circuit modèle présenté Figure 4. 4, décrit très bien la variation de l'impédance en fonction de la fréquence pour des potentiels compris entre -0.6 V et 0.6 V. Autour du potentiel d'oxydoréduction du polymère, nous ne parvenons plus à avoir une bonne correspondance entre le modèle et les mesures. En dessous de -0.8 V, le modèle parvient à nouveau mieux à décrire nos mesures^{gg}.

Les capacités volumiques des films fins et épais suivent la même tendance sur toute la gamme de potentiels (Figure 4. 9). Si nous considérons les potentiels au-dessus de -0.6 V, la capacité des films est de l'ordre de 24 F/cm³, ce qui coïncide avec les valeurs mesurées en chronoampérométrie. Par contre, en dessous du potentiel d'oxydoréduction du PEDOT, la capacité mesurée par spectroscopie diminue fortement (1.2 F/cm³).

4.1.4.4 Discussion

Quelle que soit la méthode utilisée, le PEDOT:PSS, à l'image des métaux poreux, a une **capacité variant avec son volume** et non simplement avec la surface projetée de l'électrode²¹⁸. Une des explications possibles réside dans l'hétérogénéité du matériau et la nature de ses sous-domaines. Effectivement, ce composite hétérogène présente deux phases, l'une riche en PEDOT, et l'autre de type hydrogel riche en PSS^{137,158,161}. Au-dessus du potentiel d'oxydoréduction du matériau, la première est assimilable à un conducteur électronique tel un semi-conducteur fortement dopé ou un métal, alors que la seconde gorgée de solution dans laquelle les ions peuvent se déplacer facilement¹⁶⁵, présente des propriétés proches de celles de l'électrolyte. Or les charges non-faradiques sont stockées entre le solide et l'électrolyte. Ici, elles peuvent être stockées à l'interface entre les phases riches en PEDOT et celles riches en PSS. Ainsi la capacité est liée à la morphologie du composite et plus particulièrement à la distribution de ces phases dans le volume (Figure 4. 10).

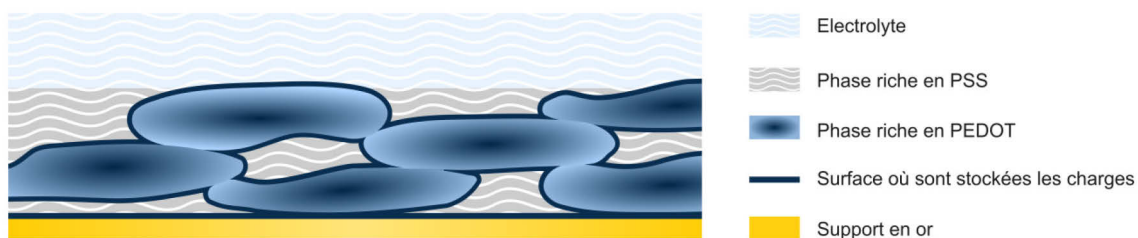


Figure 4. 10 Représentation de la morphologie du PEDOT:PSS et de son impact sur la dépendance volumique de la capacité.

La composition et l'aptitude du matériau à absorber l'électrolyte va donc influencer grandement **sa morphologie** et donc sa capacité. Lorsque nous mesurons par voltampérométrie cyclique, la capacité d'un film non-réticulé de PEDOT:PSS, elle est de 90 ± 10 F/cm³, soit deux à trois fois supérieure à celle du polymère réticulé (1 %pds GOPS). A quantité de matière équivalente, un film non-réticulé contient proportionnellement plus de PEDOT que son homologue réticulé dont une grande partie de son volume est occupée par le réticulant (chapitre 3 section 3.1.3). Cet accroissement de la capacité pourrait s'expliquer par l'augmentation des zones conductrices en contact avec l'électrolyte.

^{gg} Une partie des courbes est présentée en Annexe Figure A. 4.

Finalement, la diminution de la capacité du polymère au-delà du pic d'oxydoréduction est perceptible uniquement en voltampérométrie et spectroscopie d'impédance. Nous pouvons expliquer que ce phénomène ne soit pas observable en chronoampérométrie par le fait que ces techniques n'étudient pas le système dans le même état. En effet, l'étude des courants transitoires est réalisée sur des durées très courtes (inférieures à 10 ms), pendant lesquelles le polymère n'a pas forcément eu le temps de changer totalement d'état d'oxydation. Inversement, les deux autres techniques sondent l'état stationnaire du système. Si nous nous intéressons à ces temps longs, après réduction totale, le comportement du PEDOT se rapproche de celui d'un isolant, ce qui peut induire un changement de sa capacité. Ainsi, le PEDOT⁺ (oxydé) et le PEDOT (réduit) ne semblent pas avoir les mêmes aptitudes intrinsèques à stocker des charges à leurs interfaces.

4.1.5 Vieillessement électrochimique

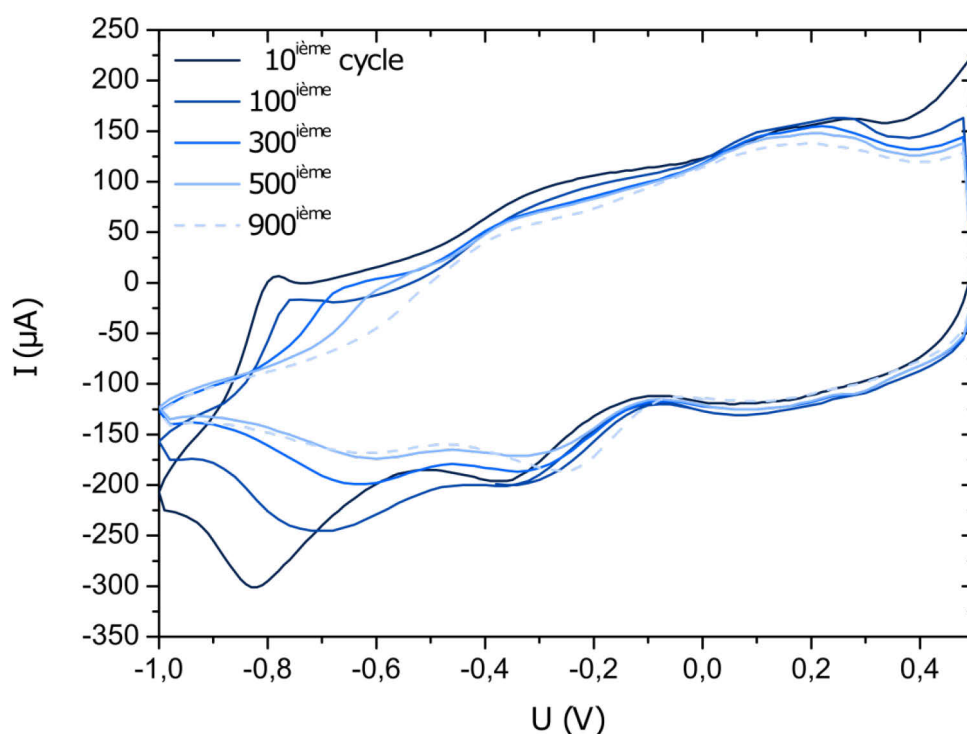


Figure 4. 11 Evolution au cours de multiples cycles, du voltampérogramme cyclique du PEDOT:PSS réticulé étudié en solution saline (NaCl 1M).

Au cours des études des propriétés électrochimiques du PEDOT:PSS, nous remarquons que le changement de couleurs des échantillons est moins contrasté après de nombreuses sollicitations statiques (chronoampérométrie) ou dynamiques (voltampérométrie, spectroscopie). De plus, sur chaque voltampérogramme cyclique réalisés avant et après sollicitation, les pics d'oxydoréduction attribués à la réaction du PEDOT s'estompent et se décalent vers les potentiels positifs. Pour confirmer cette faible stabilité électrochimique, nous faisons tout d'abord subir à un fin film polymère, 1000 cycles de voltampérométrie entre -1 V et 0.5 V à 100 mV/s (Figure 4. 11), ce qui revient à 8 h d'actionnement. Nous choisissons ce type de sollicitations, car il nous permet de suivre en direct l'évolution du comportement électrochimique du matériau.

D'après cette étude, il apparaît que l'amplitude des pics diminue rapidement au bout d'une centaine de cycle. Au 900^{ième} cycle, la hauteur pic à pic est deux fois plus faible que celle au 10^{ième} cycle (Figure 4. 11). Le courant mesuré autour des pics étant lié au nombre de charges échangées pendant les réactions d'oxydoréduction, le PEDOT:PSS semble présenter moins de sites capables de s'oxyder ou de se réduire.

De plus, à mesure que le polymère est sollicité, les pics se déplacent vers des potentiels plus proches de 0 V. Ainsi alors que le potentiel de réduction au 10^{ième} cycle est à -0.82 V, il passe à -0.62/-0.64 V au 900^{ième} (Figure 4. 11). Il semblerait que les sites actifs les plus difficiles à atteindre ne réagissent plus. Seuls les sites pouvant réagir à des potentiels plus proches de 0 V sont accessibles.

En outre, d'après la faible évolution de l'amplitude de l'hystérésis des voltampérogrammes, la capacité du matériau ne semble pas grandement impactée par ce changement de comportement.

Ensuite, nous étudions les effets de plusieurs cycles d'activation sur les propriétés capacitives du matériau. Nous suivons l'évolution de son électro-activité par voltampérométrie cyclique et mesurons par la méthode des courants transitoires, la quantité de charge stockée dans le polymère, avant et après 640 cycles de chronoampérométrie, soit plus de 10 h d'actionnement. Les cycles appliqués sont des marches de tensions de 1 min, alternant entre -0.8 V et 0 V. Nous choisissons ce type de sollicitations électriques car elles font parties de celles que nous voulons tester sur les microorganismes.

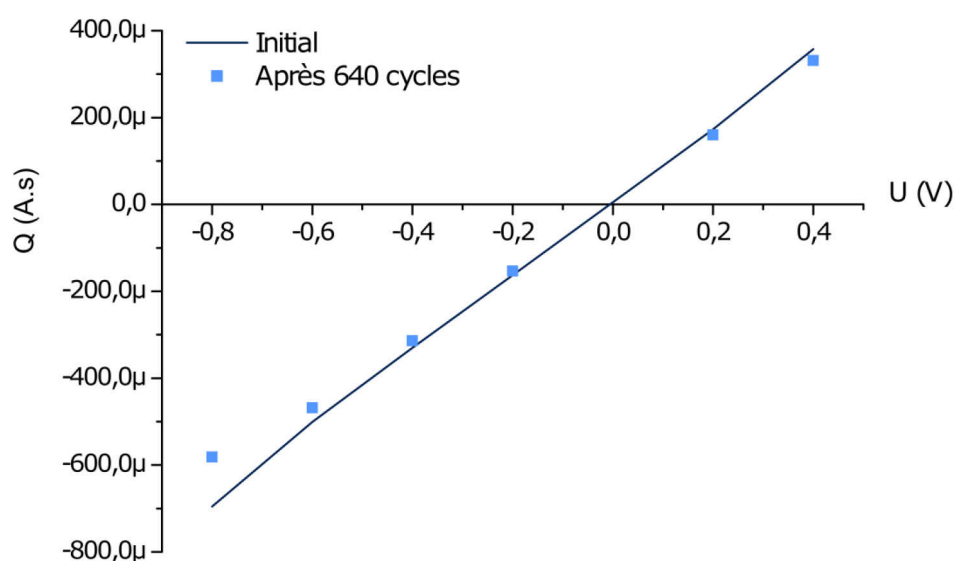


Figure 4. 12 Evolution des propriétés électrochimiques de films réticulés de PEDOT:PSS après 640 cycles de chronoampérométrie (variation de la tension entre -0.8 V et 0 V) : mesures de la quantité de charges stockées.

Nous notons une dégradation du signal faradique semblable à celle observée après plusieurs cycles de voltampérométrie cyclique à 100 mV/s. Cette évolution est marquée par une diminution et un décalage vers les potentiels positifs des pics d'oxydoréduction. Quant à la quantité de charge stockée à des potentiels supérieurs à -0.6 V, elle évolue relativement peu suite aux sollicitations électriques (Figure 4. 12). Effectivement, nous relevons une perte de 6.5 % après plus de 10 h d'expérience : la capacité volumique du

film passe de 18 F/cm^3 à 17 F/cm^3 . A noter, cette méthode des courants transitoires ne rend pas compte de l'évolution de la capacité du polymère lorsqu'il est pleinement réduit (en-dessous de -0.6 V), ce qui importe peu car nous montrons ci-après que l'électro-activité du PEDOT:PSS se concentre sur des potentiels supérieurs.

Finalement, au cours de son utilisation, le PEDOT:PSS voit son électro-activité s'amoinrir, alors qu'il conserve de bonnes propriétés capacitives. En effet, il reste capable de stocker de nombreuses charges à ses interfaces avec l'électrolyte malgré la diminution de son aptitude à s'oxyder ou se réduire.

4.1.6 Conclusion

L'oxydoréduction du PEDOT:PSS est un processus rapide concentré autour de -0.8 V (versus Ag/AgCl). L'injection d'électrons et d'ions dans le matériau est facilité par le « libre » déplacement des charges dans la matière. En effet, la conductivité électronique du PEDOT assure une bonne mobilité des électrons et donc un transfert peu coûteux alors que la grande prise en eau du PSS favorise le mouvement des ions.

Ainsi, au-delà de son potentiel d'activation, le PEDOT:PSS se comporte comme un conducteur avec une capacité élevée. Grâce à sa morphologie hétérogène et sa faculté à absorber l'électrolyte, il présente l'aptitude de stocker des charges à sa surface mais aussi dans son volume. Il a alors un comportement similaire à celui des composés conducteurs poreux. Par exemple, le carbone poreux présente une capacité d'un ordre de grandeur supérieur (376 F/cm^3)²¹⁸ au PEDOT:PSS réticulé ($20\text{-}40 \text{ F/cm}^3$).

Finalement, alors que le PEDOT est reconnu pour sa bonne stabilité électrochimique, nos échantillons de PEDOT:PSS perdent rapidement leur électro-activité pour préserver leur caractère capacitif au-dessus de -0.6 V .

4.2 Modification de la mouillabilité

4.2.1 Tension électrique et mouillabilité

Suivant la nature du matériau, l'application d'une tension électrique peut entraîner la modulation de la mouillabilité selon deux mécanismes principaux, soit par **électromouillage** résultant des forces électrostatiques et des charges stockées à l'interface solide-liquide²¹⁹, soit par des **processus électrochimiques** provenant de l'oxydoréduction de la surface^{209,220–223}.

Supports de processus électrochimiques, les **polymères conducteurs** tels que le polypyrrole^{224–226}, le poly(3-méthylthiophène)²²⁷, le polyaniline^{228–230} et le poly(3-hexylthiophène)²³¹, présentent la capacité de moduler leur mouillabilité à faible tension (1 V). Pour ces polymères conducteurs semblables au PEDOT:PSS, l'ampleur des variations de la mouillabilité induites de manière électrochimique dépend grandement de la nature du dopant (contre-ion) utilisé et de sa capacité à se réorganiser. En effet, dans les exemples ci-dessus, le contre-ion peut se réarranger en fonction de l'oxydation de la chaîne conductrice, pour présenter des parties hydrophobes ou des parties polaires fortement hydrophiles²³². De plus, dans le cas de dopants immobilisés dans le polymère, les flux d'ions permettant de neutraliser le polymère entraînent des variations de la

mouillabilité induites par un changement de la composition chimique et de la microstructure de l'interface²⁰⁹⁻²¹¹.

Alors que le **PEDOT:PSS** apparaît comme un matériau modèle pour interagir avec les systèmes biologiques, l'électro-modulation de sa mouillabilité reste peu étudiée en liquide. Les travaux de Greco et al.²³³ et Marzcchi et al.²³⁴ reportent des mesures d'angle de contact dans l'air sur du PEDOT:PSS préalablement oxydé ou réduit dans un électrolyte. Ces expériences montrant une variation d'angle de contact de seulement 10°, reflètent partiellement le comportement de ce polymère sous champ électrique car les mesures sont réalisées après application du champ. Une autre étude plus détaillée basée sur la méthode dynamique de la balance Wilhelmy²³⁵, montre une faible variation de la mouillabilité légèrement connectée à l'oxydoréduction du PEDOT. Mais cette méthode consistant à monter et descendre l'échantillon dans l'électrolyte n'est pas toujours en accord avec les expériences classiques de goniométrie²³⁶. Finalement le PEDOT:PSS a été utilisé deux fois comme couche conductrice recouverte d'un diélectrique dans des dispositifs d'électromouillage sur diélectrique (EWOD)^{237,238}. Dans ces exemples, la modulation de la mouillabilité est contrôlée par les propriétés du diélectrique, le polymère étant utilisé simplement pour sa bonne conductivité. A l'image des systèmes EWOD classiques, il faut une tension élevée (90-100V) pour parvenir à modifier efficacement la mouillabilité de l'interface.

Dans cette partie, nous proposons d'étudier en solution, l'électro-modulation de la mouillabilité du PEDOT:PSS à faible tension (< 1 V). Nous utilisons la technique de la bulle captive qui consiste à déposer une bulle d'air sur une surface immergée (chapitre 2 section 2). Etant donné la faible stabilité des films de PEDOT:PSS purs et la difficulté de les caractériser selon cette technique, nous centrons notre étude sur le PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS.

4.2.2 Variation de l'angle de contact du PEDOT:PSS

Dans un premier temps, nous analysons la variation de l'angle de reculée et d'avancée en fonction de la tension appliquée à des films de PEDOT:PSS réticulés et plongés dans une solution saline de NaCl (1M). L'angle de reculée est constant et égale à $13 \pm 1^\circ$ (Figure 4. 13.a). Nous ne pouvons rien conclure à propos de la réelle variation de l'angle de reculée avec la tension car la sensibilité de cette technique est limitée en dessous de 20° . L'angle d'avancée quant à lui, varie de $74 \pm 9^\circ$ à 0 V, à $54 \pm 9^\circ$ à -0.5 V et $61 \pm 3^\circ$ à 0.5 V. Les valeurs de l'angle d'avancée décroissent symétriquement de 0 V à -0.4 V ou 0.4 V avant de se stabiliser pour des potentiels plus petits que -0.4 V et plus grands que 0.4 V. De plus, nous confirmons que ces valeurs proviennent de la nature du film de PEDOT:PSS. Dans les mêmes conditions (même électrolyte, même champ électrique et même cellule électrochimique), nous n'observons aucune variation de l'angle de contact sur un substrat d'or (Figure 4. 13.b). Le PEDOT:PSS semble une interface intéressante pour contrôler la mouillabilité avec de faible stimulus électrique.

Pour comprendre l'origine de ces variations, nous nous référons dans un premier temps, aux phénomènes électrochimiques touchant le PEDOT:PSS. Comme nous l'avons montré dans la section 4.1.3, ces réactions d'oxydoréduction ont lieu uniquement à des potentiels négatifs (< -0.3 V). Or l'augmentation du caractère hydrophile du polymère apparaît aussi bien à des potentiels positifs que négatifs. Ainsi la variation de l'angle d'avancée du PEDOT:PSS semble décorrélée de ces réactions d'oxydoréduction.

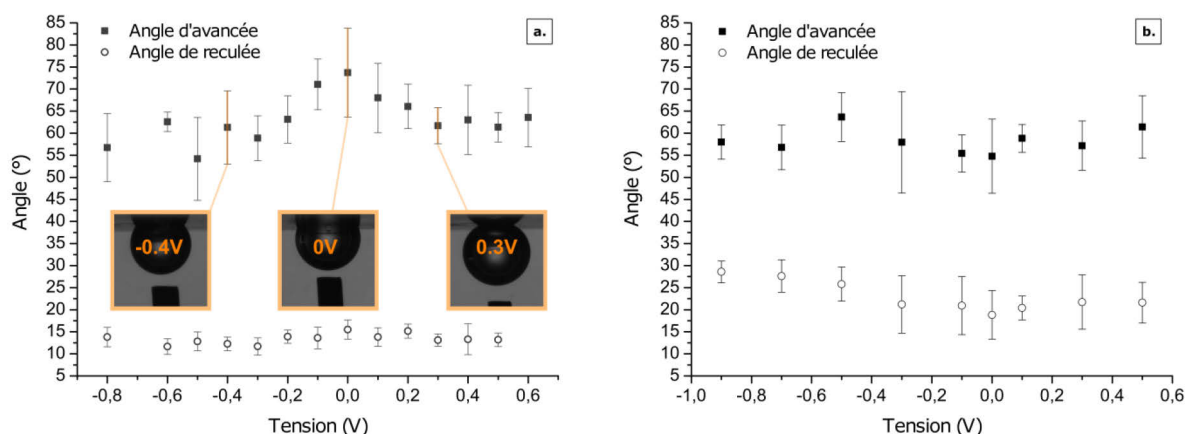


Figure 4. 13 Variation de l'angle d'avancée et de reculée en fonction de la tension électrique : étude du PEDOT:PSS réticulé (a) et de l'or (b) dans une solution saline (NaCl_{aq} 1M).

De plus, dans les polymères électro-actifs présentant un changement de mouillabilité dominé par des processus électrochimiques, la variation de l'angle de contact est abrupte autour du potentiel redox du matériau^{227,228}, ce qui n'est pas le cas pour le PEDOT:PSS. En effet, l'angle d'avancée diminue continuellement et indépendamment du potentiel d'oxydoréduction. Pour comprendre la nature de ces différences, nous devons considérer les mécanismes en jeu dans la variation de la mouillabilité des polymères électro-actifs composés d'une chaîne conductrice dopée avec de petites molécules ou des polyanions. Selon la littérature, les modulations observées proviennent d'un réarrangement du dopant. Suivant l'état d'oxydation de la chaîne conductrice, des dopants tels que le dodécylbenzènesulfonate (DBS^-) ont l'aptitude d'exposer à la surface des groupes hydrophobes (chaînes dodécyl du DBS^-) ou fortement hydrophiles (groupe d'acide sulfonique)^{209,210,224,239,240}. Dans le PEDOT:PSS, le PSS⁻ ne possède pas ces deux domaines distincts et il présente une réorganisation limitée. Même si la différence entre les valeurs extrêmes d'angle de contact semble légèrement plus élevée à des potentiels négatifs (20° contre 13° au-dessus de 0 V - Figure 4. 13), la réorientation du dopant et l'électrochimie ne parviennent pas à expliquer complètement les modifications observées. Nous devons considérer un autre mécanisme : l'électromouillage.

En électromouillage, l'accumulation de charges à l'interface entre le matériau polarisé et l'électrolyte entraîne l'apparition d'une force électrostatique qui modifie l'équilibre des forces régissant le profil de la bulle (Figure 4. 14). La tendance suivie par les angles de contact mesurés sur le PEDOT:PSS semble compatible avec la théorie d'électromouillage développée ci-après²⁴¹. De plus, à l'image des phénomènes de saturation rencontrés en électromouillage, l'angle de contact ne varie pas indéfiniment avec la tension et il stagne en-dessous de -0.4 V et au-dessus de 0.4 V. La raison de cette saturation reste confuse et largement discutée dans la littérature consacrée à l'électromouillage²⁴²⁻²⁴⁸. D'après ces premières observations, le PEDOT:PSS semble présenter une électro-modulation de sa mouillabilité due à des mécanismes d'électromouillage contrairement aux polymères électro-actifs classiques. Pour confirmer cette hypothèse, nous modifions le modèle d'électromouillage afin qu'il puisse prendre en compte les spécificités de ce système polymère.

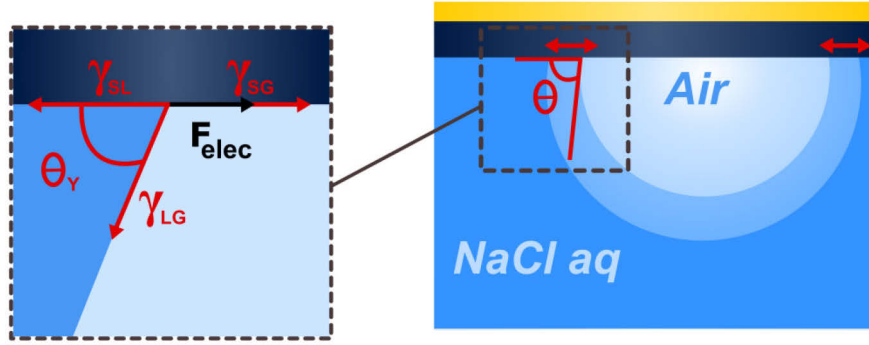


Figure 4. 14 Représentation schématique des forces agissant à la frontière des trois phases nommée ligne triple. Nous notons l'angle de contact de Young (θ_Y), la force électrostatique (F_{elec}) et les tensions de surface entre les phases liquide/gaz (γ_{LG}), solide/liquide (γ_{SL}) et solide/gaz (γ_{SG}).

4.2.3 Modification du modèle d'électromouillage

4.2.3.1 Théorie de l'électromouillage sur une surface non-idéale

Avant de pouvoir prédire la variation de l'angle d'avancée, nous devons considérer l'équation de Young-Lippmann qui résulte de l'équilibre des forces agissant à la frontière des trois phases (Figure 4. 14) et décrit la relation entre l'angle de contact statique apparent et le champ électrique (7)^{219,241}:

$$\cos \theta(U) = \cos \theta_Y^0 + \frac{E(U)}{\gamma_{LG}}, \quad (7)$$

avec,

$$\cos \theta_Y^0 = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}},$$

où $\theta(U)$ est la variation de l'angle de Young avec la tension. θ_Y^0 est l'angle de Young au potentiel à zéro charge (U_0). Cet angle est défini par l'équilibre des tensions de surface γ_{SL} , γ_{SG} et γ_{LG} aux interfaces solide/liquide, solide/gaz et liquide/gaz (Figure 4. 14). Et $E(U)$ est la variation avec la tension, de l'énergie surfacique stockée à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte ($J.m^{-2}$).

Cette équation décrit seulement l'angle de contact apparent mesuré sur une surface parfaitement lisse et homogène. Dans le cas de surface non-idéale, l'angle mesuré diffère de celui de Young. Dans notre cas, la surface est lisse mais nous devons prendre en considération l'hétérogénéité chimique du matériau. En effet, le PEDOT:PSS se compose de deux phases : l'une riche en PEDOT est hydrophobe et l'autre riche en PSS est fortement hydrophile^{137,158,161}. Ainsi nous considérons le modèle de Cassie pour lequel une surface composée de deux phases présente l'angle apparent suivant (8)^{249,250}:

$$\cos \theta_{app}^0 = \Phi_1 \frac{\gamma_{S1G} - \gamma_{S1L}}{\gamma_{LG}} - \Phi_2 \frac{\gamma_{S2G} - \gamma_{S2L}}{\gamma_{LG}}, \quad (8)$$

où θ_{app}^0 est l'angle de contact apparent pour un composite au potentiel à zéro charge, $\Phi_{1,2}$ sont les fractions de l'aire projetée des différentes phases, $\gamma_{S1,2G}$ et $\gamma_{S1,2L}$ sont les

tensions de surface aux interfaces solide/gaz et solide/liquide associées à chaque phase solide.

Or, le PEDOT:PSS gonfle grandement lorsqu'il est immergé dans une solution aqueuse (chapitre 3 section 3.3.1). Connaissant les propriétés d'hydrogel du PSS, nous assumons que la solution est majoritairement absorbée par la phase riche en PSS, ce qui entraîne les modifications suivantes : la tension de surface solide/gaz du PSS tend vers celle à l'interface liquide/gaz (γ_{LG}) et celle relative à la frontière solide/liquide tend vers zéro. En effet, lorsque la phase riche en PSS est pleinement hydratée, elle présente un comportement analogue à celui de l'électrolyte. En considérant une surface composée de deux phases, l'une riche en PEDOT et l'autre hydratée riche en PSS, l'équation (8) devient :

$$\cos \theta_{app}^0 = \Phi_{PEDOT} \cdot \cos \theta_Y^0 - (1 - \Phi_{PEDOT}), \quad (9)$$

où Φ_{PEDOT} est le taux de surface couverte par la phase riche en PEDOT et θ_Y^0 est l'angle de Young de cette phase.

Nous intégrons cette notion d'hétérogénéité chimique du PEDOT:PSS dans le modèle d'électromouillage en remplaçant les angles de contact $\theta(U)$ et θ_Y^0 de l'équation (7) par l'angle d'Young de l'équation (9). Le modèle de l'électromouillage devient (10) :

$$\cos \theta(U) = \cos \theta_{app}^0 + \Phi_{PEDOT} \frac{E(U)}{\gamma_{LG}}, \quad (10)$$

Ensuite, pour accéder aux angles d'avancée et de reculée, nous forçons à bouger la frontière entre les trois phases nommée ligne triple ou de contact. Sur une surface réelle, les hétérogénéités chimiques et topographiques engendrent la création d'une force d'ancrage agissant contre le mouvement $(\gamma_{LG}(\cos \theta - \cos \theta_{a \text{ ou } r}))^{251}$. Pour déplacer la ligne de contact, les forces engendrées par les tensions de surfaces (γ_{LS} , γ_{LG} et γ_{SG}) et la force électrostatique (F_{elec}) doivent excéder le maximum de cette force d'ancrage ($F_{ancrage}$)^{251,252}. L'équilibre de ces forces projetées sur l'axe horizontal donne l'équation suivante (Figure 4. 14) :

$$\gamma_{LS}^0 - \gamma_{SG} + \cos \theta_Y(U) \cdot \gamma_{LG} - F_{elec} + F_{ancrage} = 0, \quad (11)$$

D'après l'équation de Young (1), nous pouvons remplacer dans l'équation (11), la tension de surface solide/liquide par la tension de surface solide/gaz moins le cosinus de l'angle de Young multiplié par la tension de surface liquide/gaz. L'équation (11) devient :

$$\begin{aligned} \cos \theta_Y(U) - \cos \theta_Y^0 - \frac{F_{elec}}{\gamma_{LG}} + \frac{F_{ancrage}}{\gamma_{LG}} &= 0, \\ \cos \theta_Y(U) - \cos \theta_Y^0 - \frac{F_{elec}}{\gamma_{LG}} + (\cos \theta_Y^0 - \cos \theta_{a/r}^0) &= 0, \end{aligned} \quad (12)$$

De plus, si nous considérons la loi de Cassie, nous pouvons remplacer chaque angle de Young de l'équation (12) par son expression établie pour notre surface hétérogène dans l'équation (9) :

$$\cos \theta_Y = \frac{\cos \theta_{app} + 1 - \Phi_{PEDOT}}{\Phi_{PEDOT}},$$

L'équation (12) devient :

$$\frac{\cos \theta_{app}(U) - \cos \theta_{app(a/r)}^0}{\Phi_{PEDOT}} - \frac{F_{elec}}{\gamma_{LG}} = 0,$$

$$\cos \theta_{app}(U) = \cos \theta_{app(a/r)}^0 + \Phi_{PEDOT} \frac{E(U)}{\gamma_{LG}}, \quad (13)$$

Finalement, l'équilibre des forces alors que la ligne triple est mise en mouvement, donne lieu à une équation d'électromouillage similaire (13) à celle développée pour un angle statique (10). La variation en fonction de la tension de l'angle apparent ($\theta(U)$) est remplacée par la variation de l'angle d'avancée ou de reculée apparent, et l'angle apparent au potentiel à zéro charge (θ_{app}^0) est remplacé par l'angle d'avancée ou de reculée apparent au même potentiel ($\theta_{a/r}^0$).

Par conséquent, pour prédire la variation de l'angle d'avancée en fonction du potentiel appliqué, nous avons besoin d'évaluer le taux de surface couverte par les phases riches en PEDOT et de calculer l'énergie stockée à l'interface solide/liquide.

4.2.3.2 Application du modèle modifié au PEDOT:PSS

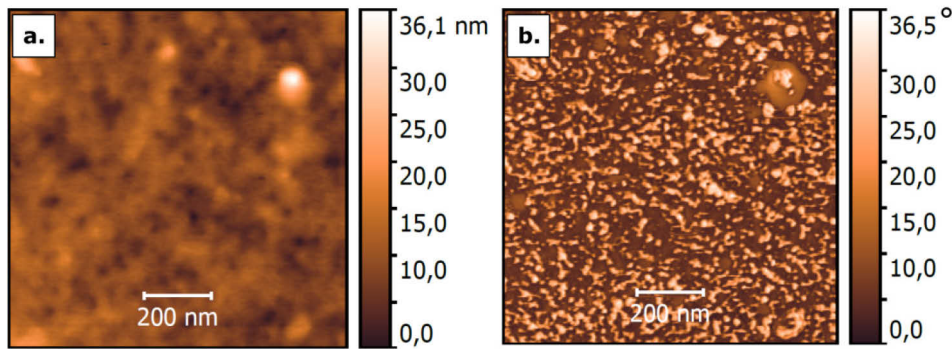


Figure 4. 15 Images AFM d'un film réticulé de PEDOT:PSS : l'image de l'amplitude montre que l'interface est lisse (a) alors que l'image de phase révèle des régions avec différentes propriétés mécaniques (b). Les phases riches en PEDOT (zones claires) sont dispersées dans une matrice riche en PSS (zones sombres).

Premièrement pour compléter le modèle d'électromouillage, nous devons mesurer le **taux de PEDOT en surface**. Le PEDOT:PSS est fabriqué à partir d'une solution aqueuse contenant une dispersion d'agrégats avec un cœur riche en PEDOT et une coque riche en PSS. Une fois sèche, la surface du film présente des phases avec différentes élasticités ce qui se traduit par la présence de contrastes sur les images de phase réalisées en mode intermittent de l'AFM^{158,168} (chapitre 2 section 2.3.2). Les zones claires ou sombres de l'image de la phase (Figure 4. 15) sont interprétées comme étant des régions riches en PEDOT ou en PSS, respectivement^{137,161}. Etant donné la faible rugosité des films (chapitre 5 section 5.2.2), nous calculons le pourcentage de la surface

recouverte par les phases riches en PEDOT en mesurant le ratio des zones blanches sur les noires. Cette phase solide représente 32 ± 4 % de la surface sèche^{hh}.

Deuxièmement, sachant que les angles de contact saturent en dehors de la gamme $[-0.4 \text{ V} ; 0.4 \text{ V}]$, nous calculons **l'énergie stockée par unité de surface** uniquement sur cette plage de potentiels. L'énergie de surface pouvant être calculée en intégrant la variation des charges stockées en fonction de la tension²⁵³, quantité dérivant elle-même de la capacité, nous évaluons sa valeur en utilisant la capacité volumique calculée par les techniques des courants transitoires et de la spectroscopie d'impédance (section 4.1.4). Comme il l'a été montré précédemment, ces deux techniques coïncident pour des tensions supérieures à -0.6 V . La quantité de charges stockées dans le volume du polymère varie linéairement avec la tension et le coefficient directeur de cette droite correspond à la capacité. D'après cette étude, la capacité mesurée est liée à la quantité de charges stockées à la surface et dans le matériau, entre les phases conductrices riches en PEDOT et toutes les phases assimilables à l'électrolyte, comme la solution à la surface du film polymère et les phases riches en PSS à l'intérieur du film. Etant donné que l'énergie stockée correspond à la double intégration de la capacité en fonction de la tension, elle dépend aussi du volume du film polymère. Or, l'énergie requise dans le modèle d'électromouillage, correspond à l'énergie stockée à l'interface entre le conducteur (ou diélectrique) et la solution. Physiquement, elle n'est pas volumique. Il faut donc transformer cette énergie dépendante du volume de PEDOT:PSS en énergie surfacique. Ainsi nous devons évaluer l'aire des frontières entre les régions riches en PEDOT et l'électrolyte (ou les phases hydratées de PSS). Vu l'aspect aléatoire et homogène de la distribution des grains de PEDOT, cette surface ($S_{PEDOT/PSS}$) est proportionnelle au volume du polymère étudié. Nous proposons donc la formule suivante pour déterminer l'énergie stockée par unité de surface à partir de la capacité volumique du PEDOT:PSS et de ses paramètres morphologiques :

$$E(U) = \iint C(U) \cdot (dU)^2 = \frac{1}{S_{PEDOT/PSS}} \int C^* \cdot V_{Polym} (U - U_0) \cdot dU ,$$

$$E(U) = \frac{1}{\alpha} \int C^* \cdot (U - U_0) \cdot dU , \quad (14)$$

où $S_{PEDOT/PSS}$ est l'aire de l'interface entre les phases riches en PEDOT et l'électrolyte à la surface et dans le polymère, V_{polym} est le volume total du film de PEDOT:PSS, $\alpha \text{ (m}^{-1}\text{)}$ est un paramètre géométrique décrivant la relation entre $S_{PEDOT/PSS}$ et V_{polym} , C^* est la capacité volumique du PEDOT:PSS ($\text{F} \cdot \text{m}^{-3}$), U est la tension appliquée et U_0 le potentiel à zéro charge.

^{hh} Pour calculer le pourcentage de couverture des phases riches en PEDOT, nous appliquons l'outil *Analyze Particules* du logiciel ImageJ sur la version noir et blanc de l'image présentée ci-dessus²⁷⁸. Pour déterminer le seuil permettant de différencier les deux régions, nous modélisons l'histogramme de l'image par deux fonctions Lorentziennes correspondant aux deux phases du matériau. L'aire occupée par chaque composant est différenciée l'une de l'autre, en plaçant le seuil à mi-hauteur du pic relatif au PEDOT. Ce seuil est ensuite évalué visuellement et sa robustesse est testée manuellement en variant sa valeur autour de celle calculée. Le pourcentage donné provient de la moyenne établie avec 3 différents seuils et l'erreur correspond à l'écart-type sur ces trois mesures.

Due à l'adsorption d'espèces, la surface peut être légèrement chargée en l'absence d'un champ électrique, ce qui implique que le **potentiel à zéro charge** diffère de 0 V. Dans ce cas, la parabole représentant la variation de l'énergie stockée en fonction du potentiel présente un minimum décalé à U_0 , tension où est mesurée la valeur maximale de l'angle de contact.

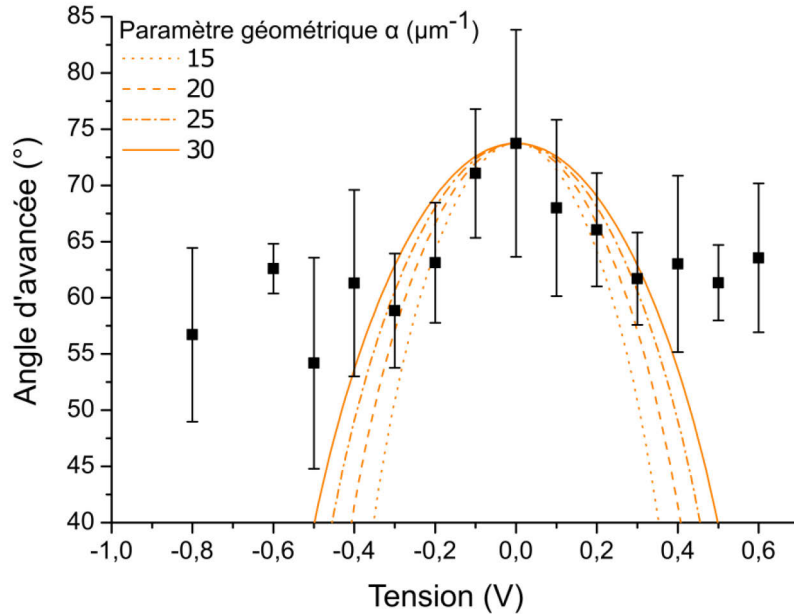


Figure 4. 16 Modèle modifié d'électromouillage appliqué aux variations de l'angle d'avancée mesuré sur un film de PEDOT:PSS réticulé (NaCl_{aq} 1M). Les angles prédits sont calculés pour différentes valeurs du paramètre géométrique α , paramètre dépendant du rapport des surfaces entre l'électrolyte et les régions riches en PEDOT, rapportées au volume du film.

Difficile à mesurer, le **paramètre géométrique α** dépend de l'organisation au cœur du polymère, des phases riches en PEDOT. Ainsi pour établir un ordre de grandeur de cette valeur, nous considérons que le PEDOT est assimilable à une surface métallique dont la capacité de double couche respecte le formalisme de Gouy-Chapman²⁵⁴. Dans ce cas, la capacité est principalement déterminée par la concentration de l'électrolyte. Ainsi nous mesurons la capacité de deux échantillons un en or et l'autre en polymère, présentant la même aire projetée. Nous accédons au paramètre α , en appliquant l'équation suivante :

$$\frac{C_{\text{PEDOT}}}{\alpha \cdot h_{\text{film}} \cdot S} (U - U_0) = \frac{C_{\text{Au}}}{S} (U - U_0), \quad (15)$$

où C_{PEDOT} et C_{Au} sont les capacités mesurées sur du PEDOT et de l'or, S la surface projetée des échantillons, h_{film} l'épaisseur du film de PEDOT:PSS film, α le paramètre géométrique, U la tension appliquée et U_0 le potentiel à zéro charge.

Considérant un film de 175 nm, nous trouvons que α est de l'ordre de $29 \mu\text{m}^{-1}$. Pour les applications numériques nous faisons varier ce paramètre entre 15 et $50 \mu\text{m}^{-1}$.

Finalement, en prenant la tension de surface de l'électrolyte (NaCl_{aq} 1M) égale à 74.4 mJ.m^{-2} ²⁵⁵, la prédiction des variations de l'angle d'avancée peuvent être tracées en fonction de la tension pour différentes valeurs de α , qui représente diverses organisations de la phase de PEDOT dans le polymère. La Figure 4. 16 montre que les prédictions (lignes orange) reproduisent les variations paraboliques des données de

mouillabilité. De plus, les modèles qui coïncident le mieux avec les valeurs mesurées entre -0.4 V et 0.4 V, sont ceux dont le paramètre géométrique est compris entre 20 et $30 \mu\text{m}^{-1}$, ce qui concorde avec l'approximation faite précédemment.

4.2.4 Fonctionnalisation et modulation électrique

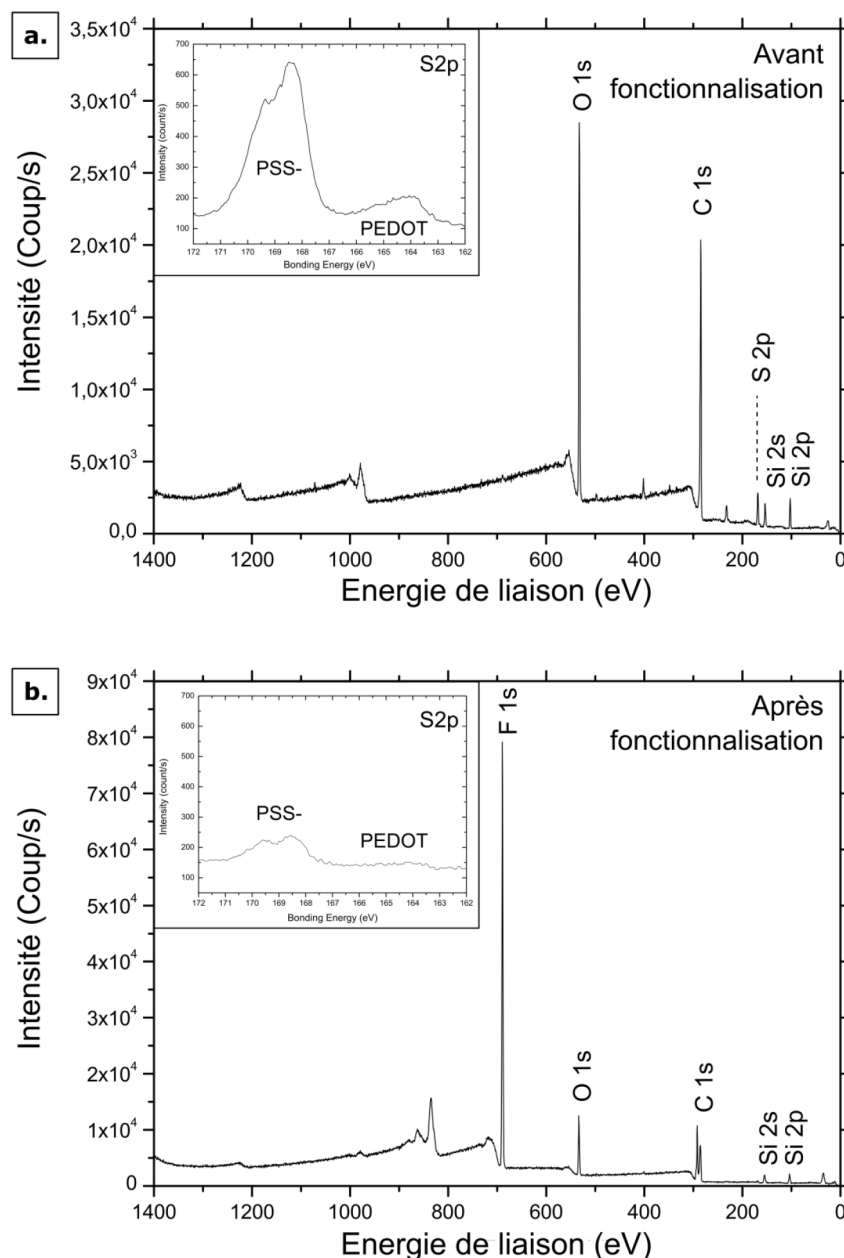


Figure 4. 17 Comparaison des spectres XPS d'échantillons réticulés de PEDOT:PSS avant (a) et après (b) modification chimique de la surface avec du PFTS. Les encadrés représentent des zooms sur les pics S2p associés aux atomes de soufre portés par le PEDOT:PSS.

Pour confirmer la polyvalence du PEDOT:PSS et la pertinence du modèle modifié d'électromouillage, nous changeons la mouillabilité initiale du film en déposant à sa surface, une couche hydrophobe de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane (PFTS

de chez ABCR GmbH, Allemagne)ⁱⁱ. Nous menons la même étude avec la bulle captive que celle conduite sur les échantillons de PEDOT:PSS non-fonctionnalisés.

Tout d'abord, en absence de polarisation de la surface, les mesures de mouillabilité confirment qu'il y a une modification de l'interface après le traitement au PFTS. L'angle d'avancée de l'échantillon fonctionnalisé vaut $121 \pm 4^\circ$ alors qu'il était initialement de $74 \pm 9^\circ$. De plus, pour confirmer la modification effective de la composition chimique de l'interface, nous effectuons de la spectrométrie photo-électronique X (XPS)^{jj}, étude présentée dans la Figure 4. 17. Avant modification de la surface, le spectre XPS montre des pics relatifs à l'oxygène (O), au carbone (C), au soufre (S) et au silicium (Si). Le soufre provient du PEDOT:PSS et le silicium du réticulant. Dans l'encadré de la Figure 4. 17.a, le signal du soufre relatif à son orbital 2p présente la forme communément attribuée au PEDOT:PSS. Il se compose de deux pics à 165 eV associés au soufre de l'anneau thiophène du PEDOT et d'un doublet à 168-169 eV associé au soufre des groupes sulfonates du PSS⁻¹⁶⁸. Après fonctionnalisation, seuls les pics relatifs au fluor (F), au carbone, à l'oxygène et au silicium sont visibles sur le spectre complet (Figure 4. 17.b), ce qui coïncide avec la composition du PFTS. De plus, l'encadré de la Figure 4. 17.b montre que l'aire sous les pics S2p est 5 fois plus faible qu'avant la fonctionnalisation. Ces analyses XPS indiquent clairement que la surface de PEDOT:PSS a été modifiée avec ce matériau de faible énergie surfacique.

Connaissant l'état chimique du film fonctionnalisé, nous mesurons l'évolution de l'angle d'avancée et de reculée en fonction du potentiel appliqué. D'après la Figure 4. 18.a, la variation de l'angle d'avancée sur l'échantillon traité avec du PFTS présente une tendance similaire à celle observée sur le PEDOT:PSS : elle a une forme parabolique mais centrée autour de -0.2 V. L'angle d'avancée varie entre sa valeur maximale de $121 \pm 4^\circ$ mesurée à -0.2 V, et ses valeurs minimales de $99 \pm 4^\circ$ à -0.9 V et de $91 \pm 7^\circ$ à 0.5 V alors que l'angle de reculée reste constant ($20 \pm 4^\circ$, voir Figure A.5 en Annexe).

Afin de confirmer que ces variations sont complètement indépendantes des réactions électrochimiques endurées par le PEDOT:PSS, nous considérons le voltampérogramme du film fonctionnalisé (Figure 4. 18.b). Comme pour le polymère vierge, la courbe présente des réactions d'oxydoréduction uniquement en dessous de 0 V alors que l'angle d'avancée varie symétriquement dans les plages [-0.2 V ; -0.9 V] et [-0.2 V ; 0.5 V].

Sachant que la fonctionnalisation de surface ne diminue pas la capacité d'hydratation du polymère (gonflement de $50 \pm 10\%$), nous appliquons le modèle modifié d'électromouillage au PEDOT:PSS recouvert de PFTS (13), dans le but de confirmer l'aptitude de ce modèle à décrire les processus en jeu à l'interface du polymère polarisé. Premièrement, nous considérons le taux de charges stockées dans le film fonctionnalisé. La modification du film n'induit pas de changement significatif de la capacité volumique utilisée pour calculer l'énergie stockée (Figure 4. 18.c). De plus, nous notons que la surface fonctionnalisée est légèrement chargée, étant donné que la variation de l'angle d'avancée est centrée sur -0.2 V. Ainsi, pour les applications numériques nous fixons le potentiel à zéro charge (U_0) à -0.2 V et nous utilisons les mêmes valeurs que

ⁱⁱ Pour la fonctionnalisation de surface, l'échantillon réticulé de PEDOT:PSS est placé sous vide avec 10 μ L de PFTS liquide, pendant 24h à température ambiante (20-22°C). Il est ensuite rincé avec de l'eau dionisée. Finalement, avant sa caractérisation, il est plongé dans une solution saline (NaCl_{aq} 1M) et subit 40 cycles de voltampérométrie entre -1 V et 0.5 V à 100 mV/s.

^{jj} Les mesures XPS sont réalisées sur un spectromètre ESCALAB 220 XL de chez Vacuum Generators qui présente une source de rayon-X Al K α monochromatique (1486.6 eV).

précédemment pour la tension de surface de l'électrolyte et le taux de surface couverte par les régions riches en PEDOT. Les lignes orange de la Figure 4. 18.a représentent les angles d'avancée prédits par le modèle modifié pour différentes valeurs du paramètre géométrique (α). Les variations mesurées et prédites concordent pour un α de $30\ \mu\text{m}^{-1}$. Cette valeur proche de celle évaluée pour le PEDOT:PSS vierge confirme que le cœur du matériau n'a pas été altéré. Finalement, les phénomènes de saturation sont moins perceptibles que sur le polymère non traité. Selon la littérature, la saturation tend à se déplacer vers des tensions plus élevées à mesure que le caractère hydrophobe de la surface est renforcé^{242,256}. Il est donc possible d'avoir des variations d'angle de contact plus importantes : la différence entre la valeur minimale et maximale de l'angle est de 20° pour un film vierge contre 30° pour un film fonctionnalisé.

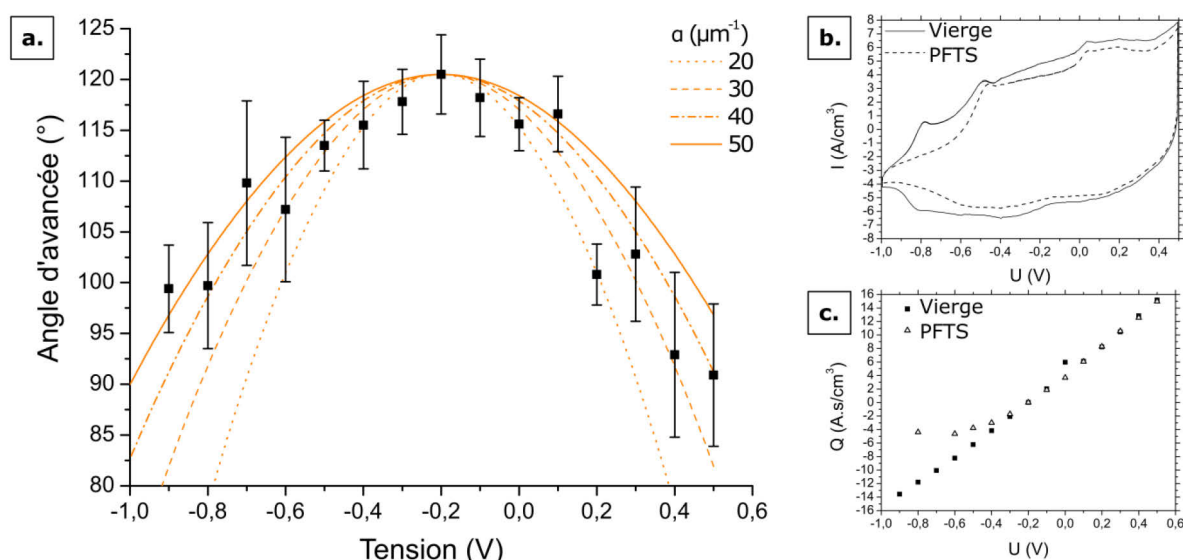


Figure 4. 18 Variation avec la tension de l'angle d'avancée, mesurée (carrés noirs) et prédite (ligne orange) pour un film fonctionnalisé avec une couche hydrophobe du PFTS (a). Les angles prédits sont calculés pour différentes valeurs de paramètre géométrique α , qui dépend des surfaces entre l'électrolyte et les régions riches en PEDOT, reportées au volume du film. Voltampérogramme cyclique de films de PEDOT:PSS avant (ligne continue) et après (tirets) fonctionnalisation (b). Variation des charges stockées dans le film par la méthode des courants transitoires avant (carrés noirs) et après (triangles gris) fonctionnalisation (c).

4.2.5 Conclusion

Nous avons approfondi notre compréhension des mécanismes de l'électro-modulation de la mouillabilité du PEDOT:PSS plongé dans une solution aqueuse. Contrairement aux autres polymères conducteurs dont la mouillabilité est contrôlée par des processus électrochimiques, le PEDOT:PSS voit sa tension de surface varier par accumulation de charges à son interface avec l'électrolyte. Ainsi le modèle théorique modifié d'électromouillage développé ici s'applique aussi bien au polymère vierge que fonctionnalisé.

De plus, alors que l'usage des dispositifs d'électromouillage classiques est parfois limité par la nécessité d'appliquer des tensions élevées pour moduler la mouillabilité (10 - 80 V)^{257,258}, le PEDOT:PSS permet d'obtenir des variations d'angle de contact supérieures à 20° à très faible tension (moins de 1 V).

Nous avons aussi montré que la fenêtre des tensions de surfaces pouvant être modulées est ajustable en modifiant sa surface. En effet, il préserve son comportement d'électromouillage même après modification de sa surface avec une couche hydrophobe, ce qui permet d'augmenter la variation d'angle de contact à 30°.

Finalement, nous reportons pour la première fois que le PEDOT:PSS modifie sa mouillabilité alors qu'il est en contact direct avec l'électrolyte.

4.3 Modification de la topographie

Le processus d'oxydoréduction des polymères conducteurs se traduit par l'entrée et la sortie d'ions dans la matrice. Ces flux ioniques peuvent provoquer des changements de volume du matériau de 30 %²⁵⁹ voire 40 %²⁶⁰. Alors que ces phénomènes ont déjà été largement étudiés sur d'autres systèmes conducteurs, peu d'informations sont disponibles sur le gonflement du PEDOT:PSS sous actionnement électrique. Nous proposons ici d'étudier l'électro-activité du PEDOT:PSS en liquide en utilisant le microscope à force atomique (chapitre 2 section 2.2.2).

4.3.1 Changement de volume des polymères

En liquide, les études de l'électro-actionnement **des polymères conducteurs** se concentrent sur le Polypyrrole (PPy) non dopé ou dopé avec du Dodécylbenzènesulfonate (DBS⁻). Plongés dans des solutions ioniques peu concentrées (0.1 M de KCl²⁶⁰, de NaDBS^{259,261} ou de LiClO₄^{210,211}), les films de PPy montrent des changements de volume importants, de 30 à 40 %, lorsque leur état d'oxydation est modifié. L'oxydoréduction des chaînes conductrices s'accompagne de l'apparition de nouvelles charges à l'intérieur de la matrice polymère, ce qui change son volume via deux mécanismes : un changement de conformation du polymère dû à la répulsion électrostatique et/ou l'absorption de solvant due à l'insertion d'ions solvatés dans la matrice. En effet, en absence de dopant, l'oxydation du PPy conduit à l'apparition de charges positives le long de ses chaînes. Ces dernières « s'étirent » pour éviter que les charges de même signe soient trop proches les unes des autres²⁶⁰. Dans le cas contraire, quand le PPy⁺ dopé avec des contre-ions DBS⁻ est réduit, des ions de l'électrolyte pénètrent dans le polymère pour neutraliser les charges fixes du dopant^{259,261}. Cette entrée d'ions solvatés s'accompagne d'un gonflement du polymère.

Le **PEDOT:PSS** présentant des chaînes oxydables et des contre-ions fixes, il peut être le siège des mêmes mécanismes. De plus, comme nous l'avons présenté préalablement (chapitre 3 section 3.3.1), ce polymère a la particularité d'absorber beaucoup de solution aqueuse en absence de sollicitation électrique. En effet, la présence en excès de PSS⁻, lui confère les mêmes propriétés qu'un hydrogel polyélectrolyte^{kk}. Ainsi, l'application d'un

^{kk} Ce type de matériau constitué d'un réseau de chaînes réticulées portant des groupes ionisables, groupes non chargés capables de se dissocier pour produire des ions (ou électrons) et des groupes portant la charge opposée, est généralement présenté comme un système tri-phasique comportant une phase solide (le réseau polymère), un fluide interstitiel (le solvant absorbé) et des ions mobiles. Ainsi, le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) présente des groupes ionisables SO₃Na qui se dissocient en ions mobiles Na⁺ et en groupes sulfonates SO₃⁻, liés de manière covalente à la chaîne polymère, ce qui est à l'origine de ses fortes affinités avec l'eau et de son gonflement.

champ électrique pourrait modifier la distribution des ions mobiles, la conformation des chaînes et le degré d'ionisation des groupes fixes.

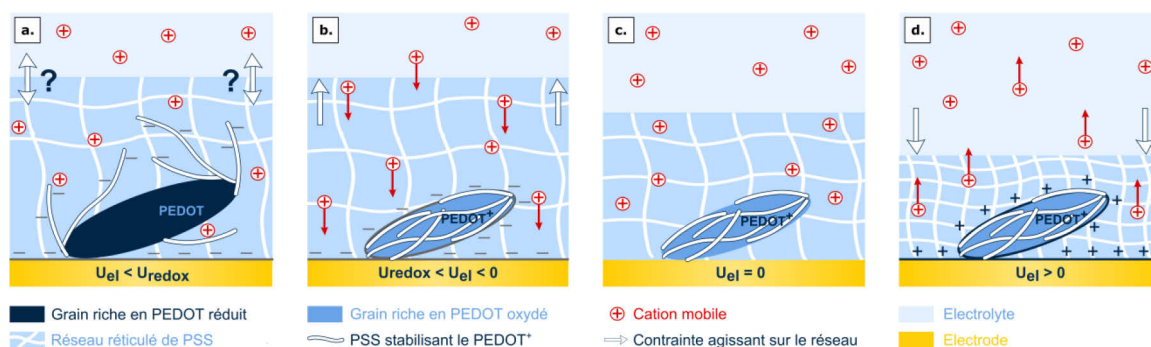


Figure 4. 19 Les divers comportements du PEDOT:PSS en fonction de la densité de charge de surface des zones conductrices (U_{el}). Le PEDOT est réduit, il ne peut plus stocker autant de charges à son interface en contre partie, les charges portées par le PSS⁻ qui stabilisaient le PEDOT⁺ dans son état oxydé, doivent être neutralisées, ce qui conduit à un équilibre difficile à prédire (a). Lorsque la densité de charge surfacique du support est négative, le polymère se gonfle par attraction des charges mobiles et répulsion des charges fixes négatives portées par le PSS en excès (b). En absence de champ électrique, l'hydrogel est à l'équilibre (c). Lorsque la densité de charge est positive, le polymère se contracte, par répulsion des charges mobiles et attraction des charges fixes négatives (d).

Si nous considérons la nature d'hydrogel polyélectrolyte du polymère, il pourrait rencontrer trois comportements différents en fonction de l'état d'oxydation du PEDOT et de la densité de charge des zones conductrices, qui comprennent aussi bien l'électrode que les régions riches en PEDOT⁺ :

- Si la **densité de charge surfacique est positive**, le polymère peut se contracter comme un hydrogel polyélectrolyte²⁶² (Figure 4. 19.d). En effet, les charges négatives fixées sur le réseau du polymère anionique en excès sont attirées vers l'électrode et les ions mobiles qui neutralisaient initialement le gel, sont repoussés en dehors du matériau. De plus, la pression osmotique induit un mouvement de l'eau, du polymère vers l'électrolyte qui présente une concentration ionique plus élevée. Le réseau se densifie. Les charges mobiles et le solvant initialement contenus dans le gel rejoignent l'électrolyte.
- Si la **densité de charge surfacique est négative et supérieure au potentiel d'oxydation du PEDOT**, le polymère peut se gonfler comme un hydrogel polyélectrolyte (Figure 4. 19.c). La répulsion électrostatique entraîne un étirement des chaînes et la pression osmotique conduit à l'entrée d'ions mobiles et de solvant dans le gel, alors que la chaîne conductrice reste dans son état oxydé (PEDOT⁺).
- Si la **densité de charge surfacique est inférieure au potentiel d'oxydoréduction** du polymère conducteur, il est compliqué de prévoir son comportement (Figure 4. 19.a). D'une part au cœur des zones riches en PEDOT, il y a une création de charges avec l'apparition de chaînes de PSS⁻ non neutralisée par le PEDOT, d'autre part ce dernier devenant moins conducteur, il a moins de charges stockées à son interface. L'équilibre entre ces deux phénomènes reste donc difficile à anticiper.

Théoriquement, de faibles tensions électriques ($U < 0.5$ V) suffisent à modifier les dimensions des hydrogels polyélectrolytes^{262,263}. L'amplitude des variations dépend alors de tout ce qui peut moduler la force et le nombre d'interaction électrique dans le

gel soit, la densité de charges fixées dans le gel, le degré de réticulation, la tension appliquée et les propriétés de la solution environnante (pH, concentration ionique, température). L'électro-actionnement du PEDOT:PSS restant encore peu exploré, nous ne pouvons pas prévoir l'impact de ces paramètres sur son comportement.

Ainsi, nous étudions le changement de volume de fins films réticulés (1 %pds GOPS) afin de s'affranchir de la faible stabilité du PEDOT:PSS non-réticulé. Comme présenté dans le chapitre 2 section 2.4.1.3, nous utilisons la technique d'AFM en milieu liquide associée à un électro-potentiostat à trois électrodes. De plus, nous travaillons avec une solution saline fortement concentrée (1M NaCl), pour s'approcher des conditions finales d'utilisation du matériau.

4.3.2 Film de PEDOT:PSS réticulé

Nous nous assurons tout d'abord que nous sommes en mesure d'oxyder et réduire le film étudié. Avant de mettre la pointe AFM au contact de la surface, nous effectuons un voltampérogramme cyclique (Figure 4. 20.a) à 100 mV/s. Alors que le système semble un peu plus résistif que dans la configuration classique (légère inclinaison du spectre), le pic d'oxydoréduction majeur du PEDOT:PSS autour de - 0.8 V reste présent. De plus, les vidéos réalisées une fois que la pointe est en contact avec la surface, confirment le changement d'état du PEDOT. Comme il l'est montré sur la Figure 4. 20.b et 4.20.c, la surface bleuit lorsque nous passons du potentiel de 0 V à - 0.8 V.

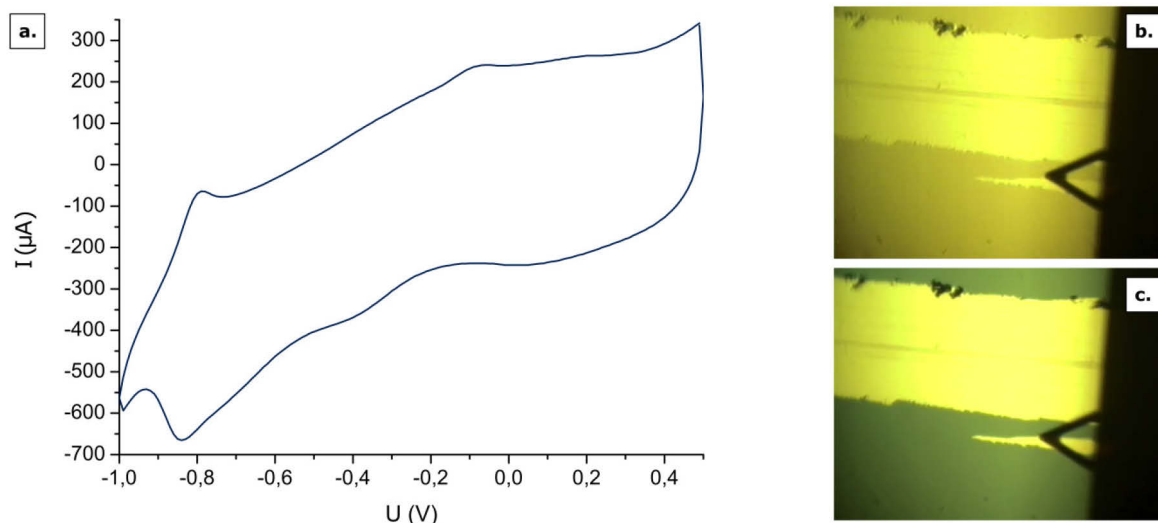


Figure 4. 20 Oxydoréduction du PEDOT:PSS pendant les mesures de hauteur par AFM : Voltampérogramme (a), Photos de la surface à 0 V (b) et à -0.8 V (c).

Le PEDOT étant oxydable dans nos conditions expérimentales, nous menons une étude systématique de la **hauteur** du film en fonction du potentiel appliqué. Chaque potentiel est maintenu constant durant l'acquisition complète des images, qui sont toutes prises au même endroit de l'échantillon. Dans la première expérience, nous nous concentrons sur les potentiels négatifs pour voir l'effet de l'oxydoréduction du PEDOT sur les variations de volume. D'après nos mesures, il n'y a pas de différence significative entre les hauteurs relevées. En effet, la plus grande différence est perceptible entre -0.6 V et 0 V et est du même ordre de grandeur que nos erreurs (un peu plus de 10 nm), ce qui

correspond à moins de 5 % de gonflement (Figure 4. 21a). De plus, contrairement à la topographie du PPy dopé avec du DBS^{-209,211}, celle du PEDOT:PSS n'est pas modifiée sous l'application d'un champ électrique : la **rugosité RMS^{II}** est quasiment constante et égale à 56 nm. L'oxydoréduction du PEDOT:PSS n'implique donc pas de changement de volume caractérisable par notre dispositif.

Si nous considérons un spectre plus large avec des variations de potentiel entre -1 V et 0.2 V (Figure 4. 21.b), là encore, les variations de la hauteur restent faibles, avec un maximum de 15 nm d'écart entre 0 V et un film resté longtemps à 0.2 V. Contenu de nos erreurs de mesure, il nous est difficile de conclure que cette légère contraction de 5 % du PEDOT:PSS dans les potentiels positifs provient des mêmes mécanismes que ceux rencontrés dans les hydrogels polyélectrolytes.

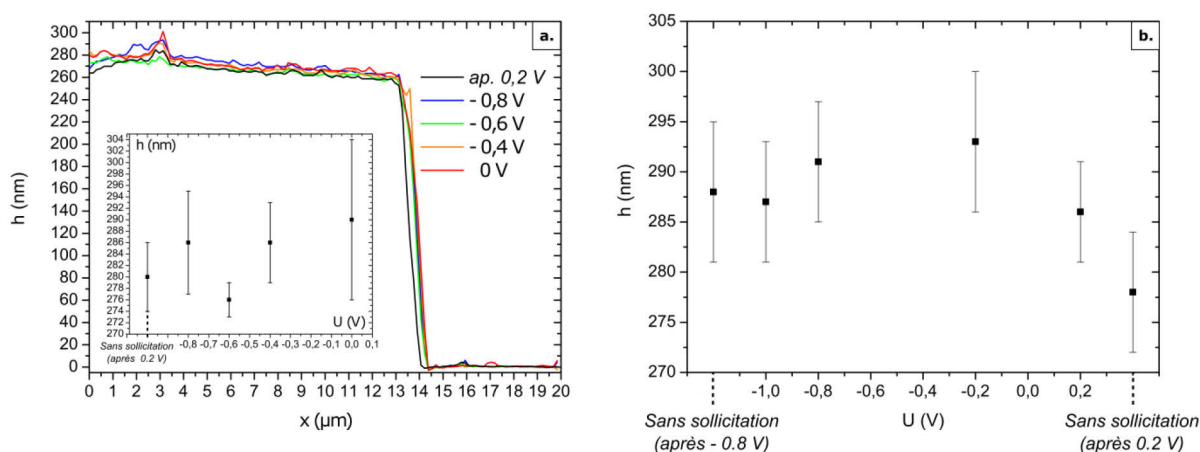


Figure 4. 21 Evolution de la hauteur du film de PEDOT:PSS en fonction de la tension appliquée à la surface : profils et moyennes des hauteurs mesurées sur chaque image aux trois mêmes endroits (a) hauteurs mesurées sur une autre zone de l'échantillon (b).

A l'image des expériences menées en mouillabilité, nous vérifions que le comportement du polymère n'est pas influencé par la modification de sa chimie de surface. Ainsi, nous considérons un autre substrat réticulé de PEDOT:PSS dont la surface a été modifiée avec des molécules comprenant des chaînes fluorées hydrophobes (1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane – **PFTS**).

L'**oxydoréduction** du film n'est pas aussi visible (Figure 4. 22). En effet, les pics d'activation du PEDOT sont beaucoup moins élevés et décalés vers des potentiels plus élevés (autour de -0.4 V). Le courant faradique est minime : il y a peu de charges échangées. Nos observations de l'échantillon confirment qu'il y a moins de sites capables de changer d'état car les contrastes de couleur entre le polymère réduit et oxydé sont faibles (Figure 4. 22.a).

En considérant la **hauteur** du film en fonction du potentiel appliqué, elle apparaît quasiment constante. La différence maximale est observée entre le -0.6 V et -0.2 V mais elle reste inférieure à 10 nm. Quelle que soit la nature de l'interface, le matériau ne semble pas enclin à se gonfler ou se contracter sous sollicitation électrique.

^{II} Ce paramètre correspond à la moyenne quadratique des hauteurs par rapport à la ligne ou plan de référence. Plus de détails sont disponibles dans le chapitre 2 section 2.2.

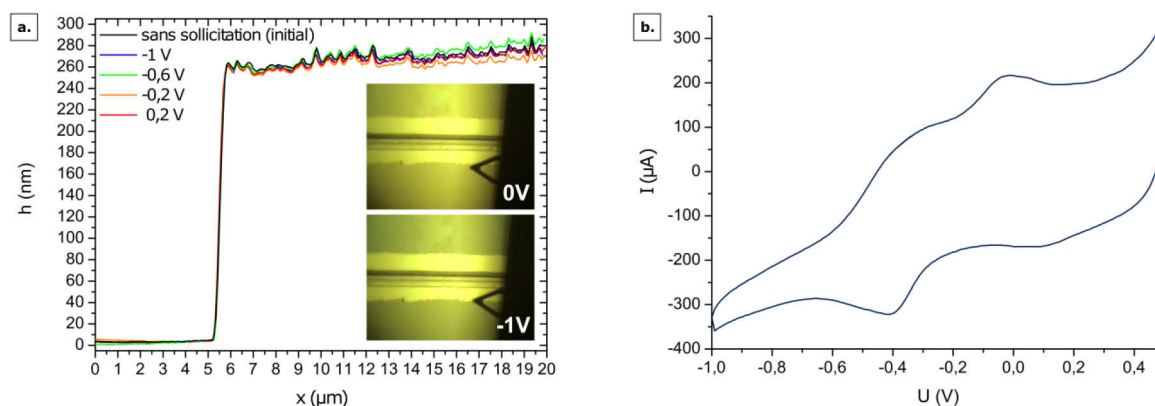


Figure 4. 22 Etude de l'impact d'une sollicitation électrique sur le volume d'un film réticulé de PEDOT:PSS (1 %pds de GOPS) fonctionnalisé avec une couche hydrophobe de PFTS : profils sous divers potentiels électriques et photos des échantillons à 0 V et -1 V (a), voltampérométrie cyclique à 100 mV/s (b).

Afin d'expliquer en partie l'électro-actionnement minimal voire inexistant du PEDOT:PSS, nous considérons tout d'abord ses **propriétés d'hydrogel** qui auraient pu entraîner une contraction et un gonflement du matériau pour des potentiels de surface positif et négatif, respectivement. L'amplitude des variations de volume des hydrogels polyélectrolytes est grandement influencée par la force ionique de la solution qui dépend de sa concentration. L'augmentation de la concentration ionique entraîne l'augmentation du nombre d'ions mobiles dans l'hydrogel. D'une part, les charges fixées sur les chaînes polymères sont plus facilement neutralisées. D'autre part, la différence de concentration ionique entre l'intérieur du gel et la solution est faible. La concentration en charges fixes est négligeable par rapport à la concentration ionique de la solution. Ainsi la pression osmotique et les forces répulsives au sein du réseau diminuent^{262,263}, ce qui amoindrit les changements de volume. Dans notre étude, nous utilisons des concentrations quasiment dix fois plus élevées que celles couramment rencontrées dans la littérature dédiée aux hydrogels actionnables.

Finalement, nous pouvons considérer deux voies d'amélioration pour étudier l'électro-actionnement du PEDOT:PSS.

D'un **point de vue méthodologique**, nous avons confirmé la capacité de l'AFM à fonctionner en liquide et sous champ électrique^{191,259}. Cependant, nous pourrions modifier le mode opératoire en travaillant non pas en mode contact mais en mode intermittent (chapitre 2 section 2.2.2)^{mm}. En effet, dans le mode utilisé, nous ne pouvons pas contrôler directement la force d'appui sur le matériau, ce qui peut induire des erreurs supplémentaires, en compressant plus ou moins le film étudié. De plus, il pourrait être intéressant d'étudier des films légèrement plus épais. Si les variations de hauteur sont proportionnelles à l'épaisseur du film, nous pouvons envisager que les différences mesurées soient supérieures aux erreurs intrinsèques à notre méthode. Dans ce cas, il faudra veiller à appliquer plus longuement le champ électrique pour laisser le temps aux ions de diffuser et à l'eau de se déplacer dans tout le film.

^{mm} Lors de ces expériences, nous ne disposions pas encore de cellule fluide permettant de travailler à la fois en liquide et en mode intermittent.

D'un **point de vue compréhension du matériau**, il peut être intéressant de considérer d'autres électrolytes ou solvants moins concentrés dans lesquels les variations de volume du PEDOT:PSS réticulés pourraient être plus importantes. De plus, l'impact du taux de réticulation sur l'électro-actionnement est une question importante car la présence de réticulant limite l'élasticité du réseau et le gonflement maximale atteignable. Mais ces questions vont au-delà des enjeux de ce projet consacré aux applications marines du PEDOT:PSS.

4.4 Conclusion

D'après notre étude, le PEDOT:PSS réticulé est bien le siège de réactions d'oxydoréduction rapides qui semblent concentrées autour de - 0.8 V (versus Ag/AgCl). Cependant, sur des films fins plongés en solution saline concentrée, le nombre de sites capables de réagir tend à diminuer après quelques centaines de cycles d'activation. Cette faible stabilité électrochimique n'est pourtant pas dommageable pour notre application car ces réactions ne sont pas à l'origine de la modification ni de la mouillabilité ni de la topographie du polymère.

En effet, à la différence des autres polymères conducteurs, le PEDOT:PSS n'a pas besoin d'être réduit ou oxydé pour voir modifier sa mouillabilité. Alors que le PEDOT reste sous son état oxydé, l'application d'une tension électrique supérieure à son potentiel redox permet de moduler la mouillabilité du polymère de 20° à 30°. Ses propriétés capacitives sont à l'origine de la variation de sa tension de surface et font de lui une surface active. Or contrairement à sa faculté à s'oxyder ou se réduire qui diminue au cours du temps, cette aptitude à accumuler des charges aux interfaces avec l'électrolyte est peu impactée par les stimulations successives. De plus, il reste activable après modification de sa chimie de surface. Ainsi, il est plus polyvalent que les autres polymères conducteurs car suivant la nature de sa surface ses angles de contacts peuvent être modulés sur différentes plages (entre 54° et 74° ou 91° et 121°).

Ensuite, en solution ionique hautement concentrée, l'oxydoréduction du PEDOT:PSS ne permet pas de modifier le volume du film. D'après nos observations, le polymère présente une variation maximale de sa hauteur de 5 % décorrélée des réactions redox. Ces faibles fluctuations ne permettront pas de modifier la topographie des dispositifs envisagés.

Finalement, faute d'être un actionneur dans le milieu marin, le PEDOT:PSS apparaît comme une interface active intéressante. Mais, la modulation de son énergie de surface suffira-t-elle à limiter l'adhésion des microorganismes ?

Chapitre 5. Adhésion bactérienne et perspectives

5.1	Essais biologiques	126
5.1.1	Système bactérien comme modèle, pourquoi ?	126
5.1.2	Test d'adhésion.....	126
5.1.3	Test de mortalité.....	129
5.2	Impact du réticulant.....	129
5.2.1	Plan d'expérience.....	129
5.2.2	Topographie.....	130
5.2.3	Mouillabilité et propriétés chimiques des échantillons	134
5.2.4	Adhésion bactérienne	136
5.3	Perspectives « Antiadhésives »	140
5.3.1	Adhésion biologique, PEDOT:PSS et activation.....	140
5.3.2	Adhésion biologique et micro-, nanostructurations	141
5.4	Conclusion.....	150

Le but de ce projet est d'étudier la capacité du PEDOT:PSS à limiter l'adhésion des microorganismes marins. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, ils sont particulièrement sensibles à l'élasticité, la mouillabilité et la topographie du substrat. Or, d'après les résultats du chapitre 3 et 4, une partie de ces propriétés clés du polymère peuvent être modulées par l'ajout d'un réticulant et/ou l'application d'une faible tension électrique. En effet, l'ajout du GOPS modifie fortement son élasticité et sa stabilité alors qu'un stimulus électrique peut permettre de contrôler sa mouillabilité. Dans un premier temps, nous évaluons l'impact des propriétés mécaniques du PEDOT:PSS sur l'adhésion d'une souche bactérienne isolée d'un biofilm. Dans un second temps, nous souhaitons mesurer l'influence de l'électro-modulation de la mouillabilité sur l'adhésion de ces bactéries. Le polymère non-stimulé limitant déjà grandement l'adhésion bactérienne, nous n'avons pas été en mesure de réaliser ces expériences. En effet, trop peu de bactéries adhèrent sur nos substrats pour espérer mesurer une différence de comportement entre les films actifs et non-actifs.

Ensuite, d'après le chapitre 1, la combinaison de plusieurs propriétés antisalissure est préconisée pour augmenter l'efficacité à limiter l'encrassement biologique des revêtements non-toxiques. La présence d'hétérogénéités chimiques et/ou physiques (élasticité, topographie) du substrat peut alors limiter l'adhésion. Sachant que les caractères amphiphile et électro-actif du PEDOT:PSS lui assurent un système de protection centré sur sa mouillabilité, nous envisageons de le structurer et/ou de l'associer à un matériau nanostructuré pour apporter de nouvelles hétérogénéités physiques à notre système. Ainsi, nous présentons des études préliminaires concernant la structuration du polymère et l'influence de nanostructurations de silicium sur la viabilité et l'adhésion des bactéries.

5.1 Essais biologiques

5.1.1 Système bactérien comme modèle, pourquoi ?

Idéalement, pour considérer la complexité du biotope marin, le facteur d'efficacité des revêtements antisalissure est évalué directement en mer, ce qui revient à qualifier et quantifier mensuellement les biosalissures adhérant aux échantillons et ce, pendant 6 à 12 mois. Face au temps nécessaire pour réaliser ces études *in situ*, un premier tri est effectué en réalisant des tests en laboratoire. Moins représentatifs du système réel, ils se limitent à des espèces cultivables et apportent un éclairage sur les mécanismes d'adhésion spécifiques à chaque espèce voire chaque souche^{mn}. En laboratoire, nous considérons généralement l'adhésion de balanes réalisée par comptage à l'œil, de spores d'Ulve mesurée par microscopie en fluorescence grâce à leur auto-fluorescence (pigments chlorophylliens) et celle de souches bactériennes issues de biofilms et quantifiées par fluorescence après marquage. Des informations complémentaires sur ces organismes sont présentées dans le chapitre 1 section 1.2. Formés de plusieurs milliers de taxa bactériens différents ainsi que de micro-algues (essentiellement des diatomées), les biofilms microbiens naturels sont extrêmement complexes. Comme ces structures représentent les premières étapes de colonisation des substrats et qu'elles influencent la colonisation secondaire par des macro-organismes¹², nous avons choisi d'étudier l'adhésion d'une souche bactérienne pour évaluer l'impact potentiel des propriétés du PEDOT:PSS sur les phénomènes de biosalissure²⁶⁴.

Ainsi, nous travaillons sur la souche bactérienne TC8 appartenant à l'espèce *Pseudoalteromonas lipolytica* (Gamma-proteobacteria). Ces bactéries sont issues d'une même souche mère qui a été isolée d'un biofilm initialement développé sur une surface artificielle de polystyrène plongée dans la rade de Toulon²⁶⁵. Malgré le fait que les microorganismes issus d'une autre souche, d'un autre milieu ou de multiples repiquages peuvent présenter différents capitaux génétiques à l'origine de divers mécanismes d'adhésion, cette souche s'avère un bon modèle pour comparer l'efficacité de plusieurs substrats. En effet, elle présente une croissance rapide, une excellente adhésion sur de nombreux substrats et un comportement reproductible²⁶⁴.

5.1.2 Test d'adhésion

Les tests d'adhésion consistent à mettre en contact les surfaces étudiées avec un certain nombre de bactéries placées dans des conditions propices à leur adhésion. Les bactéries sont ensuite marquées pour évaluer leur quantité par épifluorescence (microscopie ou lecteur de microplaque en fluorescence). Ainsi ces essais comportent trois grandes étapes : la croissance des bactéries, l'ensemencement (mise en contact des microorganismes avec l'échantillon) et l'étude par fluorescence²⁶⁴.

^{mn} En microbiologie, une souche représente une variante génétique, un sous-type d'espèce. Ainsi, une même espèce de bactérie comporte une infinité de souche.

5.1.2.1 Croissance des bactéries

Stockée à -180°C , la souche est d'abord cultivée dans un hydrogel dense à base d'agar-agar et de solution VNSS^{oo}. Une fois la colonie développée, nous en prélevons une partie à l'aide d'un cône plastique, pour la faire croître en milieu liquide (VNSS) à 20°C sous agitation orbitale à 120 rpm, dans un incubateur (*Excelsa E24 Incubator Shaker Series* de chez New Brunswick Scientific). Le suivi de la croissance s'effectue avec un spectrophotomètre (Genesys 20 de chez Thermo Scientific). La densité optique du milieu mesurée en absorbance à 600 nm (turbidité) est suivie au cours du temps afin de déterminer le moment où l'ensemencement peut avoir lieu (Figure 5. 1). Toutes les étapes de prélèvement s'effectuent sous un poste de sécurité microbiologique (PSM).

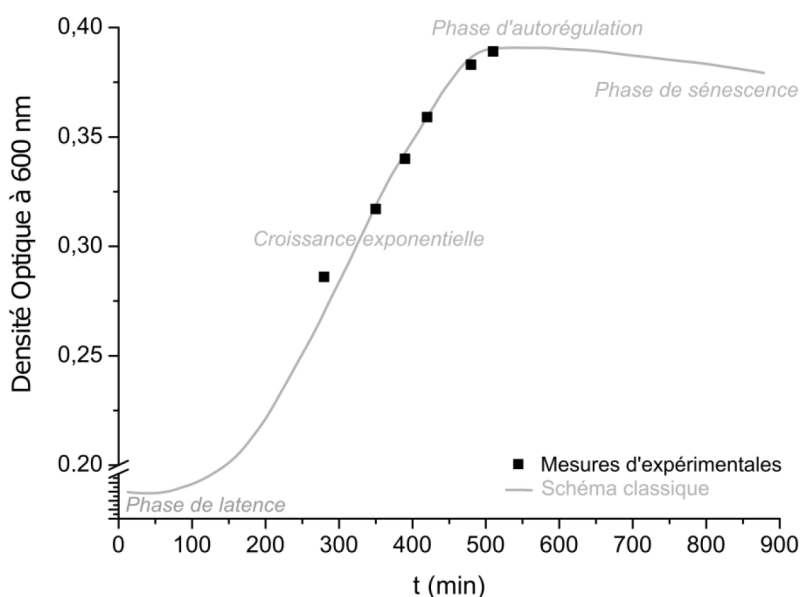


Figure 5. 1 Suivi par absorbance de la croissance d'une colonie de bactéries maintenues dans un milieu fermé.

La croissance des bactéries en milieu fermé se compose de 4 étapes (Figure 5. 1) :

- **Phase de latence**, marquée par l'absence de multiplication des organismes, due à leur acclimatation au milieu.
- **Phase de croissance exponentielle**, marquée par une forte multiplication des bactéries.
- **Phase d'autorégulation (stationnaire)**, marquée par un ralentissement de la croissance dû à un manque de place, de nutriments et/ou de dioxygène.
- **Phase de sénescence**, marquée par la diminution du nombre de bactéries, due à leur « mort » progressive.

Lorsque les bactéries parviennent à la phase d'autorégulation, leur aptitude à adhérer est meilleure. En effet, ne pouvant plus se reproduire, elles réorientent leurs efforts

^{oo} Le VNSS, *Vaatanen nine-salt solution* est une solution aqueuse, comportant plusieurs types de sels et divers apports en carbone. La recette est disponible en Annexe section relative au chapitre 5 p.161.

métaboliques sur d'autres tâches. Dans le VNSS, cette étape est atteinte après 4 à 8 h en fonction de la densité initiale de la population bactérienne.

Remarque : Dans les récipients accueillants les bactéries en milieu liquide, la phase aqueuse ne doit pas occuper plus d'un tiers de l'espace. Les bactéries sont repiquées pendant 8 à 15 jours. Au-delà, les mutations génétiques prenant place lors des multiplications successives peuvent entraîner un changement de comportement des organismes et une perte de reproductibilité des essais.

5.1.2.2 Ensemencement

Avant la mise en contact des bactéries avec nos substrats, la suspension bactérienne est centrifugée à 6000 rpm pendant 10 min afin de retirer le VNSS et le remplacer par une eau de mer artificielle sans source de carbone (*Artificial Sea Water*, à 36 g/L). Dans ce milieu les bactéries sont maintenues dans de bonnes conditions de survie mais ne peuvent pas se reproduire car il n'y a pas de source de carbone disponible.

Tous les essais sont réalisés dans des microplaques 96-puits car elles permettent d'avoir des contrôles multiples (témoins d'adhésion, blanc échantillon, témoins d'activité positive) et d'obtenir plusieurs répliques de chaque condition en utilisant peu de solution. De plus, l'intensité de fluorescence peut être analysée automatiquement dans chaque puits, étant donné leur géométrie normalisée.

Une fois que les échantillons sont stérilisés par un cycle UV de 15 min et pré-conditionnés dans l'eau de mer artificielle pendant quelques heures, 100 μ L à 200 μ L de solution bactérienne est ajouté dans une partie des puits. Chaque essai comporte au minimum 5 puits par conditions et 5 puits de polystyrène (PS) servant de référence. Parmi les 5 puits, 3 sont remplis avec la solution bactérienne et 2 avec uniquement de l'eau de mer artificielle. Ces deux puits permettent d'évaluer le bruit de fond correspondant à la fluorescence ne provenant pas des microorganismes mais des interactions aspécifiques du fluorochrome avec le revêtement.

Une fois les bactéries mises en contact avec les échantillons, les plaques sont placées à 20 °C sous agitation orbitale (120 rpm) pendant 15 à 20 h.

Remarque : Avant de verser toutes les solutions bactériennes pour la centrifugation, il faut prélever 3 fois 500 μ L de solution et la mélanger à 9.5 mL de VNSS. Ce prélèvement utilisé pour les cultures du lendemain est maintenu à 20 °C et sous agitation orbitale (120 rpm).

5.1.2.3 Révélation par fluorescence

La solution bactérienne est retirée des plaques 96 puits et remplacée à deux reprises par une solution aqueuse stérile de NaCl à 36 g/L. Après ces rinçages, nous déposons dans chaque puits 200 μ L d'une solution aqueuse comportant 1 μ M de marqueur fluorescent SYTO-61. Pour réaliser cette solution, 500 μ L de marqueur est décongelé et mélangé à 20 mL d'une solution aqueuse stérile de NaCl à 36g/L. Ces étapes se font sous un PSM en absence de lumière. Nous plaçons ensuite les plaques à l'obscurité et laissons incubé pendant une quinzaine de minutes afin de laisser le temps au marqueur de se lier à l'ADN des bactéries. Finalement, la solution de SYTO-61 est éliminée, les plaques sont rincées avec la solution aqueuse stérile de NaCl et remplies avec la même solution pour la lecture.

La plaque est déposée sans son couvercle dans le lecteur de fluorescence TECAN Infinite M200 Pro. Elle subit une agitation orbitale de 3 mm d'amplitude pendant 15 s. Le marqueur est excité avec une lumière de 620 nm de longueur d'onde alors que son émission est à 650 nm. Pour chaque excitation, 25 flashes sont effectués. Nous réalisons alors 3 lectures par puits, sur trois zones ne se chevauchant pas et disposées le long de l'axe-x. Si les puits de PS servant de référence ne sont pas sur la même plaque, le gain (l'intensité d'excitation) doit être fixé pour toutes les plaques du plan d'expérience, à la valeur du gain optimal de la référence. Dans le cas contraire, il est déterminé automatiquement par le système de lecture. Ensuite les données relatives à chaque puits sont enregistrées directement dans un fichier Excel. Le traitement des données est réalisé sous Excel et l'analyse statistique sous GraphPad Prism²⁶⁴ (GraphPad Software, San Diego, CA, USA). Le pourcentage d'adhésion (T_{adh}) est calculé à partir des intensités de fluorescence des puits inoculés comportant un fond de PEDOT (IF_{PEDOT}) ou de PS (IF_{PS}), et les puits non-inoculés (IF_{PEDOT}^0 et IF_{PS}^0) :

$$T_{adh} = \frac{IF_{PEDOT} - IF_{PEDOT}^0}{IF_{PS} - IF_{PS}^0} \times 100, \quad (16)$$

Les incertitudes sont calculées à partir des écart-types de chaque variable.

5.1.3 Test de mortalité

Afin d'évaluer les mécanismes d'antiadhésion de certains revêtements, nous avons utilisé le kit Molecular probes LIVE/DEAD[®] BacLight[™] Bacterial Viability Kits L-7012. Ce lot se compose de deux réactifs mélangés à part égale, le Syto-9 (3,34 mM) et l'iodure de propidium (20mM), et de l'huile pour le montage entre la lame et la lamelle.

Cette méthode de marquage des bactéries mortes et vivantes est basée sur l'intégrité membranaire des cellules et repose sur deux fluorochromes qui se fixent sur l'ADN. Le Syto-9, de faible masse moléculaire, pénètre dans toutes les cellules et émet une fluorescence verte sous lumière bleue. L'iodure de propidium (IP) ne pénètre que dans les cellules dont la membrane est suffisamment endommagée. Il émet une fluorescence rouge et masque la fluorescence du Syto-9. Ainsi, en microscopie à épifluorescence, les cellules viables apparaîtront vertes, et les cellules mortes, rouges.

Protocole : 100 μ L du mélange Syto-9/IP sont ajoutés dans chaque puits après incubation et 15 min à l'obscurité. Une goutte d'huile fournie dans le kit est déposée sur les coupons qui sont recouverts d'une lamelle. Pour l'observation, nous avons utilisé un microscope à épifluorescence Leica (Microsystems, Allemagne) à une même longueur d'onde d'excitation (485nm) pour les deux fluorochromes, comme il l'est recommandé. Les longueurs d'onde d'émission sont à 530 nm pour le Syto-9 et 630 nm pour l'IP.

5.2 Impact du réticulant

5.2.1 Plan d'expérience

D'après les résultats du chapitre 3, l'ajout du réticulant modifie légèrement la mouillabilité du substrat, et grandement la stabilité de l'interface ainsi que ses propriétés mécaniques. Nous souhaitons vérifier l'impact de ces changements de propriétés sur

l'adhésion bactérienne. Pour décorrélérer l'influence de la mouillabilité de celle de l'élasticité, nous considérons trois types d'échantillons plus ou moins épais, déposés au-dessus d'une couche d'accroche par enduction centrifuge ou coulage :

- Les films dits « fins » sont déposés à une vitesse de 3000 rpm et présentent une épaisseur à sec comprise entre 30 et 60 nm, ce qui conduit à une épaisseur inférieure à 300 nm lorsqu'ils sont dans l'EDI.
- Les films dits « normaux » sont déposés à une vitesse de 550 rpm et présentent une épaisseur à sec comprise entre 80 et 240 nm, ce qui conduit à une épaisseur comprise entre 330 nm et 840 nm lorsqu'ils sont dans l'EDI.
- Les films dits « épais » sont déposés par coulage et présentent une épaisseur à sec comprise entre 3 μm et 15 μm , ce qui conduit à une épaisseur supérieure à 15 μm lorsqu'ils sont dans l'EDI^{pp}.

Nous supposons que le comportement mécanique des films plus fins est dominé par les propriétés du support en verre sur lequel est déposé le polymère. Ainsi ils devraient apparaître moins élastiques que leurs homologues épais. De plus, fabriqués à partir des mêmes solutions les trois types de films doivent présenter les mêmes propriétés chimiques. Ainsi, les échantillons plus fins donnent accès à l'impact de la mouillabilité sur l'adhésion alors que les échantillons épais permettent d'évaluer l'influence des propriétés mécaniques.

Pour chaque type d'échantillon, nous réalisons deux lots de films polymères à partir de 5 solutions de PEDOT:PSS comportant un pourcentage massique de réticulant de 0, 0.1, 0.5, 1 ou 1.3 %pds. Les procédés de fabrications sont détaillés dans le chapitre 3 section 3.1.2. Le premier set est dédié à l'étude des caractéristiques des films et le second aux essais d'adhésion biologique.

Dans un premier temps, nous contrôlons la topographie des différents échantillons. Ensuite, nous présentons la mouillabilité et la composition chimique de leurs surfaces. Finalement, nous étudions l'influence sur l'adhésion des bactéries de ces paramètres et de l'élasticité des films étudiée préalablement (chapitre 3 section 3.3.2).

5.2.2 Topographie

En analysant à différentes échelles, les paramètres topographiques définis dans le chapitre 2 section 2.2.1, nous évaluons tout d'abord, l'impact des procédés de fabrication sur la morphologie des échantillons et nous vérifions ensuite que l'ajout de réticulant ne modifie pas drastiquement la topographie. Ainsi en réalisant des images AFM de 1, 20 ou 90 μm de large pour chaque formulation de PEDOT:PSS, nous étudions dans l'EDI les échantillons « normaux » et « épais » fabriqués par enduction centrifuge et coulage (Figure 5. 2). Nous choisissons ces différentes fenêtres pour avoir accès à la morphologie des substrats à l'échelle d'une bactérie (1 μm) mais aussi à

^{pp} Les films non-réticulés ont les épaisseurs les plus faibles lorsque les substrats sont caractérisés dans l'air et les plus élevées dans l'eau. Inversement, les films réticulés avec 1.3%pds de GOPS sont les plus épais lorsque le lot d'échantillons est caractérisé dans l'air et les plus fins dans l'eau. Par exemple, pour les échantillons normaux, le polymère non-réticulé sec à une épaisseur de 80 nm alors qu'une fois immergé il a une épaisseur de 840 nm. Ces différences de hauteur suivant le milieu de caractérisation proviennent de la diminution du taux d'hydratation du polymère à mesure que le taux de réticulant augmente (Chapitre 3 section 3.3.1).

l'échelle de la colonie et de l'échantillon. Dans ce dispositif, nous ne pouvions réaliser des images avec une taille supérieure à 90 μm . Le protocole est détaillé dans le chapitre 2 section 2.2.2.3 et l'ensemble des résultats numériques est disponible en annexe (Tableau A. 1).

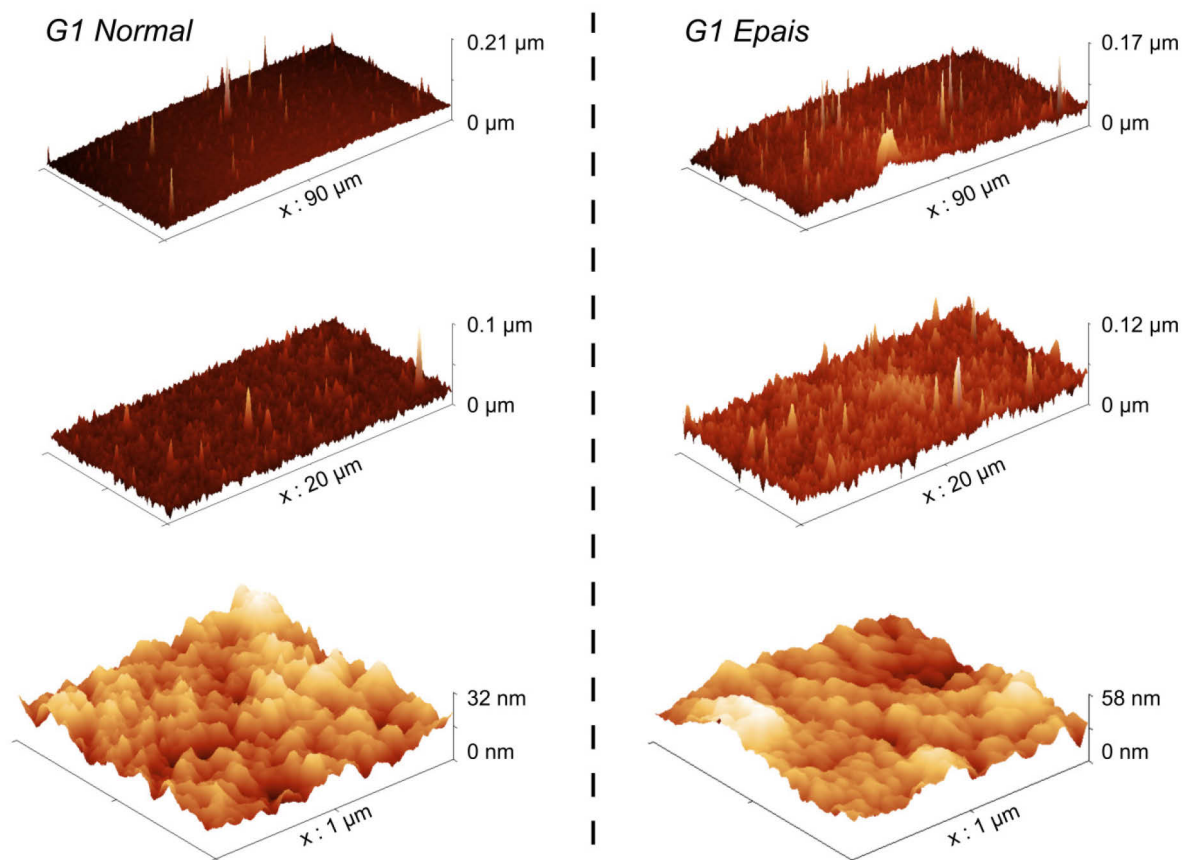


Figure 5. 2 Vue en trois dimensions des images AFM réalisées sur des échantillons de PEDOT:PSS réticulés avec 1 %pds de GOPS fabriqués par enduction centrifuge (normal) ou coulage (épais). Les scans sont effectués sur 45 x 90 μm , 10 x 20 μm et 1 x 1 μm .

5.2.2.1 Différents procédés, différentes morphologies ?

Tout d'abord, nous nous intéressons à l'impact des procédés de fabrication sur la distribution des hauteurs en étudiant les rugosités moyenne (S_a), RMS (S_q) et maximale (S_p).

Généralement, quels que soient le pourcentage de réticulant et l'échelle d'observation, la surface de l'échantillon « épais » paraît plus rugueuse que celle du substrat dit « normal » (Figure 5. 3). En effet, les **rugosités moyenne** et **RMS** des films plus épais sont 1.3 à 2.3 fois plus élevées que celles des échantillons enduits. Par exemple sur les images de 1 μm^2 , la rugosité RMS du PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS est de 3.7 ou 6.1 nm lorsqu'il est enduit ou coulé, respectivement. Malgré les différences observées, tous les films présentent des rugosités relativement faibles.

De plus, nous notons que cette augmentation systématique des rugosités moyennes et RMS n'est pas nécessairement reliée à une augmentation de la **rugosité maximale** (S_p) (Tableau A. 1).

Ensuite afin d'évaluer la distribution spatiale des reliefs, nous considérons la dissymétrie (Ssk), le *kurtosis* (Sku), le rapport de texture (Str) et la densité de sommet (Sds)^{qq}.

Dans la majorité des cas, les valeurs de **dissymétrie** mesurées sur un échantillon à une certaine échelle, présentent des disparités importantes (supérieures à 50 %). Ainsi il n'est pas possible d'évaluer l'impact du procédé de fabrication sur ce paramètre. Ssk étant systématiquement inférieure à 3.5 et généralement positive, l'ensemble des surfaces tendent à présenter une prédominance très légère de sommets.

A l'échelle 1 µm, les substrats enduits et coulés présentent un **kurtosis** similaire compris entre 2.7 et 4, ce qui rend compte d'une distribution aléatoire des aspérités. Lorsque nous imageons les échantillons sur une surface plus importante (20 µm et 90 µm), l'enduction centrifuge donne lieu à des *kurtosis* plus élevés qui révèlent un arrangement plus ordonné de reliefs arrondis. De plus, à ces échelles, Sku est systématiquement supérieur à 3.5, et ce, quel que soit le procédé de fabrication. Ainsi, les surfaces comportent des bosses plutôt que des pics.

D'après les images à 1 µm et 20 µm, les échantillons fins comme épais présentent des **rapports de texture** (Str) similaires supérieurs à 0.5, ce qui dénote un relief à distribution aléatoire et uniforme. A 90 µm, les films dits « normaux » ont un Str compris entre 0.34 et 0.45 alors que les « épais » ont un Str compris entre 0.5 et 0.85. Observée à cette échelle, la distribution des reliefs des échantillons enduits semble légèrement moins uniforme.

Les variations de **densité de sommet** ne présentent pas de tendance particulière. En effet si nous considérons l'ensemble des échantillons sur les trois niveaux de caractérisation, un tiers des échantillons ont la même Sds qu'ils soient réalisés par enduction ou coulage (différence inférieure à 10 %), un tiers des échantillons « épais » présentent une densité inférieure à celle de leurs homologues dits « normaux » et les substrats restant présentent une tendance inverse :

- **Sds (Normal) – Sds (Epais) < 10 %** : l'échantillon non-réticulé observé à 1 µm et 20 µm, les réticulés contenant 1.3 %pds de GOPS observé à 1 µm, celui avec 0.5 %pds observé à 20 µm et celui avec 0.1 %pds observé à 90 µm.
- **Sds (Epais) < Sds (Normal)** : les échantillons réticulés avec 0.1 %pds et 0.5 %pds de GOPS observés à 1 µm et 20 µm, et celui réticulé avec 1 %pds observé à 1 µm.
- **Sds (Epais) > Sds (Normal)** : l'échantillon non-réticulé observé à 90 µm et les échantillons réticulés avec 2 %pds et 0.5 %pds observés respectivement à 20 µm et 90 µm.

Finalement, le procédé de fabrication induit principalement une augmentation de la rugosité des substrats sans modifier drastiquement la distribution spatiale des reliefs. Quelles que soient les échelles d'observations, les échantillons présentent des rugosités RMS faibles (inférieures à 16 nm) et une distribution plutôt aléatoire de sommets arrondis. La littérature consacrée à l'adhésion bactérienne sur de petits et bas reliefs comme ceux-ci présentent des résultats contradictoires⁵⁵. Il est donc difficile d'évaluer si ces différences sont notables au niveau de l'accroche des microorganismes.

^{qq} Ces termes sont définis dans le chapitre 2 section 2.2.1.

5.2.2.2 Topographie et GOPS, des corrélations ?

Quelle que soit l'échelle d'observation, le taux de réticulant contenu dans le PEDOT:PSS ne modifie pas particulièrement la **rugosité des films « normaux »** fabriqués par enduction centrifuge. A l'exception de l'échantillon avec 0.1 %pds de GOPS qui semble plus rugueux à 1 μm et 20 μm , nous notons des différences inférieures à 2 nm (colonnes claires de la Figure 5. 3). Cette rugosité plus élevée de G0.1 n'a pas été observée systématiquement lors de nos études précédentes.

La **rugosité des films « épais »** montre quant à elle, une plus grande disparité. Nous notons des différences pouvant être supérieures à 10 nm. A mesure que le réticulant est ajouté, les films tendent à être moins rugueux lorsque les échantillons sont observés à 1 μm et 90 μm (colonnes foncées de la Figure 5. 3).

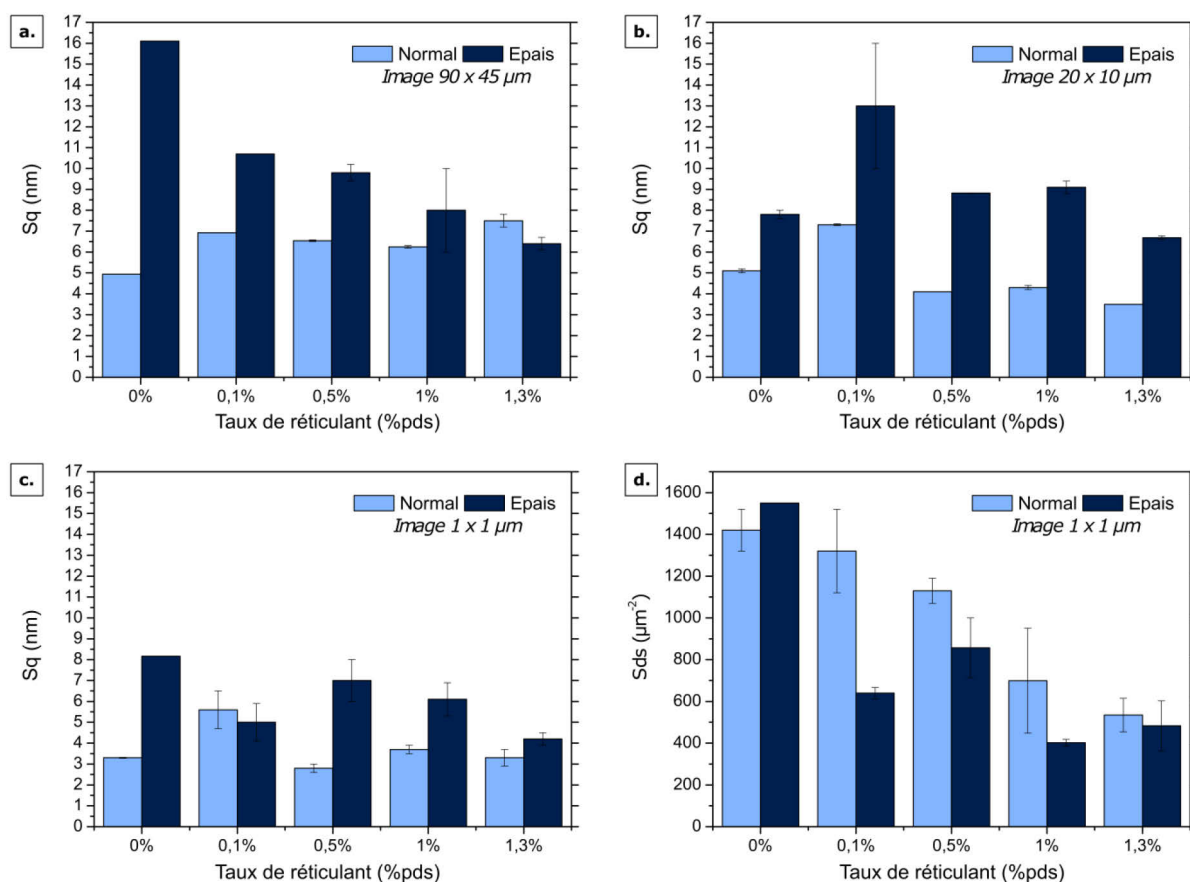


Figure 5. 3 Films fabriqués par enduction centrifuge (normaux) ou coulage (épais) à partir de solution de PEDOT:PSS plus ou moins riche en réticulant : rugosités RMS calculée sur des images de 90 x 45 μm (a), 20 x 10 μm (b) et 1 x 1 μm (c), et densité de sommets à 1 x 1 μm (d)^{rr}.

Aux échelles d'observation supérieures à 1 μm , le **kurtosis** du film non-réticulé est plus faible que celui des échantillons réticulés. Alors que celui du polymère non-réticulé est compris entre 2.7 et 4.5, celui des films réticulés est supérieur et peut atteindre 60.

^{rr} Les erreurs correspondent aux écart-types établis à partir de deux images réalisées à deux positions différentes du film. Dans le cas d'absence d'erreur nulle, seule une image a pu être analysée.

Ainsi, les reliefs arrondis de la surface présentent une disposition plus ordonnée lorsque le film est réticulé.

Finalement, à 1 μm , la **densité de sommet** tend à diminuer avec le taux de réticulant ajouté au PEDOT:PSS (Figure 5. 3.d). Cette tendance n'est pas confirmée aux échelles supérieures.

L'ajout de réticulant entraîne de faibles variations de la topographie. Aucune corrélation entre le taux de réticulant et la topographie ne se dégage clairement.

5.2.3 Mouillabilité et propriétés chimiques des échantillons

Nous étudions par goutte posée la **mouillabilité** des échantillons le jour où nous réalisons les tests biologiques, soit 15 jours après leur fabrication (Figure 5. 4.a). Ainsi, tous les échantillons présentent un angle de reculée nul^{ss}, et un angle d'avancée compris entre $57 \pm 1^\circ$ et $71 \pm 1^\circ$ pour les échantillons « fins » et « normaux » ou compris entre $63 \pm 1^\circ$ et $99 \pm 4^\circ$ pour les plus épais.

Premièrement, lorsque les films « **fins** » et « **normaux** » sont caractérisés 15 jours après leur fabrication, ils présentent des angles d'avancée similaires et peu dépendant du taux de réticulant.

Deuxièmement, les substrats « **épais** » présentent des angles d'avancée dont les valeurs sont plus dispersées, et systématiquement plus élevées que celles relatives aux échantillons fabriqués par enduction. Ces différences de mouillabilité peuvent provenir de la présence d'impuretés, d'hétérogénéités, ou directement de la composition chimique, ou de la morphologie (topographie) de l'interface.

Afin d'apporter un éclairage sur l'origine des différences de mouillabilité, nous étudions la composition chimique de la surface des échantillons « normaux » et « épais » par **spectrométrie photo-électronique X (XPS)**^{tt}. Nous n'analysons pas les films « fins » car d'après les mesures précédentes, ils présentent la même mouillabilité que les films dits « normaux ». Nous nous intéressons tout particulièrement au taux de PSS par rapport au PEDOT. En effet, nous avons observé précédemment qu'un angle d'avancée faible peut être lié à une présence accrue de PSS en surface. De plus, sachant que cette étude est menée un mois après la réalisation des essais biologiques et que la surface du PEDOT:PSS tend à évoluer sur les premiers mois suivant sa fabrication (chapitre 3 section 3.2.3), nous analysons à nouveau la mouillabilité des substrats, le jour où sont réalisés les tests XPS (Figure 5. 4.b).

Contrairement à nos attentes, les échantillons « épais » ne présentent pas forcément un **taux de PSS** plus faible que leurs homologues « normaux », alors qu'ils sont systématiquement moins hydrophiles (Figure 5. 4.c).

^{ss} Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3 section 3.2.1, cette mesure n'est pas forcément représentative de l'angle de reculée du film complètement hydraté. Nous n'avons pas pu étudier par bulle captive la mouillabilité pour cette expérience car le MAPIEM (Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin), laboratoire où ont été réalisés les tests biologiques ne possédait pas ce dispositif d'étude de mouillabilité permettant des mesures en liquide.

^{tt} Le protocole suivi pour les mesures XPS est présenté dans le chapitre 3 section 3.1.3.

De plus, l'échantillon fabriqué par coulage à partir de PEDOT:PSS contenant 0.1%_{pds} de GOPS présente un taux de PSS nettement supérieur à celui du substrat fabriqué par enduction centrifuge à partir de la même solution. Pour ce couple d'échantillons, nous notons une différence de l'ordre de 1.4, alors que les autres couples présentent des différences inférieures à 0.4.

A noter, ces lots de fabrication semblent plus **hétérogènes** en termes de composition chimique que ceux étudiés précédemment dans les chapitres 0 et 0. En effet, les taux de réticulant calculés ne respectent pas toujours les proportions ajoutées pendant la fabrication. Par exemple, l'échantillon « normal » contenant 0.1 %_{pds} de GOPS présente un taux de réticulant calculé par XPS, supérieur à celui du film « normal » contenant 0.5%_{pds} de GOPS et inversement pour les substrats « épais » réalisés à partir des mêmes solutions (Annexe Figure A. 6). La solution colloïdale de PEDOT:PSS ayant vieilli, elle peut être légèrement moins homogène (apparition de petits agglomérats). Ainsi, le contrôle de la quantité de polymère solide réellement présent dans les solutions reste plus délicat et plus aléatoire. De plus, la fine épaisseur de matière sondée par XPS n'est pas forcément représentative de l'ensemble du matériau.

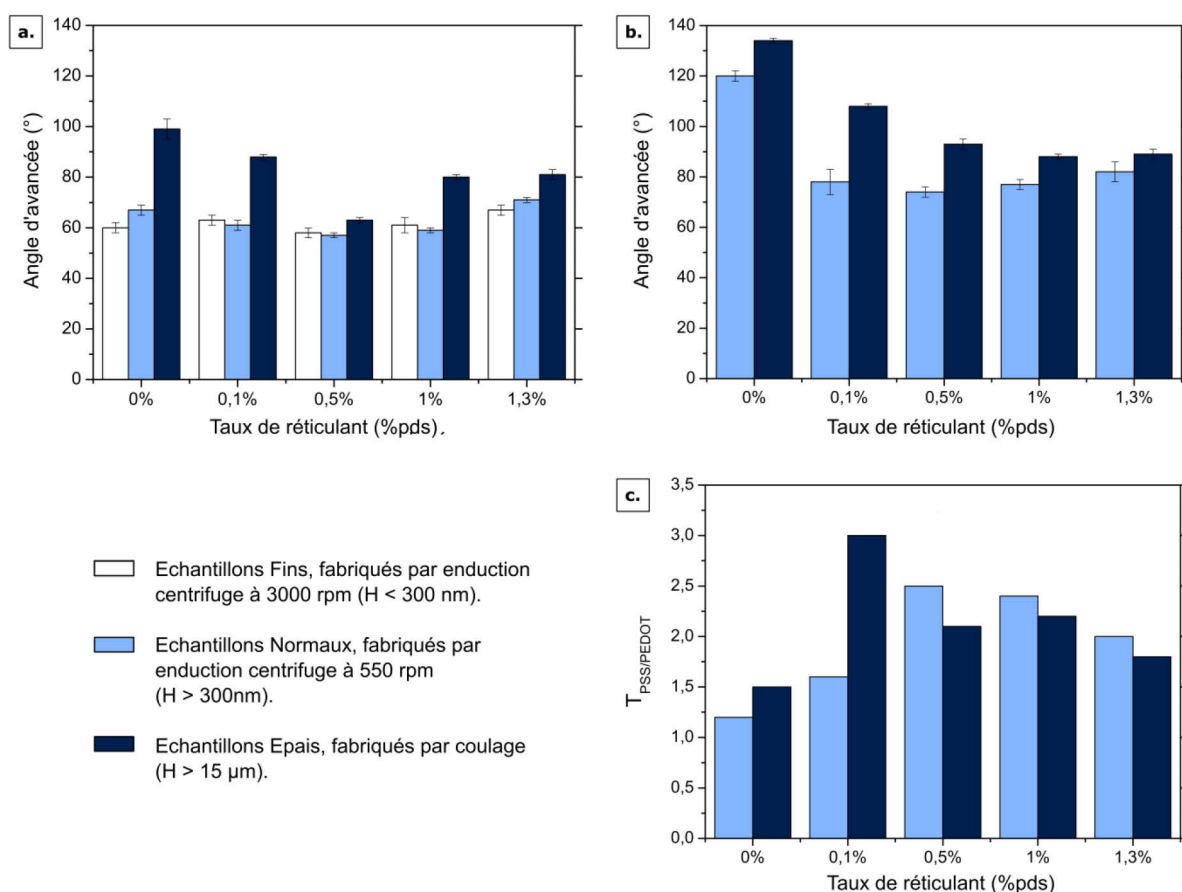


Figure 5. 4 Angles d'avancée des échantillons de différentes épaisseurs comportant divers taux de réticulant, exprimés ici en pourcentage massique ajouté à la solution de fabrication : mesures réalisées en même temps que les essais biologiques (a) ou en même temps que les analyses XPS (b). Taux de PSS par rapport au PEDOT mesuré par XPS sur les échantillons normaux et épais (c).

Finalement, les revêtements polymères fabriqués par enduction centrifuge (dits « fins » et « normaux ») présentent une rugosité et un angle d'avancée plus faibles que leurs homologues fabriqués par coulage (« épais »). De plus, la composition de la surface peut

varier avec le taux de réticulant et le procédé de fabrication. Nous notons effectivement des différences de taux de PSS et de réticulant entre les films « normaux » et « épais » fabriqués à partir des mêmes solutions. Nous sommes donc en présence d'un système complexe, dans lequel il est difficile de décorrélérer chaque paramètre capable d'influencer les phénomènes de bioadhésion.

5.2.4 Adhésion bactérienne

Connaissant mieux les propriétés des échantillons, nous intégrons dans des microplaques 96 puits des substrats tirés des mêmes lots de fabrication. Nous reportons par collage les films polymères au dos de plaques 96 puits dont le fond est percé (Figure 5. 5). Au préalable, nous étudions la toxicité potentielle de la colle sur les bactéries. Ensuite, nous évaluons les propriétés antiadhésion des différentes formulations du PEDOT:PSS.

5.2.4.1 Impact de la colle

5.2.4.1.1 Plan d'expérience

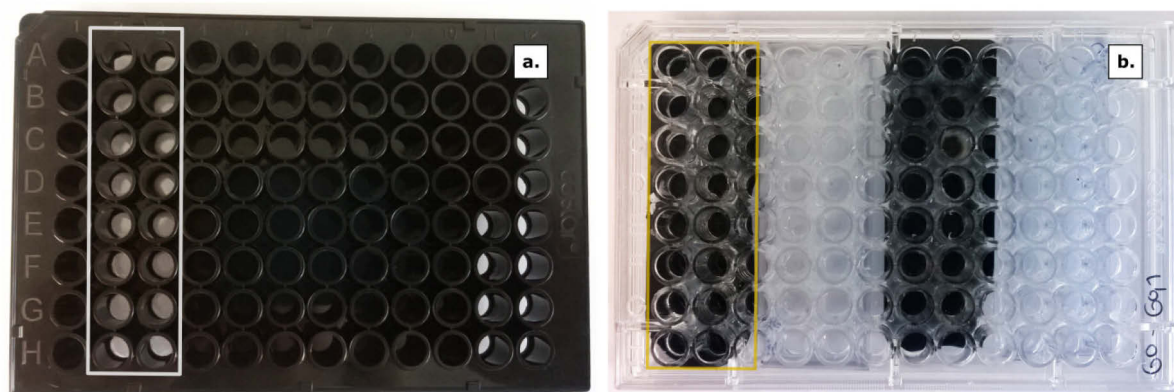


Figure 5. 5 Photo d'une microplaque 96 puits noire dont une partie des puits a été percée et remplacée par une plaque de PS transparent (cadre blanc) (a). Photo d'une microplaque 96 puits transparente dont l'ensemble des puits a été percé et remplacé par 4 échantillons de PEDOT:PSS (b). Le cadre jaune délimite un des échantillons composés de lames de verre recouvertes par du PEDOT:PSS.

Solution ajoutée	PS noir	PS noir époxy	PS noir glue	PS transp.	PS transp. époxy	PS transp. Glue
Milieu & Bactéries	12	6	4	12	4	4
Milieu (blanc)	4	2	2	4	2	2

Tableau 5. 1 Protocole des essais de bioadhésions permettant de tester l'impact de la colle utilisée pour reporter les films polymères en fond de puits : récapitulatif du nombre de puits remplis avec la solution bactérienne ou simplement avec le milieu sur des plaques 96 puits en PS noir ou transparent.

Initialement, nous souhaitons utiliser des plaques 96 puits sans fond commerciales (Grace Bio-Lab Pro Plate MP de chez Sigma Aldrich). Notre fournisseur n'honorant pas notre commande, nous usinons à l'aide d'une fraiseuse et/ou d'une perceuse, le fond de plaques 96 puits en PS transparent (Costar 3599 - 96 Well Cell Culture Cluster) ou noir (Greiner Bio-one 655077 – 96 Well Fluotrac Microplates Flat Bottom).

Habituellement, les essais de bioadhésion sont réalisés sur les plaques noires. N'ayant pas à disposition suffisamment de plaques noires percées pour intégrer tous nos échantillons polymères, nous vérifions (i) que l'utilisation de supports transparents n'augmente pas le bruit de fond lors des mesures de fluorescence et (ii) que la colle utilisée n'est pas mortelle pour les bactéries. Pour ce faire, nous perçons une partie des puits de deux plaques, l'une noire l'autre transparente, sous lesquelles, nous collons deux plaques de PS de 1.2 mm d'épaisseur (GoodFellow). La première est fixée avec de la résine époxy (3M Scotch Weld – Colle structurale Epoxy DP 460) et la seconde avec de la super glue à base de silane (Sader – Colle MS Glue Méga Strong). Nous laissons sécher une nuit et vérifions l'étanchéité du collage en remplissant d'eau chaque puits pendant plusieurs heures. Les puits non percés servent de référence. Ainsi la suspension bactérienne est mise en contact avec des puits issus des plaques noires et transparentes relevant de chaque condition : PS originel, PS collé avec de l'époxy et PS collé avec de la super glue. Le nombre de puits utilisés pour caractériser l'adhésion bactérienne est récapitulé pour chaque condition dans le Tableau 5. 1.

Le calcul du taux d'adhésion s'effectue en appliquant la formule (16), dans laquelle l'intensité de fluorescence mesurée pour chaque substrat collé est rapportée à celle mesurée dans des puits non percés issus de la même plaque.

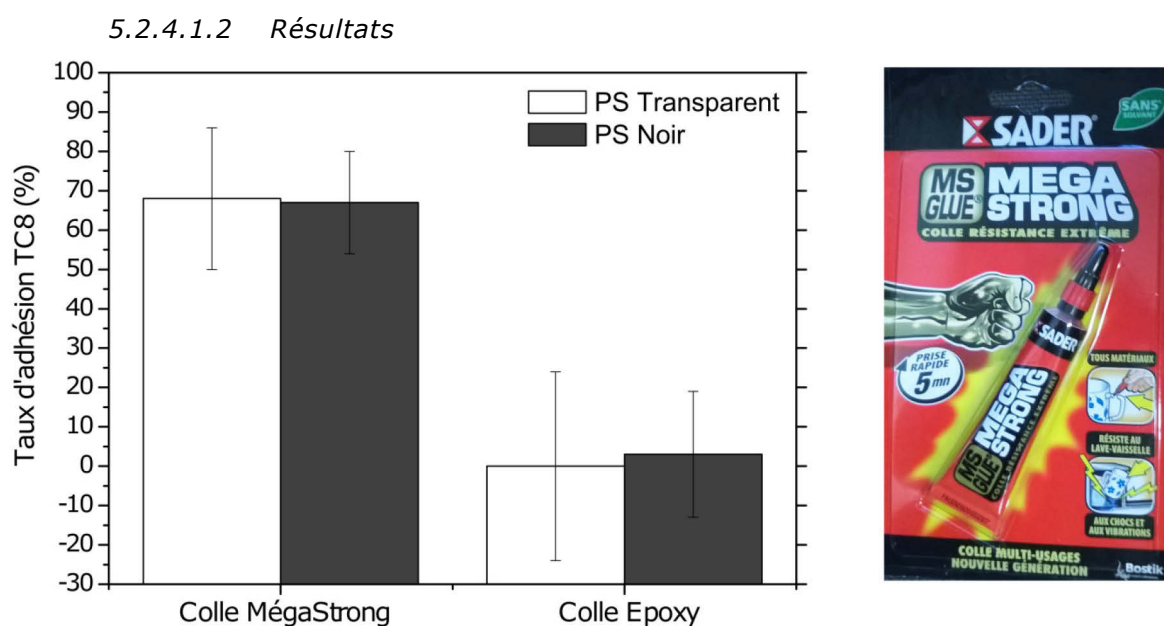


Figure 5. 6 Etude de l'accroche de bactéries TC8 sur des échantillons de PS, reportés en fond de plaques 96 puits transparentes ou noires, à l'aide de deux colles différentes : l'époxy et la glue Méga Strong.

D'après la Figure 5. 6, la **colle** glue Méga Strong ne modifie pas drastiquement le comportement des bactéries contrairement à l'époxy. Alors que dans le cas de la glue, le taux d'adhésion diminue d'une trentaine de pourcents par rapport aux références PS, ce taux est proche de zéro sur les échantillons collés avec l'époxy.

De plus, l'**opacité** des plaques influence très peu nos mesures. En effet, nous notons une incertitude légèrement plus élevée (de 5 %) dans le cas des plaques transparentes. Pour la suite des expériences nous bannissons l'usage de l'époxy au profit de la super glue et utilisons aussi bien des plaques transparentes que noires.

5.2.4.2 Impact des propriétés du PEDOT:PSS

5.2.4.2.1 Plan d'expérience

Nous testons l'adhésion bactérienne sur les trois séries de polymères étudiées précédemment (« fins », « normaux » et « épais »). Pour les essais biologiques, les échantillons de polymères se composent de films de PEDOT:PSS déposés sur des lamelles de verre^{uu}, sont collés avec de la glue Méga Strong, sous des plaques 96 puits transparentes (Costar 3599 - 96 Well Cell Culture Cluster) dont le fond a été retiré avec une fraiseuse. Après une nuit de séchage à atmosphère ambiante, les puits sont remplis d'eau pendant plusieurs heures pour évaluer l'étanchéité des plaques. Le Tableau 5. 2 récapitule le nombre de puits utilisés pour établir le taux d'adhésion des bactéries sur chaque film de polymère.

Nous utilisons deux types de références, soit les fonds originels de plaques PS noires (Greiner Bio-one 655077 – 96 Well Fluotrac Microplates Flat Bottom), soit des plaques PS reportées selon le même procédé de collage. Comme nous le montrons en annexe (Figure A.7), le choix de la référence n'a pas d'importance car les valeurs de chaque couple restent indiscernables d'un point de vue statistique ($p > 0.05$)^{vv}. Ainsi, nous considérons dans cette partie uniquement ceux rapportés à la référence de PS couramment utilisée dans les essais de bioadhésion, qui sont les puits de PS des plaques noires.

	Réf. PS		0 % pds GOPS			0.1 % pds GOPS			0.5 % pds GOPS			1 % pds GOPS			1.3 % pds GOPS		
	Noir	Collé	Fin	Normal	Epais	Fin	Normal	Epais	Fin	Normal	Epais	Fin	Normal	Epais	Fin	Normal	Epais
Bact.	12	12	6	12	9	4	12	10	6	12	7	5	2	11	6	12	12
Blanc	4	4	2	4	2	1	4	3	1	4	4	2	2	4	2	4	4

Tableau 5. 2 Protocole des essais de bioadhésions permettant de tester l'impact de la formulation du PEDOT:PSS : récapitulatif du nombre de puits remplis avec la solution bactérienne (bact.) ou simplement avec le milieu (blanc).

Finalement, afin d'évaluer si les différences observées entre la réponse des films fabriqués à partir de divers procédés ou formulations de polymère sont significatives, nous effectuons sur le logiciel GraphPad Prism, une analyse de la variance (*one-way ANOVA*) avec un intervalle de confiance de 95 %. Une valeur du paramètre p faible ($p < 0.05$) indique que les données considérées n'appartiennent pas à la même distribution statistique.

^{uu} Le protocole de fabrication des films de PEDOT:PSS est détaillé dans le chapitre 3 section 3.1.2.

^{vv} Nous effectuons une analyse de la variance (*one-way ANOVA*) sur GraphPad Prism.

5.2.4.2.2 Résultats

D'après la Figure 5. 7.a, les bactéries adhèrent extrêmement peu aux films de PEDOT:PSS « fins » et « normaux » fabriqués par enduction centrifuge. Quelle que soit la **formulation du polymère**, les taux d'adhésion sont inférieurs à 20 %. Ainsi, les faibles écarts de topographie et de propriétés chimiques observés préalablement n'induisent pas un changement de comportement des bactéries. Les différences de densité de sommets observées à 1 μm de l'ordre de 62 %, les écarts de l'angle d'avancée de l'ordre de 13° et les variations du taux de silicium et de PSS présent en surface, n'influencent pas de manière significative l'adhésion des microorganismes testés.

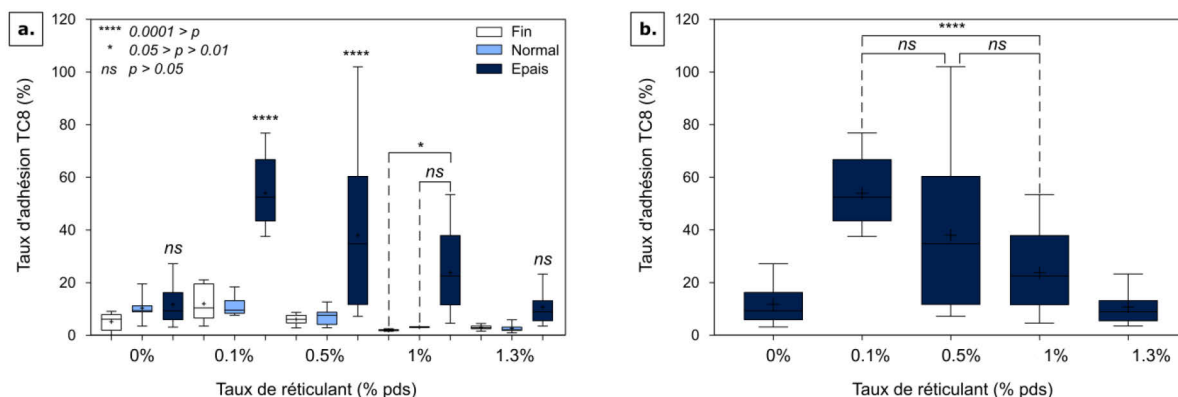


Figure 5. 7 Taux d'adhésion de bactéries TC8 sur des échantillons de PEDOT:PSS. Comparaison entre les substrats de différentes épaisseurs pour chaque taux de réticulant (a). Comparaison des taux d'adhésion sur des échantillons épais comportant divers pourcentage massique de réticulant ajouté à la solution de polymère servant à fabriquer les films (b). La croix au sein de chaque boîte à moustache correspond à la moyenne des valeurs, le trait à la médiane, les bords du rectangle aux 5^{ème} et 95^{ème} centiles^{ww}, et les écarts extérieurs aux valeurs minimale et maximale.

Ensuite, si nous considérons uniquement le lot des échantillons « épais » et comparons les films issus de diverses formulations afin d'évaluer **l'impact de l'élasticité** sur l'adhésion biologique, le taux d'adhésion moyen décroît à mesure que le taux de réticulant augmente entre 0.1 et 1 %pds de GOPS (Figure 5. 7.b). Cependant, les différences observées n'ont pas de signification statistique ($p > 0.05$) pour les couples 0.1-0.5 %pds et 0.5-1 %pds. De plus, les bactéries n'adhèrent ni sur le PEDOT:PSS non-réticulé ni sur ceux contenant le maximum de réticulant (1 et 1.3 %pds), alors que le module élastique ne cesse d'augmenter avec l'ajout de réticulant. Ainsi le caractère antiadhésion du PEDOT:PSS ne semble pas directement lié au changement de ses propriétés mécaniques induite par l'ajout de réticulant.

Finalement, seuls les échantillons fabriqués par **coulage** à partir d'une solution comportant 0.1, 0.5 et 1 %pds de GOPS présentent des taux d'adhésion significativement différents de ceux mesurés sur leurs équivalents « fins » et « normaux » (Figure 5. 7.a). En effet, le taux d'adhésion des films « épais » contenant 0.1, 0.5 et 1 %pds présentent une augmentation respective de 40, 30 et 20 % par rapport au taux d'adhésion de leurs homologues enduits. Ces différences pourraient être liées à l'augmentation de la mouillabilité et de la rugosité induites par le changement de

^{ww} Les 5^{ème} et 95^{ème} centiles signifient que 5 et 95 % des données sont en dessous de ces valeurs.

procédé de fabrication. Cependant, contrairement à ces paramètres, le taux d'adhésion des films « épais » n'est pas systématiquement supérieur à celui des films « fins » et « normaux ». En effet, les bactéries ne semblent pas adhérer plus sur les échantillons « épais » non-réticulé ou réticulé avec 1.3 %pds de GOPS.

Le PEDOT:PSS limite grandement l'accroche des bactéries TC8, indépendamment de son élasticité ou des variations de la composition chimique de sa surface. Quelle que soit sa teneur en réticulant, le polymère maintient son caractère amphiphile et présente un angle de reculée faible. En effet, non seulement, il stabilise un film d'eau difficile à rompre à son interface^{xx} mais il présente aussi des groupes hydrophobes qui peuvent limiter l'adhésion biologique. Dans la littérature, ces propriétés assurent généralement une bonne aptitude à limiter l'adhésion biologique (chapitre 1 section 1.3.1 et 1.4.2).

Pour confirmer les capacités antiadhésion des films de PEDOT:PSS, il faudrait les confronter à d'autres systèmes biologiques en diversifiant les microorganismes testés *in vitro* ou en réalisant des essais en mer qui permettraient d'établir le facteur d'efficacité des revêtements.

5.3 Perspectives « Antiadhésives »

Nous envisageons deux voies possibles pour renforcer la longévité et l'efficacité du caractère antiadhésion du PEDOT:PSS. La première consiste à étudier l'influence d'un stimulus électrique sur l'accroche des microorganismes. La seconde s'intéresse à l'effet de la structuration de l'interface.

5.3.1 Adhésion biologique, PEDOT:PSS et activation

Le PEDOT:PSS sous actionnement électrique se comporte comme les matériaux conducteurs « classiques ». Il stocke des charges à son interface pour de faibles potentiels ou il est le support d'hydrolyse à plus hauts potentiels. Sachant que l'application d'un potentiel électrique sur un conducteur entraîne une augmentation de la mobilité des microorganismes, la répulsion électrostatique des bactéries de signe opposé ou leur décrochage^{130,132,133}, nous pouvons nous attendre à ce que l'activation du PEDOT:PSS renforce encore son caractère antialissure.

Initialement, nous souhaitons évaluer l'influence des cycles de stimulation électrique sur l'adhésion des bactéries, en utilisant la plateforme de test présentée dans le chapitre 2, section 2.4.2. Cependant, les bactéries TC8 adhèrent en très faible proportion sur le polymère non-stimulé, ce qui ne nous permet pas d'évaluer l'effet de l'actionnement. En présence de si peu de bactéries sur la surface, il est difficile de mesurer une différence de comportement sur les films actifs ou non-actifs.

Pour étudier l'impact des stimuli électriques, il faut trouver un système dans lequel les microorganismes adhèrent. Nous pouvons, soit essayer de changer la nature chimique de

^{xx} Nous avons été confrontés à la stabilité du film d'eau à l'interface du PEDOT:PSS alors que nous voulions caractériser la mouillabilité du film en bulle captive. En effet, face à sa forte attraction pour l'eau nous ne pouvions déposer des bulles d'air, et ceci même en appliquant une forte pression sur la bulle.

la surface en la fonctionnalisant ou la faisant pré-vieillir, soit travailler avec d'autres microorganismes.

D'après les résultats du chapitre 4 section 4.2, la mouillabilité du PEDOT:PSS reste modulable électriquement après modification de la nature de la surface avec un silane hydrophobe PFTS (1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane). Si les bactéries TC8 adhèrent plus facilement sur cette surface, nous pouvons tester différents cycles de stimulation sur des films de PEDOT:PSS réticulés recouverts de PFTS. Un autre moyen de moduler la mouillabilité de l'interface est de la baigner quelques mois dans une eau à 37 °C. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3 section 3.2.3, ce procédé de vieillissement permet de renforcer de manière durable l'hydrophobie de la surface.

Si la modification de surface ne suffit pas à promouvoir l'accroche des bactéries, il faut considérer d'autres souches bactériennes ou microorganismes. Dans l'état actuel, il serait possible de tester au MAPIEM, l'adhésion de la souche TC5 qui présente un comportement et une composition chimique de matrice extracellulaire différents de ceux de la TC8 ou d'étudier des spores d'Ulves et/ou des balanes en partenariat avec l'Institut Océanographique Paul Ricard (partenaires du MAPIEM).

5.3.2 Adhésion biologique et micro-, nanostructurations

5.3.2.1 Note d'intention

D'après la littérature (chapitre 1 section 1.3.2), les micro- ou nanostructurations limitent l'adhésion biologique à conditions (i) de diminuer les points d'accroches par l'intermédiaire de reliefs élancés de largeur inférieure à celle des organismes, (ii) de maintenir une couche d'air qui assure un caractère superhydrophobe à la surface ou (iii) de tuer des microorganismes par la présence de nanopics capables de transpercer la membrane des bactéries (cf. ailes de cigale). En dehors de ces modes d'action, une topographie hétérogène peut favoriser l'encrassement biologique. Ainsi pour s'assurer que la structuration du PEDOT:PSS est un élément de défense supplémentaire, il faut être apte à fabriquer des systèmes mettant en œuvre un de ces modes d'action.

Ci-après, nous explorons deux voies parallèlement. Premièrement, nous étudions différents procédés pour obtenir des films de PEDOT:PSS structurés. Notre intention étant d'évaluer la possibilité de fabriquer des reliefs avec des rapports d'aspect importants afin de diminuer les points d'accroches des organismes. Deuxièmement, nous nous intéressons à l'influence de nanofils de silicium sur l'accroche et la viabilité des bactéries dans le but initial de coupler l'effet mortel de l'aile de cigale aux propriétés antiadhésives du PEDOT:PSS. Le Tableau 5. 3 récapitule les pistes explorées et les actions menées.

Ainsi dans un premier temps, nous évaluons la faisabilité de surfaces micro-structurées de PEDOT:PSS en s'intéressant au moulage et à l'enduction de topographies préalablement structurées. Dans un second temps, nous présentons autour de notre travail sur les nanofils imprégnés de PEDOT:PSS, leur procédé de fabrication et une étude biologique composée de tests d'adhésion et de viabilité de bactéries sur des surfaces silicium nanostructurées.

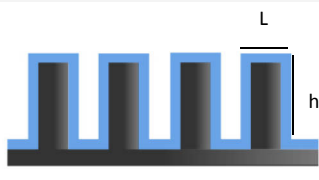
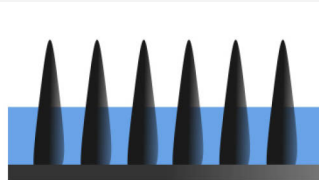
Structuration du PEDOT:PSS		Nanostructurations métalliques imprégnées de PEDOT:PSS				
Objectif	Création d'une topographie gênant l'accroche des microorganismes, soit en structurant directement le PEDOT:PSS, soit en recouvrant une surface préalablement structurée.					
Description						
	Moulage $L = 5-40 \mu\text{m}$ $h = 1-20 \mu\text{m}$	Enduction de microstructures $L = 2-3 \mu\text{m}$ $h = 1 \mu\text{m}$	Imprégnation de nanofils $\varnothing = 60 \text{ nm}$ $h < 1 \mu\text{m}$			
Le bleu représente le PEDOT:PSS et le gris du platine dans le cas du moulage et du silicium dans les autres configurations.						
Fabrication	PEDOT:PSS non-réticulé, moulé dans un moule de silicium		Surface de polysilicium structurée et recouverte par du PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS.	Nanofils de silicium réalisés par gravure chimique et enduits par du PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS.		
Actions menées	Fabrication de petits échantillons structurés		Fabrication des nanofils imprégnés	Tests biologiques sur les nanofils de silicium seuls		
Limites	Difficulté à rester conforme au moule sur des aires importantes.		Démoulage possible uniquement sur du PEDOT:PSS non-réticulé qui présente une plus faible stabilité.	Difficulté à maintenir une bonne conformité sur des reliefs abrupts avec de forts rapports d'aspect.	Difficultés à obtenir une couche homogène de PEDOT:PSS entre les nanofils (aspect filamentaire).	Les nanofils ne sont pas létaux.

Tableau 5. 3 Récapitulatif des systèmes structurés envisagés et état d'avancement.

5.3.2.2 Des surfaces PEDOT:PSS microstructurées

Disponible en solution industrielle, le PEDOT:PSS peut être facilement mis en forme par moulage²⁶⁶, laser²⁶⁷⁻²⁶⁹, procédés lithographiques²⁷⁰ ou autres techniques couramment utilisées en électronique^{271,272}. Cependant, les motifs ainsi formés présentent des hauteurs relativement faibles. Pour notre projet, la difficulté réside dans la réalisation de topographie avec des rapports d'aspect supérieurs à 1. En effet, pour

assurer de bonnes propriétés antiadhésion, il est souhaitable d'obtenir des motifs dont la hauteur est plus élevée que la largeur.

De plus, comme nous l'avons montré dans le chapitre 1 section 1.3.2 suivant les microorganismes adressés, la largeur des motifs doit être de l'ordre de 0.5 à 3 μm pour gêner les bactéries, 3 à 15 μm pour les diatomées et les spores, voire plus de 30 μm pour les cypris. Nous explorons ci-après les capacités du moulage et de l'enduction de substrats structurés, dans ces différentes gammes de micro-topographie.

5.3.2.2.1 Structuration du PEDOT:PSS par moulage

Pour ces premiers essais, nous moulons du PEDOT:PSS non-réticulé grâce à un moule de silicium présentant une dizaine de zones de 1 cm^2 avec différentes topographies dont les reliefs sont des plots de 60 μm de hauts avec des formes circulaires ou rectangulaires de largeur variée (10 à 100 μm). De plus, nous utilisons comme support de film une lamelle de verre recouverte de 5 nm de titane et 100 nm de platine. L'usage d'un support est nécessaire sinon il est extrêmement difficile de manipuler le film sans le détériorer. Et ce métal limite le délaminage du PEDOT:PSS non-réticulé.

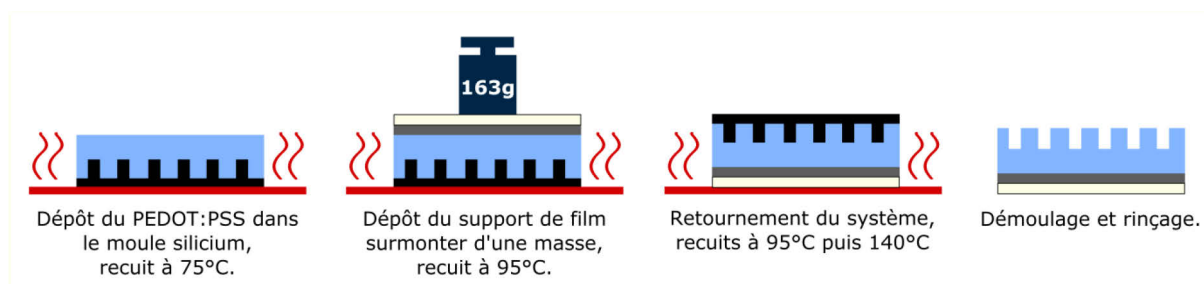


Figure 5. 8 Etapes de fabrication d'une surface de PEDOT:PSS structurée par moulage. Le noir représente le silicium, le bleu le PEDOT:PSS, le gris le platine et le blanc-cassé le verre.

Le procédé de fabrication retenu comporte deux étapes principales, une première pendant laquelle le polymère est coulé dans le moule et une seconde où il est fixé au support métallique (Figure 5. 8). Lors du coulage du polymère dans le moule préalablement nettoyé et rendu plus hydrophile grâce à un plasma O_2 à 200 Watts, une « piscine » de polydiméthylsiloxane (PDMS) est placée sur le moule afin de contenir la solution polymère et éviter son étalement. Nous utilisons du PDMS car cet élastomère hydrophobe a peu d'affinité avec le PEDOT:PSS en solution. Nous effectuons 4 cycles de dégazage à -0.095 MPa afin d'éviter la présence d'air entre le moule et le polymère. Cette étape de dégazage n'est pas nécessaire mais conseillée : des résultats corrects ont été obtenus sans dégazer, mais pas de manière répétable. Ensuite, l'ensemble est placé sur une plaque chauffante à 75 °C. Après 5 min de cuisson, le substrat surmonté d'une masse de 163 g est déposé au-dessus du polymère qui commence à se solidifier. Puis, nous déplaçons le tout sur une plaque à 95 °C pendant 30 min. Au cours de ce recuit, la masse est retirée et l'échantillon retourné pour finir le procédé avec le support de verre en contact avec la plaque. Finalement, il subit 1 h de cuisson à 140 °C. Le moule est ensuite retiré à froid, délicatement à l'aide d'une pince. L'humidification de l'ensemble peut faciliter le démoulage. Finalement, les films sont analysés par microscopie optique et profilomètre. Les caractéristiques géométriques des divers échantillons sont présentées en Annexe dans le Tableau A.2.

Quelles que soient les dimensions des motifs (de 10 et 100 μm), ce procédé permet d'obtenir des creux conformes au moule en termes de **largeur** (Figure 5. 9.a). Par

contre, les murs tendent à s'affiner vers le haut des reliefs, pour former des parois de section triangulaire (ou en forme d'arche) plutôt que rectangulaire.

De plus, malgré un moule avec une profondeur de 60 μm , les reliefs en PEDOT:PSS ne dépassent jamais 40 μm . Ainsi nous atteignons au maximum des **rapports d'aspect** de 1.3 et plus généralement de 0.4. A noter, ces différences ne sont pas dues à un problème d'affinité entre la solution et le moule. En effet, après démoulage, nous observons des traces de polymère en fond de moule, ce qui prouve que la solution mouille bien le moule. Cependant, la solution étant peu chargée en polymère (1 à 1.3 %), il semblerait que nous peinions à approvisionner suffisamment les cavités en solide.

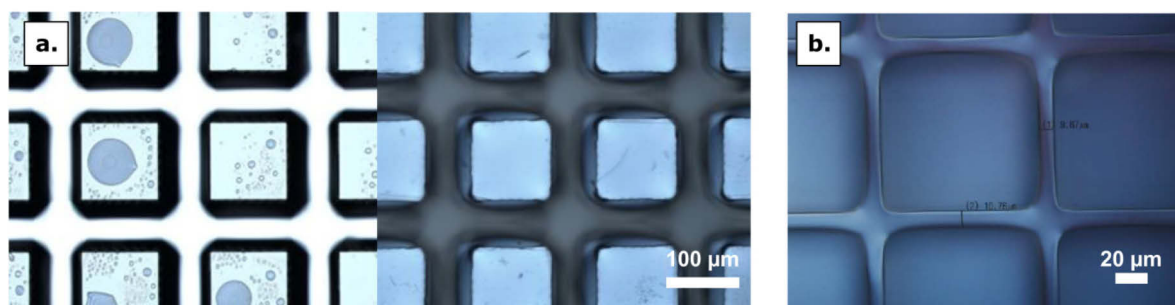


Figure 5. 9 Visualisation du moule silicium (à gauche) après démoulage de son négatif réalisé en PEDOT:PSS non-réticulé (à droite) (a). Photo d'un échantillon présentant des motifs à mi-hauteur d'une trentaine de microns et un rapport d'aspect inférieur à 0.6 (b).

Finalement, nous pouvons relever deux limites de ce procédé. Premièrement, il reste difficile de mouler et surtout démouler des étendues importantes de polymère. Au maximum, nous obtenons des échantillons de 2 cm^2 . Deuxièmement, le démoulage est possible uniquement dans le cas de PEDOT:PSS non-réticulé, polymère dont nous avons démontré précédemment la piètre stabilité. Il faudrait alors réticuler le polymère à posteriori ou recouvrir le moule d'une couche sacrificielle pour obtenir des substrats micro-structurés et stables.

5.3.2.2 Structuration du PEDOT:PSS par enduction

Pour évaluer le potentiel de l'enduction centrifuge de polymère sur des structurations préexistantes, nous nous intéressons à des motifs compris entre 1 et 5 μm . Ainsi, nous déposons un film de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS sur des moules de polysilicium recouverts d'or et présentant une topographie dont le motif élémentaire (ensemble d'un creux et d'une bosse) a une période de 5 μm , une hauteur de 550 à 850 nm et se compose de trous de 3 à 4 μm de diamètre ou de rainures de 1 à 4 μm de largeur. Nous concentrons nos efforts sur cette dernière géométrie qui se rapproche de celle des revêtements Sharklet AFTM^{yy}, reconnus pour leur efficacité à limiter l'encrassement biologique.

L'objectif étant d'obtenir de manière reproductible une couche continue et relativement homogène de PEDOT:PSS, nous vérifions la conformité du film et les variations de son épaisseur au-dessus des reliefs et dans les vallées, en clivant le substrat et en analysant sa tranche au microscope électronique à balayage (MEB).

^{yy} La géométrie des revêtements Sharklet AFTM est discutée dans le chapitre 1 section 1.3.2.

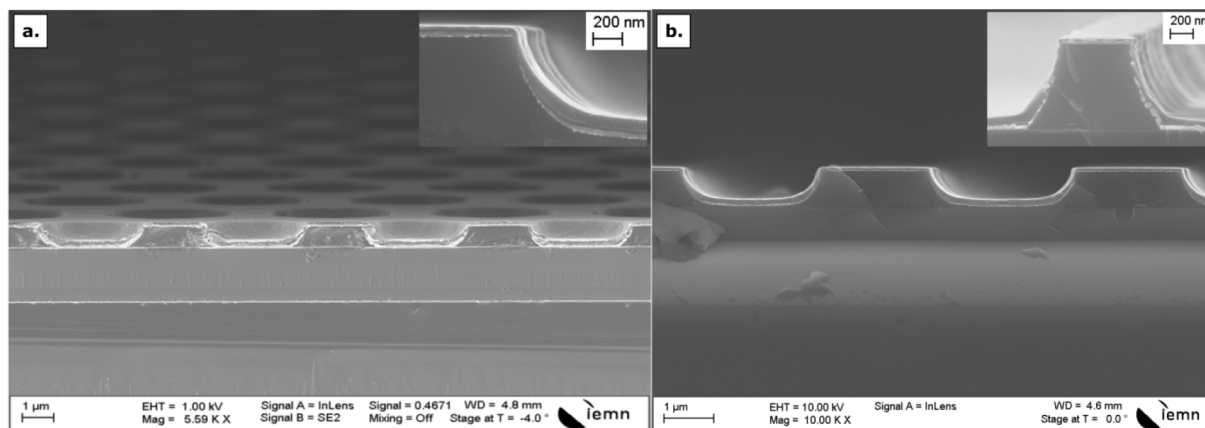


Figure 5. 10 Image MEB d'une surface structurée de polysilicium recouverte d'or et de PEDOT:PSS réticulé : exemple d'échantillons présentant des trous (a) ou des rainures (b).

Après la métallisation du moule de polysilicium avec 3 nm de titane et 50 nm d'or, le substrat est lavé deux fois 10 min à l'acétone et à l'isopropanol. Ensuite, l'enduction centrifuge s'effectue en deux cycles. Le premier de 20 s s'effectuant à 600 rpm (accélération de 500 rpm/s), consiste à hydrater la surface en déposant de l'eau distillée. Dans le second, nous laissons imprégner la solution polymère pendant 60 s et effectuons un cycle de 30 s à 60 s avec diverses vitesses. L'échantillon enduit est alors recuit sur plaque chauffante pendant 60 s à 110 °C puis 1 h à 140 °C. Dans le cadre de cette étude exploratoire, nous évaluons l'impact de deux paramètres sur la qualité du film : la **durée** du second cycle et la **vitesse de rotation** que nous faisons varier entre 500 et 5000 rpm. Tous les paramètres et résultats sont détaillés en Annexe Figure A.7 à Figure A. 10.

Pour les substrats avec des **trous** (Figure 5. 10.a), seule l'application d'une vitesse de 500 rpm pendant 60 s permet d'obtenir un film continu de 90 à 130 nm d'épaisseur.

Quant à l'enduction des **rainures** (Figure 5. 10.b), elle donne des résultats concluant pour des cycles de 60 s réalisés à des vitesses comprises entre 500 et 1000 rpm. De plus, l'épaisseur du film est systématiquement plus faible sur les reliefs que dans les vallées. En effet, nous relevons des différences de l'ordre de 0.5 % à 60 %.

Si nous comparons trois échantillons réalisés à un et deux mois d'intervalle, les épaisseurs obtenues sur les reliefs et dans les creux sont **reproductibles** uniquement pour les vitesses d'enduction de 800 et 1000 rpm. Nous relevons des écarts inférieurs à 10 nm sur les sommets et inférieur à 35 nm dans les vallées.

Finalement, le dépôt de PEDOT:PSS sur un support hydrophile structuré permet d'obtenir une surface polymère présentant des motifs de l'ordre du micron avec des rapports d'aspect inférieur à 0.7. La difficulté consiste maintenant à augmenter la hauteur des reliefs tout en conservant la continuité du film.

5.3.2.2.3 Conclusion

Ainsi, le moulage comme l'enduction de structuration permettent d'obtenir des surfaces de PEDOT:PSS avec des topographies contrôlées dont les motifs présentent une largeur de 1 µm à 100 µm et des rapports d'aspect entre 0.3 et 1.3. En développant les procédés de fabrication, il semble possible d'obtenir de manière reproductible des rapports d'aspect supérieurs à 1. Cependant, avant de développer ces techniques, il semble

judicieux de tester sur des microorganismes différentes géométries réalisées dans un matériau dont on maîtrise la structuration, afin de définir une structuration qui limite efficacement les biosalissures. En effet, étant donné le caractère hydrophile du PEDOT:PSS, la structuration peut être utilisée seulement comme une manière de restreindre les points d'accroches disponibles et non comme un promoteur de superhydrophobie. Comme le montre la Figure 5. 11, les films de PEDOT:PSS structurés sont plus hydrophiles que leurs homologues lisses lorsqu'ils sont immergés dans l'eau.

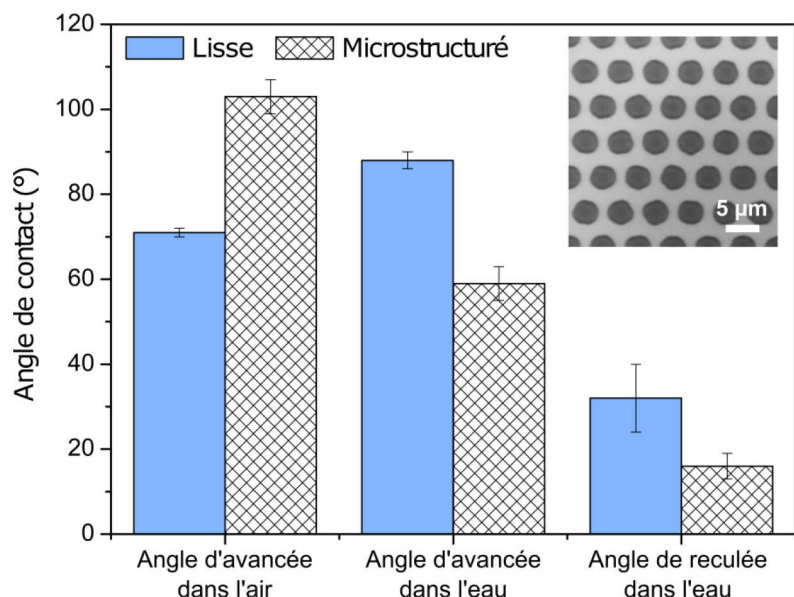


Figure 5. 11 Mouillabilité de revêtements structurés ou non, en PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS, analysés dans l'air par la technique de la goutte posée et dans l'eau par celle de la bulle captive. L'échantillon est fabriqué par enduction d'un substrat en polysilicium présentant des trous de 3 µm de diamètre (voir encadré). Quand il est caractérisé par la goutte posée, ses trous forment des poches d'air qui rendent la surface PEDOT:PSS plus hydrophobe. A l'inverse, quand il est immergé, les trous sont remplis d'eau, la surface est plus hydrophile. Les mesures ont été réalisées sur un même échantillon présentant des zones lisses et d'autres structurées.

Ci-après, nous nous intéressons au système composé de nanofils de silicium imprégné de PEDOT:PSS. Dans un premier temps, nous présentons le procédé de fabrication de ces surfaces mixtes. Dans un second temps, nous évaluons l'impact des nanofils de silicium sur l'accroche des bactéries marines TC8.

5.3.2.3 Des nanofils de silicium imprégnés de PEDOT:PSS

Les nanofils de silicium (Figure 5. 12.a) sont fabriqués par gravure chimique selon le procédé MACE (*Metal-Assisted Chemical Etching*)^{273,274} qui consiste à mettre en contact le silicium avec des particules métalliques capables de catalyser l'oxydation du substrat. Nous utilisons des nanoparticules d'argent comme catalyseur et une solution d'acide fluorhydrique (HF) comme oxydant. A température ambiante, un substrat de silicium est immergé pendant 20min dans une solution comportant 8 mL de HF à 50 %, 6 mL de nitrate d'argent (AgNO₃) à 0.1 M et 26 mL d'EDI. Il est ensuite rincé à trois reprises, dans de l'EDI, dans une solution d'acide nitrique (HNO₃) et à nouveau dans l'EDI, pour

retirer les produits de réaction et les particules d'argents de la surface de silicium. Finalement, il est nettoyé en effectuant un plasma O₂ à 100 Watts pendant 20 min.

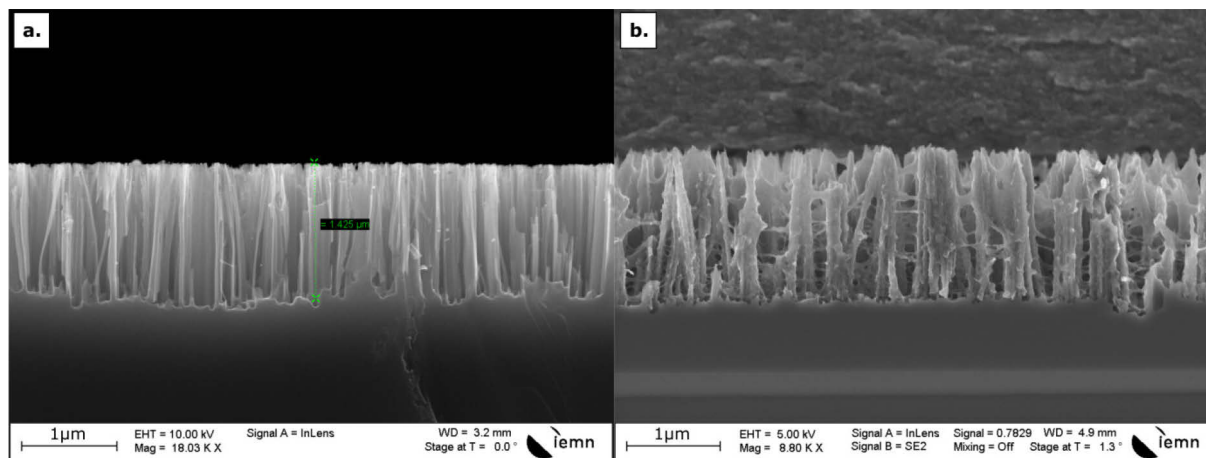


Figure 5. 12 Images MEB de nanofils de silicium nus (a) et imbibés de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS (b). Le polymère a été déposé sur les nanofils et maintenu à température et pression ambiante pendant 2 h 45 avant d'être recuit 1 h à 140 °C.

Pour l'imprégnation des nanofils, nous avons considéré deux techniques, l'enduction centrifuge et le coulage. Dans les deux cas, nous sommes confrontés à **des soucis de reproductibilité et d'hétérogénéité de la matrice polymère**. La solution de PEDOT:PSS réticulé entre facilement entre les nanostructurations parce que la surface est superhydrophile et qu'après séchage, il y a l'apparition de filaments polymères entre les nanofils. Cependant le polymère ne parvient pas à remplir complètement les espaces laissés entre les nanofils (Figure 5. 12.b).

Pensant que ces phénomènes sont liés à la cinétique d'évaporation du solvant qui entraîne des flux de gaz et de matière au cours de la cuisson des films, nous faisons varier au cours de l'évaporation primaire^{zz}, divers paramètres comme le temps, la température et la pression. Les paramètres de chacune de nos tentatives sont présentés en Annexe Figure A. 11 à Figure A. 15 et accompagnés des résultats obtenus visualisés au MEB. La matrice la moins poreuse est obtenue en déposant une solution de PEDOT:PSS à 1 %pds de GOPS^{aaa} sur des nanofils tout juste sortis d'un plasma O₂ de 5 min à 200 Watts. L'échantillon est maintenu 2 h 45 à température ambiante et pression ambiante avant de connaître un recuit de 1 h sur plaque chauffante à 140 °C. Cependant, à paramètres équivalents, nous notons une grande diversité des résultats obtenus (Figure A. 14 et Figure 5. 12.b).

La fabrication de surface mixte utilisant des nanofils de silicium et une matrice de PEDOT:PSS est peu fructueuse.

^{zz} Les cycles de fabrication se composent d'une première évaporation du solvant suivie d'un recuit à 140 °C. Nous nous intéressons tout particulièrement à cette première étape dans laquelle la majorité du liquide est évaporé.

^{aaa} La composition et la préparation de la solution G1 comportant 1 %pds de GOPS est détaillée dans le chapitre 3 section 3.1.1.3.

5.3.2.4 Nanostructurations et adhésion bactérienne

5.3.2.4.1 Plan d'expérience

Afin de déterminer l'impact des nanofils de silicium sur l'adhésion des bactéries, nous considérons deux types de surfaces silicium, des lisses et des nanostructurées (Figure 5. 13). De plus, nous fonctionnalisons une partie des échantillons avec une monocouche hydrophobe de PFTS pour évaluer l'influence de la structuration par rapport à la mouillabilité. Nous réalisons une première expérience d'adhésion des bactéries TC8 sur 4 types de surfaces de silicium, des substrats lisses et nanostructurés, fonctionnalisés ou non. Les propriétés des échantillons sont décrites dans le Tableau 5. 4.

Dans un second temps, nous testons la viabilité des bactéries sur les surfaces nanostructurées superhydrophiles et superhydrophobes en utilisant un double marquage de type « mort/vivant ». Le protocole est défini dans la section 5.1.3.

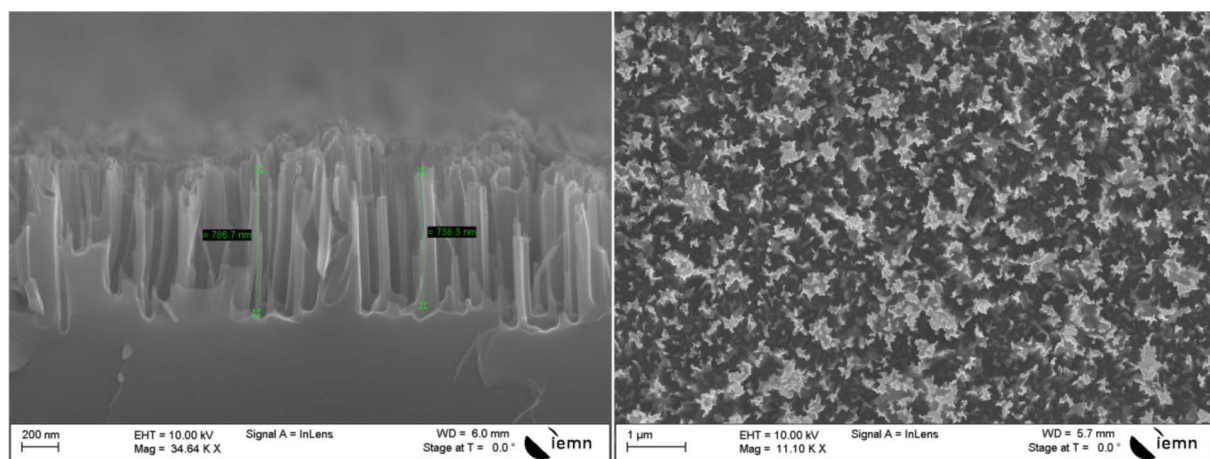


Figure 5. 13 Image MEB des nanofils de silicium mis en contact avec les bactéries.

	Silicium lisse		Silicium nanostructuré	
Modification de surface	Ø	PFTS	Ø	PFTS
Angle d'avancée	$61 \pm 1^\circ$	$117 \pm 3^\circ$	0°	$168 \pm 2^\circ$
Angle de reculée	$43 \pm 2^\circ$	$93 \pm 3^\circ$	0°	$162 \pm 2^\circ$
Propriété	Hydrophile	Hydrophobe	Super-hydrophile	Super-hydrophobe

Tableau 5. 4 Propriétés des échantillons de silicium considérés dans l'étude de l'impact des nanostructurations sur le comportement des bactéries TC8. Les données représentent la moyenne sur trois mesures $\pm$ l'écart-type. Les angles de contact ont été mesurés par la technique de la goutte posée.

Fabrication : Les nanofils sont fabriqués selon le procédé MACE décrit ci-dessus. Pour la fonctionnalisation de surface, les substrats de silicium sont rincés deux fois 10 min à l'acétone et à l'isopropanol, nettoyés au plasma O₂ 5min à 200 Watts et placés sous vide

avec 70 μL de PFTS liquide, pendant 2 h à température ambiante (20-22°C). Ils sont finalement rincés à l'EDI avant utilisation.

5.3.2.4.2 Adhésion et viabilité des bactéries

D'après la Figure 5. 14.a, les bactéries présentent de grandes affinités avec le **silicium lisse**. En effet, nous relevons un taux d'adhésion supérieur à la référence en PS (pourcentage supérieur à 100 %). Étonnamment, les microorganismes ne semblent pas sensibles à la nature de l'interface car les taux mesurés sur les substrats hydrophile et hydrophobe présentent des valeurs indiscernables.

De plus, quelle que soit la composition chimique de la surface, les **nanosstructurations** présentent un effet antiadhésion significatif. Nous notons une diminution de 66 et 180 %, du taux d'adhésion des surfaces natives et fonctionnalisées.

Finalement, l'efficacité des revêtements nanostructurés est renforcée quand la topographie est couplée à une faible tension de surface, ce qui tend vers un mode d'action lié à la **superhydrophobie** de la surface.

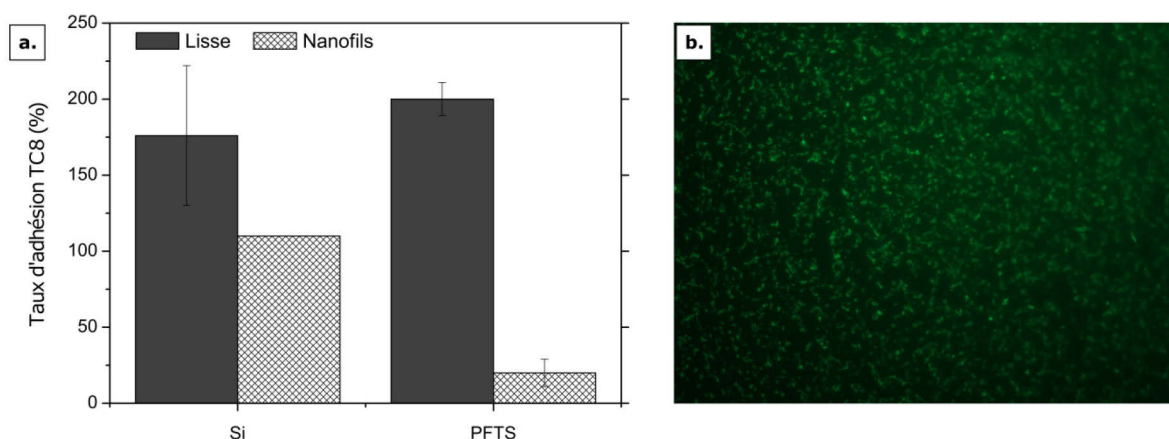


Figure 5. 14 Etude du silicium nanostructuré : taux d'adhésion de la bactérie TC8 (a), image par fluorescence de bactéries marquées avec du Syto-9 et de l'IP sur une surface superhydrophile (b).

Ensuite, nous nous intéressons à la **viabilité** des bactéries pour déterminer l'origine de l'efficacité des nanostructurations. Pour ce faire, nous utilisons un double marquage de type « mort/vivant » permettant de visualiser l'adhésion des bactéries et leur viabilité.

Du point de vue de l'adhésion, ces essais confirment que les surfaces superhydrophobes sont beaucoup plus efficaces en termes d'antiadhésion que les superhydrophiles. En effet, les premières sont si peu colonisées qu'il n'est pas possible d'évaluer la viabilité des bactéries en contact avec la surface.

Concernant les bactéries observables sur les surfaces superhydrophiles, aucune n'apparaît en rouge sur les clichés (Figure 5. 14.b). Elles sont donc viables. Pour confirmer que les nanofils sont **non létaux**, il faudrait analyser la viabilité des bactéries dont l'adhésion a été inhibée et qui sont en suspensions.

D'après ces expériences préliminaires, la capacité des nanostructurations à limiter l'encrassement biologique est largement dominée par son aptitude à maintenir le caractère superhydrophobe de la surface et non à sa capacité à tuer ou limiter les points d'accroches des bactéries.

Finalement, alors que nous souhaitions combiner les propriétés antiadhésives du PEDOT:PSS avec l'effet létal des nanopics, ce système reste difficile à fabriquer et les nanostructurations n'ont pas l'effet escompté. A l'image de ce qui a été réalisé récemment avec du PDMS⁹⁴, une alternative pour mettre en œuvre ce concept couplant antiadhésion et atteinte à l'intégrité des organismes, serait d'utiliser non pas des nanofils de silicium mais des nanotubes de carbones, qui peuvent entraîner des dommages sur les bactéries²⁷⁵ et être intégrés dans du PEDOT:PSS^{184,276}.

5.4 Conclusion

Quelles que soient sa composition chimique et son élasticité, le PEDOT:PSS apparaît comme un bon candidat pour diminuer l'encrassement biologique. En effet, il limite grandement l'adhésion des bactéries TC8, indépendamment de sa teneur en réticulant.

Ensuite, si ses propriétés intrinsèques ne lui permettent pas de maintenir son caractère antisalissure sur le long terme, son aptitude à stocker des charges à son interface et moduler ainsi sa mouillabilité peut rendre l'interface électro-active et plus robuste, étant donné que l'application d'un champ électrique alternatif entraîne des instabilités qui restreignent l'adhésion des microorganismes.

De plus, nous avons montré qu'il était possible de structurer le PEDOT:PSS en créant des géométries pouvant diminuer les points d'accroches et renforcer le caractère antisalissure du polymère.

Finalement, pour poursuivre l'étude du PEDOT:PSS appliqué à l'encrassement biologique, il apparaît important de considérer son comportement en mer et de prouver en laboratoire l'impact de son électro-actionnement sur son efficacité.

*« La vérité vient rarement des réponses que tu reçois, la vérité naît de l'enchaînement
logique des questions que tu poses. »*

LA PETITE MARCHANDE DE PROSE, Daniel Pennac

Conclusion

Un matériau au contact d'un milieu biologique... Comment caractériser et définir son interface ? Comment s'assurer de sa tenue dans le temps ? Comment anticiper son comportement et son impact sur le milieu ? Des questions générales, un début de réponse singulier. Notre projet traitant de l'interface entre le polymère électro-actif PEDOT:PSS et le milieu marin, a permis d'approfondir nos connaissances et notre compréhension du comportement de ce polymère en milieu liquide et sous électrostimulations. De plus, nous avons montré qu'il pouvait limiter l'adhésion de bactéries et qu'il présentait des atouts non-négligeables pour les applications antisalissure marines.

Caractériser

L'encrassement biologique peut être modulé par la mouillabilité, la topographie et les propriétés mécaniques de la surface. Avant de confronter aux systèmes biologiques, les substrats électro-actifs de PEDOT:PSS, nous avons cherché à définir leur comportement en s'intéressant à ces propriétés. Ce projet nécessitait donc d'affronter deux difficultés expérimentales majeures : caractériser en **milieu liquide** et **sous activation électrique**.

Dans un premier temps, nous avons confirmé l'importance d'étudier le matériau dans un environnement proche de son usage. Nous avons montré la plus-value de techniques, telles que les mesures d'angle de contact et l'AFM, via lesquelles il est possible de sonder la matière en immersion. Dans un second temps, nous avons adapté ces techniques et créé un dispositif multi-puits avec un système à trois électrodes afin d'examiner l'évolution de la mouillabilité, de la topographie et de l'adhésion bactérienne lorsqu'un champ électrique est appliqué.

D'une part, les **mesures d'angle de contact** se sont avérées un marqueur fiable des variations de l'interface en fonction de la formulation du polymère, du temps, de la température, du milieu de stockage et de l'électrostimulation. D'autre part, l'**AFM** a fait preuve de polyvalence, nous permettant d'étudier aussi bien la topographie que l'élasticité de nos substrats en liquide et sous champ électrique. La mise en place de ces expériences, nous a permis de dresser un portrait de la surface se rapprochant de celui perçu par les microorganismes.

Pour **pousser plus loin** la définition physico-chimique de cette interface et se rapprocher ainsi de l'échelle à laquelle elle est sondée par les systèmes biologiques, il serait intéressant de considérer plus finement la chimie de surface aussi bien dans la nature des paramètres étudiés (polarité, charge de surface, groupements chimiques...) que dans leurs distributions spatiales. De plus, il faudrait explorer en liquide les propriétés non pas élastiques mais viscoélastiques du polymère qui sont plus à même d'expliquer son comportement mécanique. Les recherches sur l'AFM vont dans ce sens mais les modèles utilisés restent encore largement discutés dans la communauté.

Comprendre

Du côté du **matériau**, les propriétés du PEDOT:PSS, polymère conducteur de plus en plus répandu à l'interface des milieux biologiques, restaient encore peu étudiées en milieu liquide. Ces travaux ont révélé des informations clés concernant (i) son

vieillissement, (ii) son comportement d'hydrogel, (iii) l'impact du réticulant sur ses propriétés et (iv) son électro-actionnement.

A travers notre étude de mouillabilité sur une longue durée (6 mois), nous avons mis en avant **l'instabilité de l'interface** et les grandes capacités du matériau à se réorganiser. Suivant la durée et ses conditions de stockage, un même film de PEDOT:PSS peut être hydrophobe ($\Theta > 120^\circ$) ou hydrophile ($\Theta < 30^\circ$). Ces modifications semblent provenir non seulement d'une réorganisation des chaînes polymères mais aussi d'une perte de matière. Alors que ce matériau était connu pour subir une dissolution partielle de sa couche superficielle lors de ses premières minutes d'immersion, nous montrons que d'autres instabilités s'ajoutent à ces phénomènes. En effet, il subit une perte de matière plus importante et plus lente (plusieurs mois) quand il est stocké dans l'eau ou à humidité ambiante.

Ensuite, nous avons **quantifié son taux d'hydratation et son élasticité**, qui sont similaires à ceux d'un hydrogel. Malgré son caractère hygroscopique connu, nous ne soupçonnions pas qu'il pouvait absorber jusqu'à 10 fois son volume. De plus, il présente un module élastique inférieur à 1 MPa lorsqu'il est immergé alors que son module d'Young est supérieur à 1 GPa en atmosphère ambiante. Ainsi, nous avons montré qu'il présentait un comportement fort dépendant du milieu dans lequel il était caractérisé.

Alors que **le réticulant** GOPS est couramment utilisé pour améliorer la stabilité et la tenue du PEDOT:PSS, son impact sur les propriétés du polymère restaient encore peu étudiées. Il s'avère que son ajout diminue la dissolution et ralentit la réorganisation de l'interface sans l'empêcher. Moins sensible aux conditions environnementales lors de son vieillissement, l'interface des films réticulés présente des écarts d'angle de contact supérieurs à 15° et nécessite tout de même, deux à quatre mois avant de se stabiliser. En milieu aqueux à 37°C , le polymère comportant 1 %pds de GOPS, composition la plus courante, présente un grand changement de sa composition, marqué par un enrichissement en PEDOT de son interface et une diminution de moitié du taux de réticulant, ce qui entraîne une augmentation de 40° de son angle de contact. De plus, la présence de réticulant impacte grandement **l'élasticité** du PEDOT:PSS, souvent recherchées dans les applications biologiques. En effet, l'ajout de 1 %pds de GOPS divise par plus de 6 sa capacité à absorber de l'eau et le film réticulé présente un module élastique supérieur à 40 MPa.

Finalement, nous avons prouvé que le PEDOT:PSS est une interface électro-active, siège de phénomènes d'**électromouillage**. Contrairement aux autres polymères conducteurs dont la mouillabilité est modulée par oxydoréduction, il n'a pas besoin d'être réduit ou oxydé pour présenter des changements de mouillabilité réversibles. L'application de tensions électriques supérieures à son potentiel d'oxydoréduction ($-0.8\text{ V}/-0.6\text{ V}$ versus Ag/AgCl) entraînent des variations de son angle de contact de l'ordre de 20° à 30° . La modulation de sa mouillabilité étant liée à sa capacité à stocker des charges à son interface, il reste activable après modification de sa chimie de surface. Ainsi, il est plus polyvalent que les autres polymères car suivant la nature de sa surface, ses angles de contact peuvent être modulés sur différentes plages (entre 54° et 74° ou entre 91° et 121° après fonctionnalisation). Finalement, nous avons prouvé que les théories d'électromouillage peuvent s'adapter au cas singulier de cet hydrogel conducteur moyennant la prise en compte de sa particularité : il stocke des charges à son interface avec la solution mais aussi au cœur du film entre ses phases conductrices riches en PEDOT et ses phases gorgées d'électrolyte riches en PSS. A l'inverse de sa mouillabilité, sa topographie n'est pas sensible au stimulus électrique en milieu salin

fortement concentré. Nous notons des différences d'épaisseur inférieure à 5 % lorsque le potentiel varie entre -0.8 V et 0.2 V.

Au-delà des réponses apportées dans le cadre de notre application en milieu marin, nos travaux peuvent intéresser d'autres communautés comme celle des bioélectroniciens. En effet, alliant grande élasticité, facilité de mise en forme, conductivité ionique et électronique, le PEDOT:PSS est un des matériaux phares des dispositifs électroniques dédiés à la biologie tels que les implants neuronaux, les biocapteurs, etc.

Dans ce domaine, pour prolonger notre étude du matériau, il est nécessaire de mieux cerner les processus de vieillissement en étudiant plus finement sa **morphologie**. Remonter à l'origine de la réorganisation du polymère et sa perte d'électroactivité dans le temps peut nous permettre d'apporter de nouvelles réponses à sa faible stabilité.

De plus, il semble important de considérer l'impact des **paramètres environnementaux** sur son électro-actionnement et ses propriétés mécaniques. En effet, considérer le PEDOT:PSS comme un hydrogel, implique de contrôler au mieux les conditions de sa caractérisation car ce type de matériaux est particulièrement sensible à la température, à la force ionique, au pH... Suivant le milieu envisagé, il pourrait voir son comportement drastiquement modifié. Par exemple, à l'image des hydrogels polyélectrolytes, le PEDOT:PSS pourrait se contracter ou se gonfler sous l'effet d'un stimulus électrique lorsqu'il est plongé dans des solutions salines peu concentrées.

Finalement, nous devons nous interroger sur la **nature du réticulant** utilisé aujourd'hui, étant donné que nous avons montré qu'il diminue grandement la ductilité du film sans pour autant stabiliser parfaitement le matériau. Grâce à l'amélioration de notre compréhension du système PEDOT:PSS réticulé, nous pensons qu'à l'avenir des progrès vont être réalisés sur la formulation du polymère pour permettre de préserver sur le long terme, son caractère recherché d'hydrogel conducteur.

Appliquer

D'un point de vue **application marine**, nous avons considéré l'adhésion de bactéries issues d'une souche isolée d'un biofilm de la rade de Toulon, étant donné que ces structures représentent les premières étapes de colonisation des substrats et qu'elles influencent la colonisation secondaire par des macro-organismes. Ainsi, le PEDOT:PSS a prouvé son efficacité à limiter l'adhésion des bactéries TC8 (*Pseudoalteromonas lipolytica*) sur de courtes durées, et ce quelle que soit sa teneur en réticulant. Nous pensons que son caractère amphiphile et sa capacité à stabiliser un film d'eau à son interface limite l'adhésion des microorganismes. Maintenant, il paraît intéressant de confronter ce polymère au milieu marin réel afin d'évaluer son efficacité et de révéler ses limites.

De plus, nous avons montré que cet hydrogel était **activable** et **structurable** à l'échelle micrométrique, ce qui permettrait de renforcer son efficacité en ajoutant des atouts antisalissure à son aptitude intrinsèque à limiter l'adhésion primaire de bactéries. En effet, d'après la littérature l'application de signaux électriques variables sur une surface conductrice et/ou l'ajout de micro-structurations contrôlées permettent de diminuer l'encrassement biologique. Nous pensons que réunir ainsi plusieurs moyens de défense en un système unique peut améliorer la tenue dans le temps des propriétés antisalissure du matériau.

Finalement, pour remédier à l'usage de biocides qui risquent de subir le même sort que le tri-butylétain, à savoir leur interdiction progressive du marché, nous devons

poursuivre le développement de solutions non-toxiques. Face à la diversité des mécanismes d'adhésion des organismes marins, nous pensons que l'amélioration de ces revêtements antisalissure passera par la multiplicité de leurs fonctions (favoriser l'écoulement de l'eau, tuer des bactéries, empêcher l'adhésion, etc.), en jouant à différentes échelles sur leur hétérogénéité chimique, physique et mécanique. Pour créer de nouvelles surfaces hétérogènes efficaces, il semble important d'affiner notre compréhension des systèmes d'accroches des divers organismes marins.

« Quand les gens sont de mon avis, j'ai l'impression de m'être trompé »
Oscar Wilde

Annexe

Chapitre 3

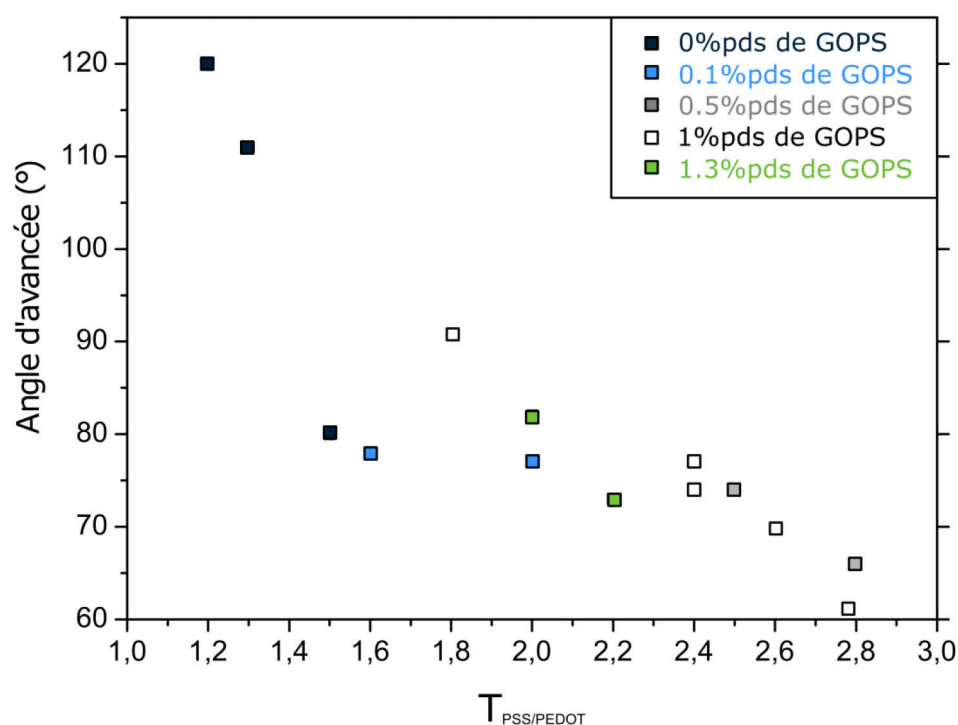


Figure A. 1 Angles d'avancée mesurés par la technique de la goutte posée exprimés en fonction du taux de PSS par rapport au PEDOT mesuré à partir de spectres XPS. Les films étudiés sont composés de PEDOT:PSS comportant différents taux de réticulant. Ils ont été fabriqués par enduction centrifuge.

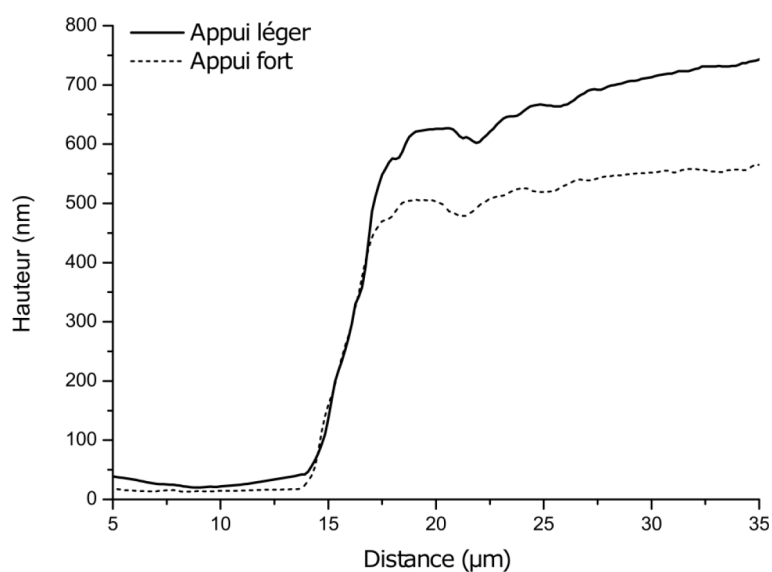


Figure A.2 Mesure de taux d'hydratation par AFM : Influence de la force d'appui sur la mesure de l'épaisseur d'un film de PEDOT:PSS non-réticulé immergé dans l'eau. Etant donné la ductilité du film, la pointe parvient à le compresser, ce qui fausse la valeur mesurée.

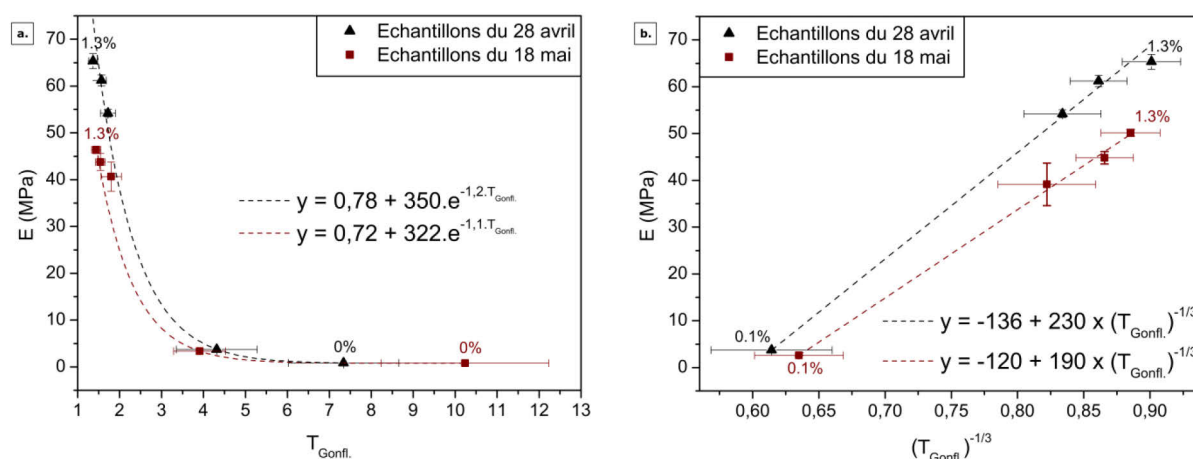


Figure A. 3 Modélisation par une fonction exponentielle de type $y = y_0 + A.e^{Rx}$ des variations du module d'Young en fonction du taux de gonflement pour les échantillons avec différents taux de réticulant fabriqués le 28 avril (triangles noirs) ou le 18 mai (carrés bordeaux) (a). Modélisation par une fonction linéaire de l'évolution du module d'Young des films réticulés avec 0.1 %, 0.5 %, 1 % et 1.3 %pds de GOPS, en fonction du taux de gonflement élevé à la puissance $-1/3$ (b). Tous les modèles présentent une bonne corrélation avec les données expérimentales ($R^2 > 0.99$). Les modules d'Young sont ici calculés à partir de la modélisation sur l'ensemble de l'indentation de courbes de force-déformation acquises avec une pointe pyramidale.

Chapitre 4

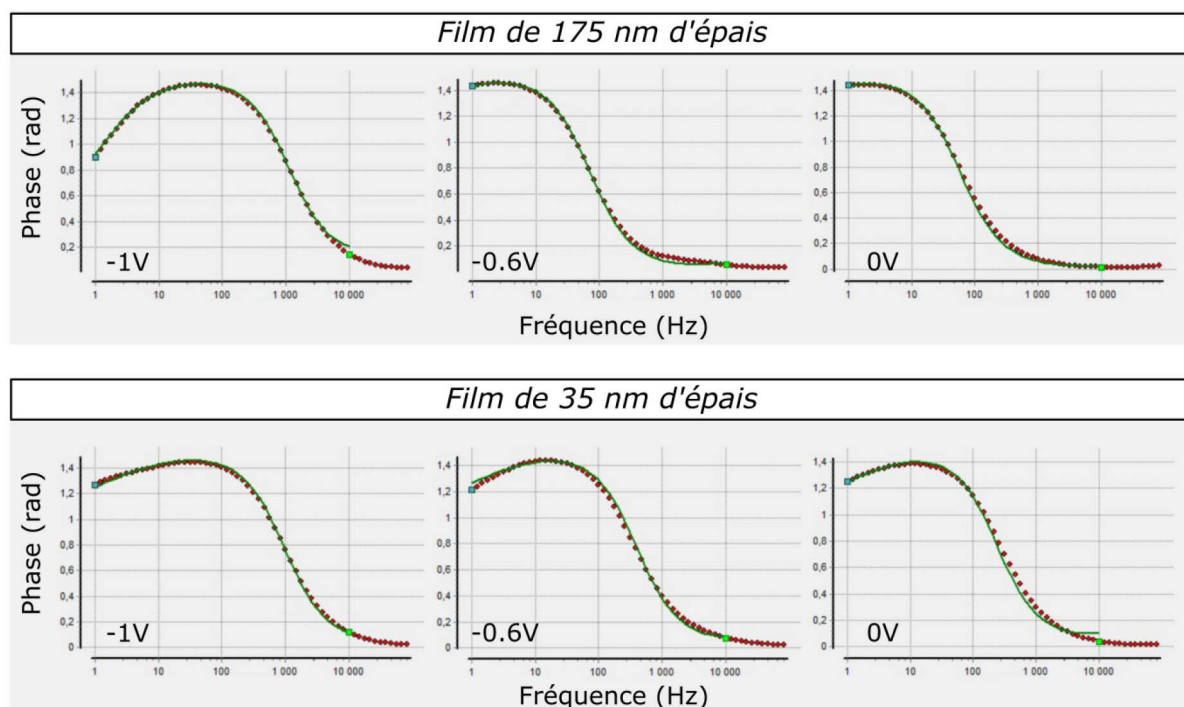


Figure A. 4 Etude par spectroscopie d'impédance sur des films plus ou moins fins (175 ou 35 nm) de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS : représentations expérimentales (carrés rouges) et modélisées (lignes vertes) de la phase en fonction de la fréquence pour différents potentiels continus appliqués (-1 V, -0.6 V et 0V).

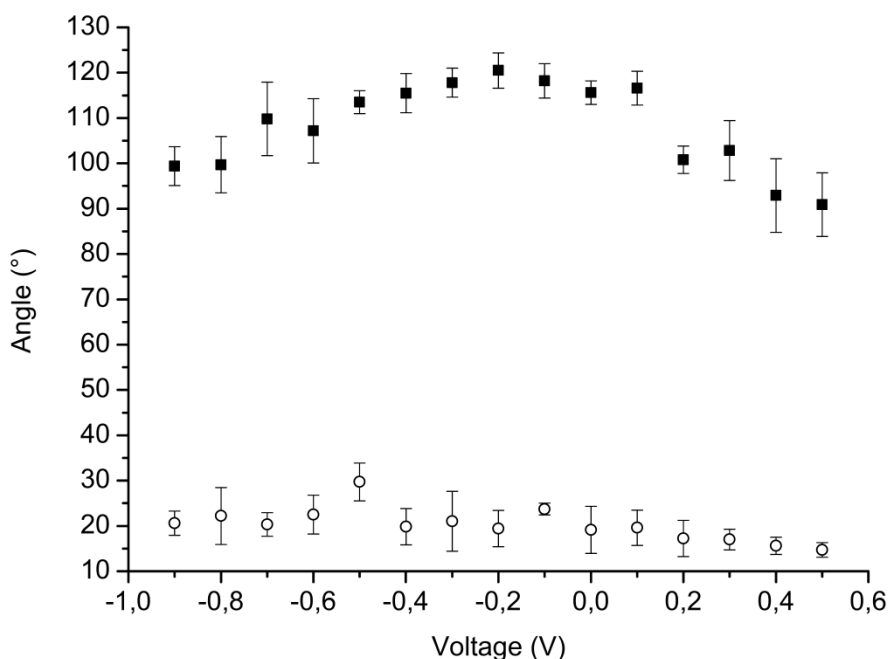


Figure A.5 Evolution en fonction de la tension, des angles d'avancée (carrés noirs) et de reculée (cercles blancs) mesurés sur un film de PEDOT:PSS réticulé avec 1 %pds de GOPS et fonctionnalisé avec une couche hydrophobe de PFTS (mesure réalisée tous les 0.1 V).

Chapitre 5

Le milieu VNSS selon Marden et al (1985) est constitué de peptone, d'extraits de levure, de glucose, d'amidon, de FeSO_4 , de $7\text{H}_2\text{O}$, de Na_2HPO_4 et du NSS (*Nine-Salt Solution*).

Pour 1L d'eau, le NSS comporte :

- 17.6 g de NaCl
- 1.47 g de Na_2SO_4
- 0.08 g de NaHCO_3
- 0.25 g de KCl
- 0.04 g de KBr
- 1.87 g de $(\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O})$
- 0.41 g de $(\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ ou 0.31 g de CaCl_2 anhydre
- 0.01 g de $(\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O})$
- 0.01 g de H_3BO_3

Pour obtenir le VNSS, il faut ajouter :

- 1 g de Peptone
- 0.5 g d'extrait de levure
- 0.5 g de glucose
- 0.01 g de $(\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O})$
- 0.01 g de Na_2HPO_4
- 0.5 g d'amidon soluble
-

L'amidon est ajouté en dernier. Il faut ensuite chauffer 20 à 30 min jusqu'à ce que la solution devienne limpide. L'ensemble du milieu est homogénéisé et auto-clavé pendant 15 min à 121 °C.

Les paramètres de surface ci-dessous sont la rugosité moyenne (S_a), la rugosité RMS (S_q), la rugosité maximale (S_p), le *kurtosis* (S_{ku}), la dissymétrie (S_{sk}), le rapport d'aspect de texture (S_{tr}) et la densité de sommet (S_{ds}). Les valeurs présentées correspondent à la moyenne des mesures sur deux images et l'erreur (SD) à l'écart-type.

Les données en italiques ne sont pas significatives car elles sont le résultat de grandes disparités en fonction des zones considérées.

Image 1 x 1 μm

	Sa (nm)				Sq (nm)				Sp (nm)			
	Normal		Epais		Normal		Epais		Normal		Epais	
	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD
G0	2,6	0,1	6,61	-	3,3	0,02	8,17	-	14,95	4	31,1	-
G0,1	4,4	0,6	4	0,2	5,6	0,9	5	0,9	28	9	17	2
G0,5	2,2	0,2	5,5	0,9	2,8	0,2	7	1	11	2	23	9
G1	3	0,1	4,8	0,6	3,7	0,2	6,1	0,8	16	4	19	3
G1,3	2,6	0,2	3,3	0,2	3,3	0,4	4,2	0,3	15	5	13	2

	Sku (ϕ)				Ssk (ϕ)				Str (ϕ)				Sds (μm^2)			
	Normal		Epais		Normal		Epais		Normal		Epais		Normal		Epais	
	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD
G0	3	0,2	2,7	-	0,23	0,13	-0,0147	-	0,4	0,2	0,533	-	1420	100	1550	-
G0,1	3,8	0,9	2,8	0,1	0,3	0,4	0,15	0,04	0,64	0,01	0,73	0,03	1320	200	640	27
G0,5	3,225	0,007	3,3	0,7	0,0035	0,2	-0,222	0,3	0,7	0,1	0,8	0,2	1130	60	857	143
G1	3,1	0,2	3,23	0,06	-0,08	0,3	-0,19	0,07	0,7	0,1	0,6	0,1	699	251	402	16
G1,3	4	2	3,1	0,2	0,4	0,5	-0,27	0,08	0,5	0,1	0,72	0,09	535	80	483	120

Image 10 x 20 μm

	Sa (nm)				Sq (nm)				Sp (nm)			
	Normal		Epais		Normal		Epais		Normal		Epais	
	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD
G0	3,995	0,05	6,2	0,2	5,1	0,1	7,8	0,2	27	4	43	7
G0,1	5,47	0,04	10	2	7,31	0,04	13	3	83	13	101	6
G0,5	2,99	-	6,77	0,06	4,1	-	8,82	0,01	57,1	-	80	10
G1	3,12	0,07	6,9	0,1	4,3	0,1	9,1	0,3	73	5	85	3
G1,3	2,5	-	4,9	0,1	3,5	-	6,69	0,08	60	-	97	24

	Sku (ϕ)				Ssk (ϕ)				Str (ϕ)				Sds (μm^2)			
	Normal		Epais		Normal		Epais		Normal		Epais		Normal		Epais	
	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD
G0	3,5	0,3	3,4	0,2	0,21	0,06	0,1	0,3	0,76	0,04	0,76	0,13	5	0,2	5	1
G0,1	10,1	0,6	4,6	0,6	1,1	0,07	0,5	0,2	0,81	0,06	0,4965	0,0007	6,24	0,07	3,9	0,2
G0,5	15,4	-	6	1	1,79	-	0,6	0,2	0,763	-	0,75	0,04	6,09	-	6	1
G1	23	5	7	1	1,9	0,3	0,8	0,2	0,805	0	0,76	0,06	8,2	0,2	6,7	0,3
G1,3	23	-	17	8	2,2	-	1,65	0,6	0,77	-	0,802	0,001	4,8	-	5,8	0,4

Image 45 x 90 μm

	Sa (nm)				Sq (nm)				Sp (nm)			
	Normal		Epais		Normal		Epais		Normal		Epais	
	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD
G0	3,9	-	12,8	-	4,94	-	16,1	-	45,2	-	70	-
G0,1	5,18	-	8,11	-	6,92	-	10,7	-	145	-	135	-
G0,5	4,65	0,08	6,9	0,1	6,54	0,04	9,8	0,4	175	23	177	30
G1	4,54	0,03	6	1	6,25	0,06	8	2	171	9	125	9
G1,3	4,6	0,3	4,55	0,04	8	1	6,4	0,3	319	-	111	37

	Sku (ϕ)				Ssk (ϕ)				Str (ϕ)				Sds (μm^2)			
	Normal		Epais		Normal		Epais		Normal		Epais		Normal		Epais	
	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD	Moy.	SD
G0	4,54	-	3,32	-	0,093	-	-0,548	-	0,446	-	0,495	-	0,323	-	0,39	-
G0,1	23,7	-	9,09	-	1,59	-	1,08	-	0,347	-	0,851	-	0,364	-	0,396	-
G0,5	60	17	21	7	3,4	0,5	1,9	0,8	0,408	0,01	0,51	0,07	0,259	0,001	0,37	0,03
G1	60	11	15	2	3,1	0,1	1,6	0,2	0,416	0,01	0,7	0,2	0,25	0,02	0,5	0,1
G1,3	269	-	27	23	20	14	2	1	0,44	0,06	0,75	0,06	0,05	0,02	0,5	0,2

Tableau A. 1 Récapitulatif des paramètres topographiques mesurés à l'AFM dans l'EDI sur des échantillons de PEDOT:PSS de 100-250 nm d'épaisseur (Normal) et de 3-14 μm (Epais) comportant divers taux de réticulant (Gx, avec x représentant le %pds de GOPS ajouté). Les films dits « normaux » ont été fabriqués par enduction centrifuge et les épais par coulage.

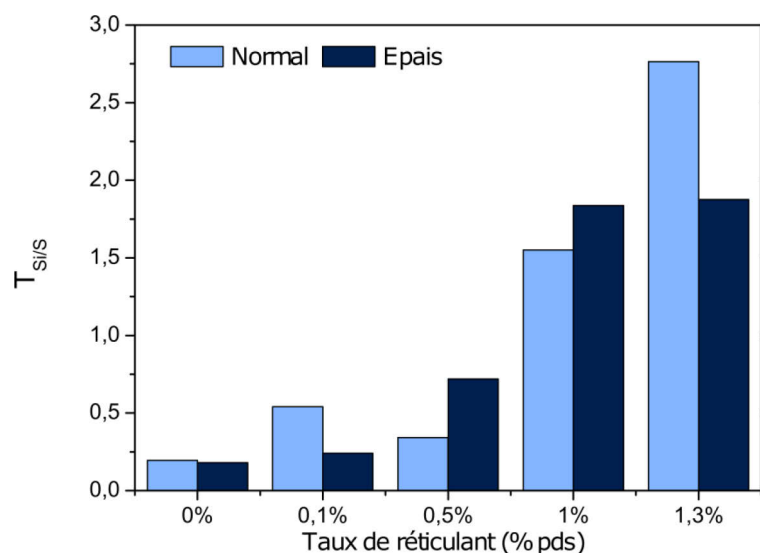


Figure A. 6 Evaluation du taux de réticulant en surface des échantillons de PEDOT:PSS utilisés pour les tests d'adhésion bactérienne.

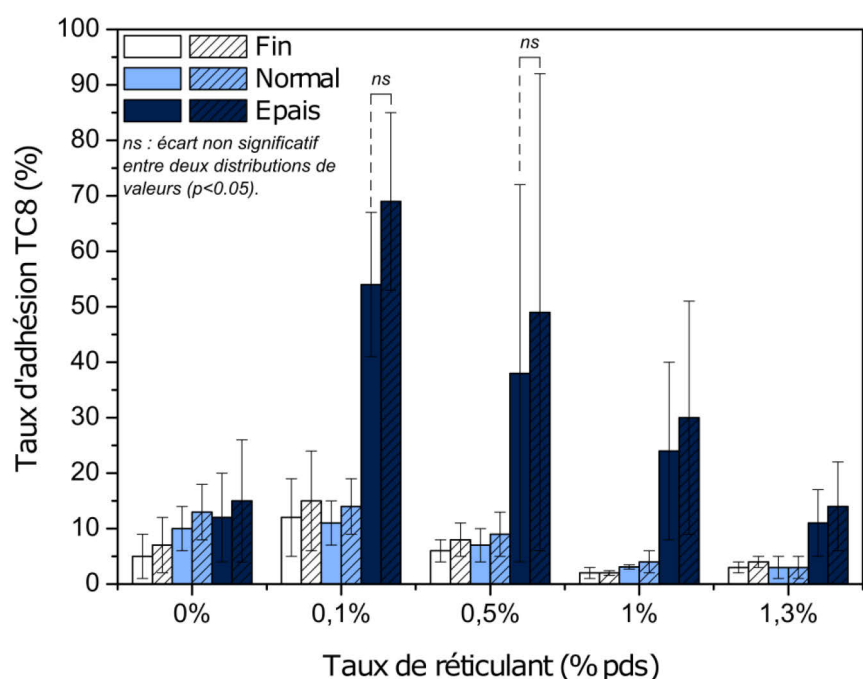


Figure A.7 Impact du choix de la référence sur l'évaluation du taux d'adhésion bactérienne sur du PEDOT:PSS : l'intensité de fluorescence des puits couverts de polymère sont reportées à celle de puits de PS issus de plaques noires (colonnes unies) ou à celle de puits dont le fond PS a été collé avec de la glue Mega Strong selon le même procédé que les films polymères (colonnes rayées). D'après une analyse de la variance, il n'y a pas de différence significative entre les deux références.

Enduction de PEDOT:PSS sur du polysilicium microstructuré

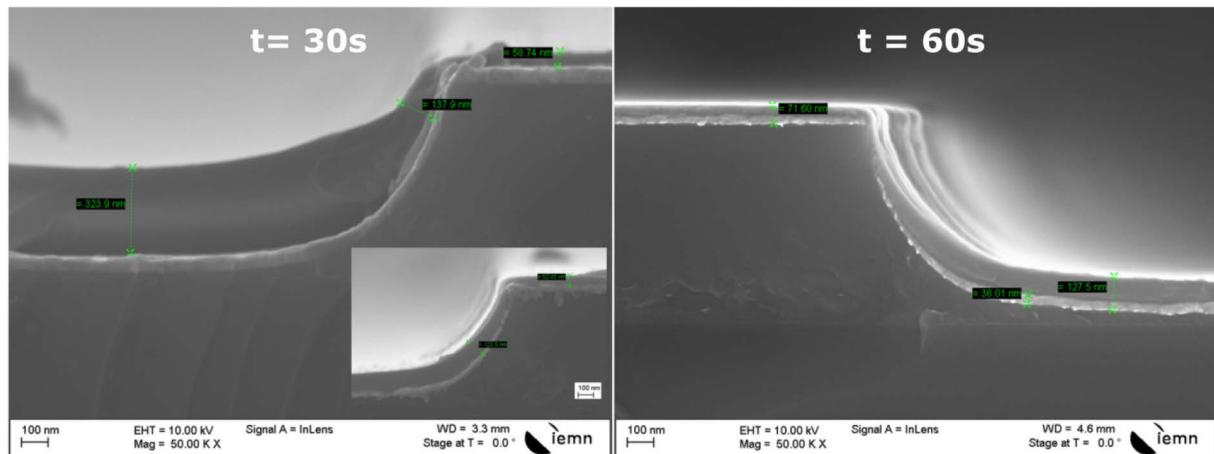


Figure A. 8 Enduction de PEDOT:PSS réticulé sur des substrats structurés de polysilicium métallisés avec de l'or : impact de la durée d'enduction sachant que la vitesse est fixée à 1000 rpm. L'allongement de la durée d'enduction améliore l'homogénéité d'épaisseur du film sur la totalité de l'échantillon.

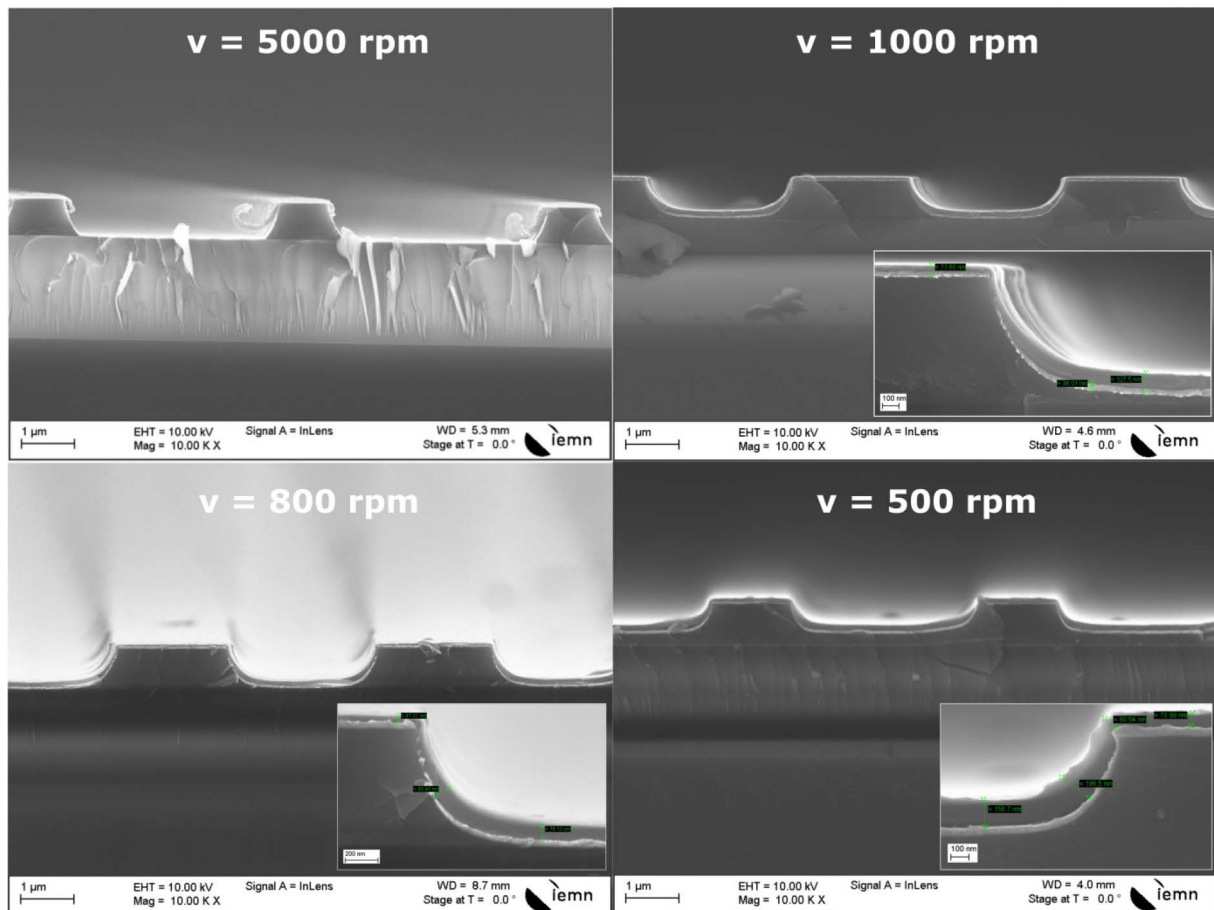


Figure A. 9 Enduction de PEDOT:PSS sur des substrats structurés de polysilicium métallisés avec de l'or : impact de la vitesse d'enduction sachant que la durée est fixée à 60 s. Au-delà de 1000 rpm, la continuité du film est compromise. Les vitesses 1000 rpm et 800 rpm assurent une bonne homogénéité sur l'ensemble de l'échantillon.

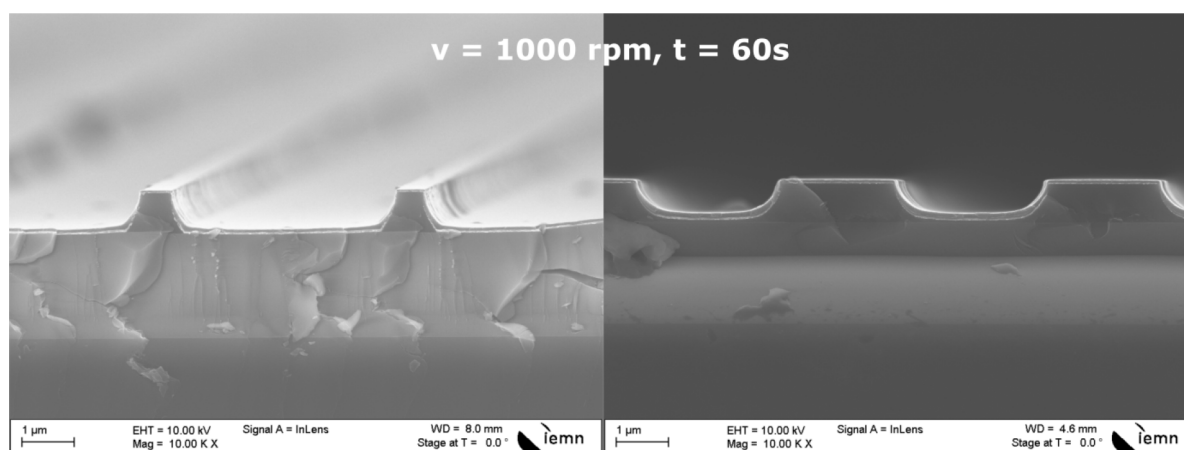


Figure A. 10 Enduction de PEDOT:PSS sur des substrats structurés de polysilicium métallisés avec de l'or : impact du rapport d'aspect des micro-structures. La vitesse d'enduction est fixée à 1000 rpm et la durée à 60 s. L'augmentation du rapport d'aspect des microstructures peut entraîner une rupture de la continuité du film.

Moulage de PEDOT:PSS

Paramètres de fabrication	Hauteur (µm)	Largeur à mi-hauteur	Largeur haut (µm)	Largeur base (µm)	Rapport d'aspect
Recuits :	20	-	6.0	25	1.3
5 min à 75 °C	22	-	5.2	27	1.4
20 min 30 à 110 °C	6.5	-	14	20	0.39
60 min à 140 °C	8	-	4.3	15	0.83
Dégazage à	12	27	-	-	0.45
-0.095 MPa	19	32	-	-	0.59
Recuits :	39	88	-	-	0.44
5 min à 75 °C	28	61	-	-	0.45
30 min à 95 °C	20	42	-	-	0.49
60 min à 140 °C	4.6	25	-	-	0.19
3 min 20 à 80 °C	20	90	-	-	0.22
11 min 50 à 110 °C					
60 min à 140 °C					
Recuits :	4.2	-	23	37	0.22
3 min 10 à 80 °C	19	-	21	37	0.32
21 min 40 à 110 °C	9.8	-	24	51	0.28
60 min à 140 °C					

Tableau A.2 Caractéristiques géométriques des substrats de PEDOT:PSS non-réticulés, moulés avec un moule de silicium.

Imprégnation de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS

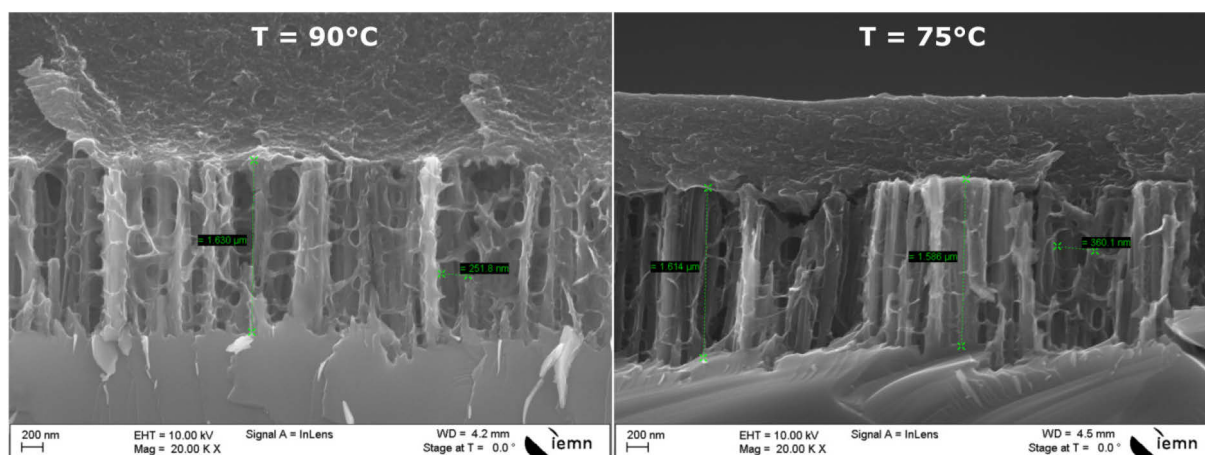


Figure A. 11 Imprégnations par enduction centrifuge de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS (PH500 Clevios Heraeus, 1 - 1.3 % de solide) réticulé avec 1 %pds de GOPS : impact de la température d'imprégnation visualisé par MEB. Paramètres de fabrication : température d'imprégnation de 90 °C ou 75 °C, temps d'imprégnation avant enduction de 1 min, enduction à 500 rpm pendant 30 s (accélération de 550 rpm/s).

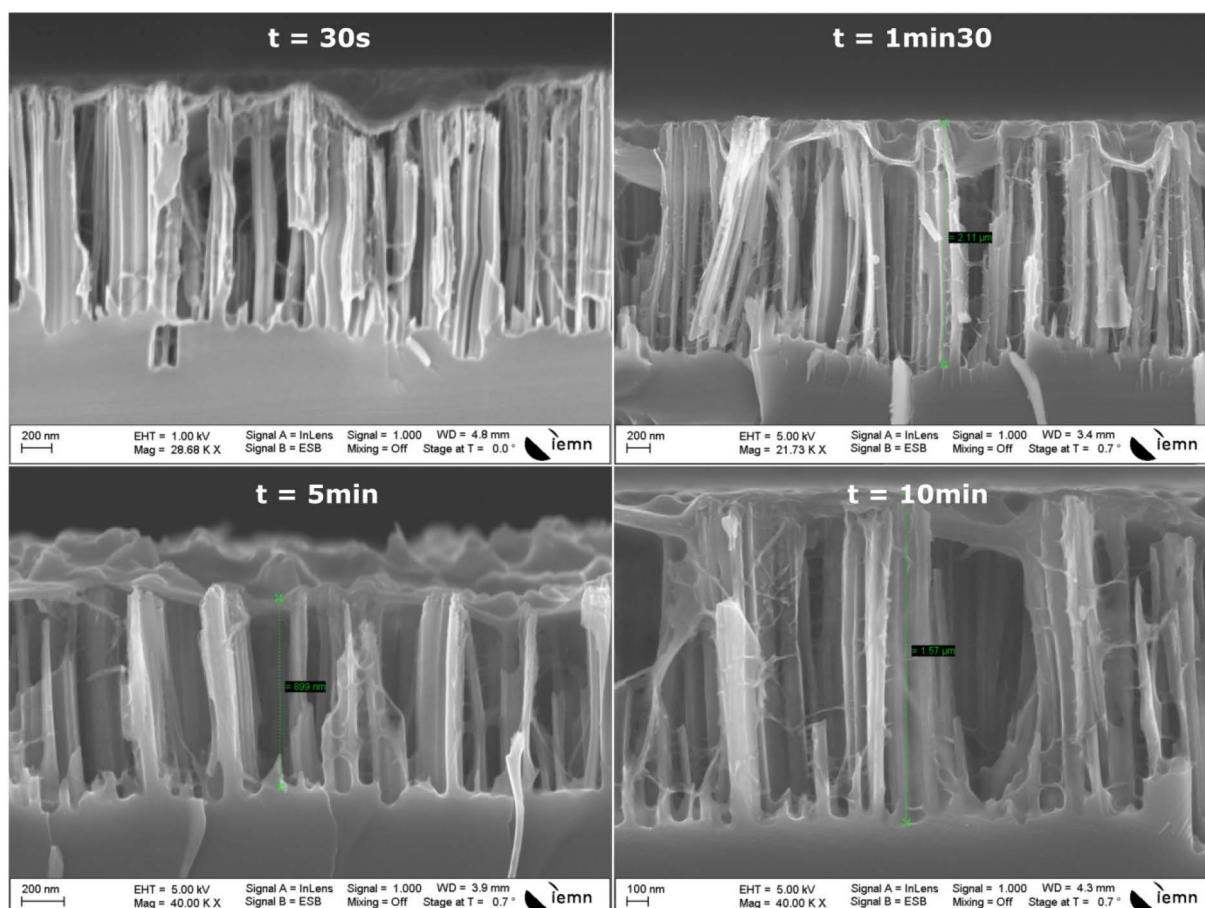


Figure A. 12 Imprégnations par enduction centrifuge de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS (PH500 Clevios Heraeus, 1 - 1.3 % de solide) réticulé avec 1 %pds de GOPS : impact du temps d'imprégnation visualisé par MEB. Paramètres de fabrication : température ambiante pour l'imprégnation, temps d'imprégnation de 30 s, 1 min 30, 5 min ou 10 min, enduction à 500 rpm pendant 30 s (accélération de 550 rpm/s).

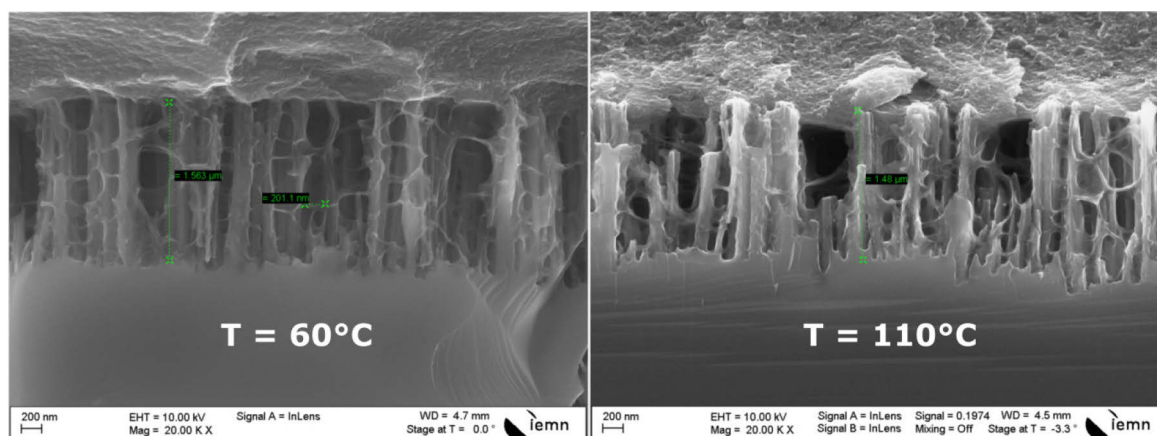


Figure A. 13 Imprégnations par coulage de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS (PH500 Clevios Heraeus, 1 - 1.3 % de solide) réticulé avec 1 %pds de GOPS : impact de la température d'imprégnation visualisé par MEB. Paramètres de fabrication : température d'imprégnation à 110 °C ou 60 °C, temps d'imprégnation de 15 min, pression ambiante.

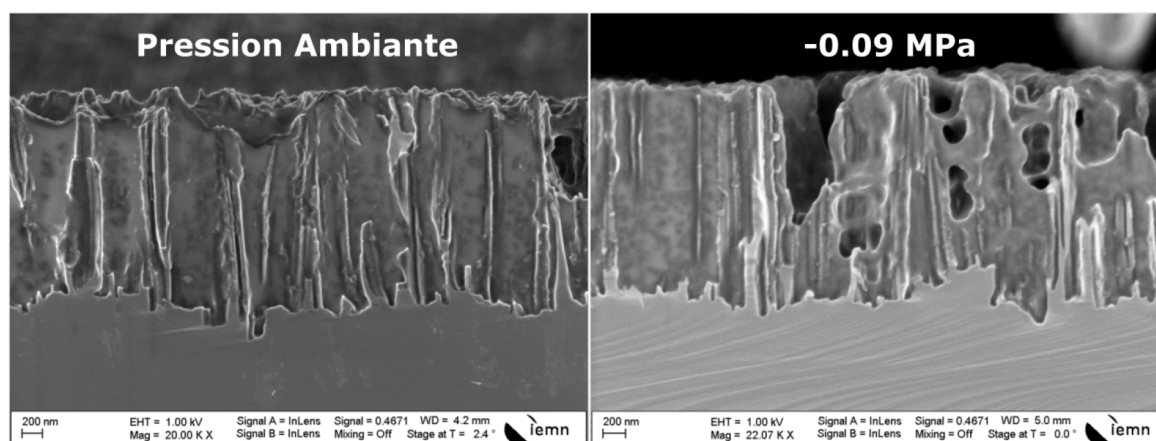


Figure A. 14 Imprégnations par coulage de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS (PH500 Clevios Heraeus, 1 - 1.3 % de solide) réticulé avec 1 %pds de GOPS : impact de la pression d'imprégnation visualisé par MEB. Paramètres de fabrication : température ambiante pour l'imprégnation, temps d'imprégnation de 2 h 45, à pression ambiante ou -0.09 MPa.

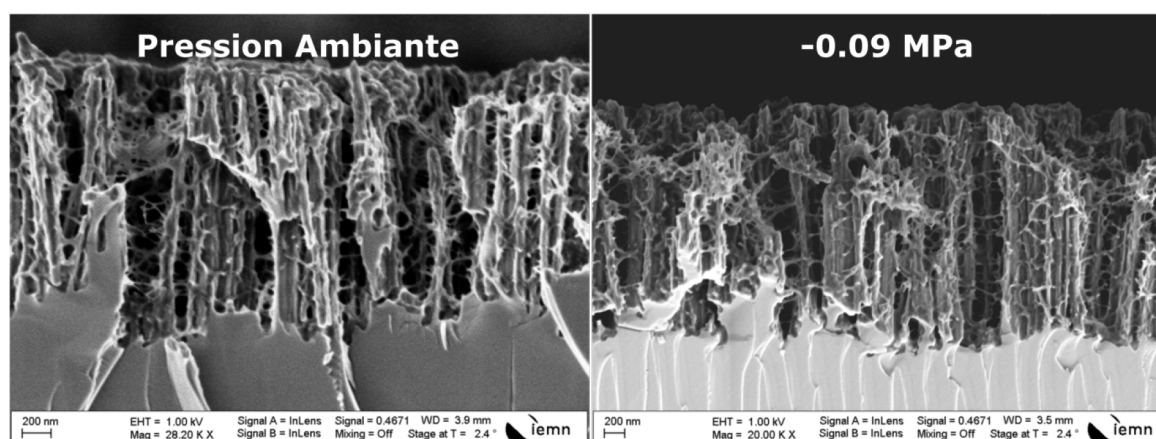


Figure A. 15 Imprégnations par coulage de nanofils de silicium avec du PEDOT:PSS (PH510 Clevios Heraeus, 1.5 - 1.9 % de solide) réticulé avec 1 %pds de GOPS : impact de la concentration en solide de la solution. Paramètres de fabrication : température ambiante pour l'imprégnation, temps d'imprégnation de 2 h 45, à pression ambiante ou -0.09 MPa.

Bibliographie

1. Melchers, R. & Jeffrey, R. The critical involvement of anaerobic bacterial activity in modelling the corrosion behaviour of mild steel in marine environments. *Electrochim. Acta* **54**, 80–85 (2008).
2. Mercanzia, V., Scotto, V., Di Cintio, R. & Marcenaro, G. The influence of marine aerobic microbial film on stainless steel corrosion behaviour. *Corros. Sci.* **25**, 185–194 (1985).
3. Magin, C. M., Cooper, S. P. & Brennan, A. B. Non-toxic antifouling strategies. *Mater. Today* **13**, 36–44 (2010).
4. Schultz, M. P.; Bendick, J. A.; Holm, E. R.; Hertel, W. Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling* **27**, 87–98 (2011).
5. Yebra, D. M., Kiil, S. & Dam-Johansen, K. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Prog. Org. Coatings* **50**, 75–104 (2004).
6. Turner, A. Marine pollution from antifouling paint particles. *Mar. Pollut. Bull.* **60**, 159–171 (2010).
7. Reise, K., Gollasch, S. & Wolff, W. J. Introduced marine species of the North Sea coasts. *Helgolander Meeresuntersuchungen* **52**, 219–234 (1998).
8. Maréchal, J. P. & Hellio, C. Challenges for the development of new non-toxic antifouling solutions. *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 4623–4637 (2009).
9. Dang, H. & Lovell, C. R. Bacterial Primary Colonization and Early Succession on Surfaces in Marine Waters as Determined by Amplified rRNA Gene Restriction Analysis and Sequence Analysis of 16S rRNA Genes Bacterial Primary Colonization and Early Succession on Surfaces in Marine Wa. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 467–475 (2000).
10. La Barre, S. & Haras, D. Rencontres avec les bactéries marines . *J. Soc. Biol.* **201**, 281–289 (2007).
11. Garrett, T. R., Bhakoo, M. & Zhang, Z. Bacterial adhesion and biofilms on surfaces. *Prog. Nat. Sci.* **18**, 1049–1056 (2008).
12. Salta, M., Wharton, J. a, Blache, Y., Stokes, K. R. & Briand, J.-F. Marine biofilms on artificial surfaces: structure and dynamics. *Environ. Microbiol.* **15**, 2879–2893 (2013).
13. Lejars, M., Margaillan, A. & Bressy, C. Fouling Release Coatings : A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. *Chem. Rev.* **112**, 4347–4390 (2012).

14. Callow, J. a & Callow, M. E. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. *Nat. Commun.* **2**, 244 (2011).
15. Callow, J. A., Callow, M. E., Ista, L. K., Lopez, G. & Chaudhury, M. K. The influence of surface energy on the wetting behaviour of the spore adhesive of the marine alga *Ulva linza*. *J. R. Soc. Interface* **2**, 319–325 (2005).
16. Petrone, L. Molecular surface chemistry in marine bioadhesion. *Adv. Colloid Interface Sci.* **195-196**, 1–18 (2013).
17. Kamino, K. Mini-review: barnacle adhesives and adhesion. *Biofouling* **29**, 735–49 (2013).
18. Aldred, N., Høeg, J. T., Maruzzo, D. & Clare, A. S. Analysis of the behaviours mediating barnacle cyprid reversible adhesion. *PLoS One* **8**, e68085 (2013).
19. Kirschner, C. M. & Brennan, A. B. Bio-Inspired Antifouling Strategies. *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 211–229 (2012).
20. Qian, P.-Y., Lau, S. C. K., Dahms, H.-U., Dobretsov, S. & Harder, T. Marine biofilms as mediators of colonization by marine macroorganisms: implications for antifouling and aquaculture. *Mar. Biotechnol. (NY)*. **9**, 399–410 (2007).
21. Baier, R. E. Surface behaviour of biomaterials: The theta surface for biocompatibility. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **17**, 1057–1062 (2006).
22. Nurioglu, A. G., Esteves, a. C. C. & de With, G. Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications. *J. Mater. Chem. B* **3**, 6547–6570 (2015).
23. Krishnan, S., Weinman, C. J. & Ober, C. K. Advances in polymers for anti-biofouling surfaces. *J. Mater. Chem.* **18**, 3405 (2008).
24. Lei, J., Mayer, C., Freger, V. & Ulbricht, M. Synthesis and Characterization of Poly(ethylene glycol) Methacrylate Based Hydrogel Networks for Anti-Biofouling Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **298**, 967–980 (2013).
25. Xu, L., Ma, P., Yuan, B., Chen, Q., Lin, S., Chen, X., Hua, Z., & Shen, J. Anti-biofouling contact lenses bearing surface-immobilized layers of zwitterionic polymer by one-step modification. *RSC Adv.* **4**, 15030 (2014).
26. Jiang, S. & Cao, Z. Ultralow-fouling, functionalizable, and hydrolyzable zwitterionic materials and their derivatives for biological applications. *Adv. Mater.* **22**, 920–32 (2010).
27. Nomura, K., Mikuni, S., Nakaji-Hirabayashi, T., Gemmei-Ide, M., Kitano, H., Noguchi, H. & Uosaki, K.. Water structure at the interfaces between a zwitterionic self-assembled monolayer/liquid water evaluated by sum-frequency generation spectroscopy. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **135**, 267–273 (2015).

28. Leng, C., Sun, S., Zhang, K., Jiang, S. & Chen, Z. Molecular Level Studies on Interfacial Hydration of Zwitterionic and Other Antifouling Polymers in situ. *Acta Biomater.* **40**, 6–15 (2016).
29. Gittens, J. E., Smith, T. J., Suleiman, R. & Akid, R. Current and emerging environmentally-friendly systems for fouling control in the marine environment. *Biotechnol. Adv.* **31**, 1738–53 (2013).
30. Yang, W. J., Neoh, K. G., Kang, E. T., Teo, S. L. M. & Rittschof, D. Polymer brush coatings for combating marine biofouling. *Prog. Polym. Sci.* **39**, 1017–1042 (2014).
31. Wan, F., Pei, X., Yu, B., Ye, Q., Zhou, F. & Xue, Q. Grafting polymer brushes on biomimetic structural surfaces for anti-algae fouling and foul release. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 4557–65 (2012).
32. Yandi, W., Mieszkin, S., Di Fino, A., Martin-Tanchereau, P., Callow, M. E., Callow, J. A., Tyson, L., Clare, A. S. & Ederth, T. Charged hydrophilic polymer brushes and their relevance for understanding marine biofouling. *Biofouling* **32**, 609–625 (2016).
33. Higaki, Y., Kobayashi, M., Murakami, D. & Takahara, A. Anti-fouling behavior of polymer brush immobilized surfaces. *Polym. J.* **48**, 325–331 (2016).
34. Bauer, S., Arpa-Sancet, M. P., Finlay, J. A., Callow, M. E., Callow, J. A. & Rosenhahn, A. Adhesion of marine fouling organisms on hydrophilic and amphiphilic polysaccharides. *Langmuir* **29**, 4039–47 (2013).
35. Eshet, I., Freger, V., Kasher, R., Herzberg, M., Lei, J. & Ulbricht, M. Chemical and physical factors in design of antibiofouling polymer coatings. *Biomacromolecules* **12**, 2681–5 (2011).
36. Liu, B., Liu, X. Shi, S., Huang, R., Su, R., Qi, W. & He, Z. Design and Mechanisms of Antifouling Materials for Surface Plasmon Resonance Sensors. *Acta Biomater.* **40**, 100–118 (2016).
37. Chambers, L. D., Stokes, K. R., Walsh, F. C. & Wood, R. J. K. Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 3642–3652 (2006).
38. Finlay, J. a., Callow, M. E., Ista, L. K., Lopez, G. P. & Callow, J. a. The Influence of Surface Wettability on the Adhesion Strength of Settled Spores of the Green Alga *Enteromorpha* and the Diatom *Amphora*. *Integr. Comp. Biol.* **42**, 1116–1122 (2002).
39. Zoelen, W., Buss, H. G., Ellebracht, N. C., Lynd, N. A., Fischer, D. A., Finlay, J., Hill, S., Callow, M. E., Callow, J. A., Kramer, E. J., Zuckermann, R. N. & Segalman, R. A. Sequence of Hydrophobic and Hydrophilic Residues in Amphiphilic Polymer Coatings Affects Surface Structure and Marine Antifouling/ Fouling Release Properties. *ACS Macro Lett.* **3**, 364–368 (2014).
40. Galli, G., Barsi, D., Martinelli, E., Glisenti, A., Finlay, J. A., Callow, M. E. & Callow, J. A. Copolymer films containing amphiphilic side chains of well-defined fluoroalkyl-segment length with biofouling-release potential. *RSC Adv.* **6**, 67127–67135 (2016).

41. Ivanova, E. P., Hasan, J., Webb, H. K., Truong, V. K., Watson, G. S., Watson, J. A., Baulin, V. A., Pogodin, S., Wang, J. Y., Tobin, M. J., Löbke, C. & Crawford, R. J. Natural bactericidal surfaces: mechanical rupture of *Pseudomonas aeruginosa* cells by cicada wings. *Small* **8**, 2489–94 (2012).
42. Scardino, A. J. & de Nys, R. Mini review: Biomimetic models and bioinspired surfaces for fouling control. *Biofouling* **27**, 73–86 (2011).
43. Grewal, H. S., Cho, I.-J. & Yoon, E.-S. The role of bio-inspired hierarchical structures in wetting. *Bioinspir. Biomim.* **10**, 026009 (2015).
44. Hasan, J., Webb, H. K., Truong, V. K., Pogodin, S., Baulin, V. A., Watson, G. S., Watson, J. A., Crawford, R. J. & Ivanova, E. P. Selective bactericidal activity of nanopatterned superhydrophobic cicada *Psaltoda claripennis* wing surfaces. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **97**, 9257–62 (2013).
45. Ivanova, E. P., Hasan, J., Webb, H. K., Gervinskis, G., Juodkasis, S., Truong, V. K., Wu, A. H. F., Lamb, R. N., Baulin, V. A., Watson, G. S., Watson, J. A., Mainwaring, D. E. & Crawford, R. J. Bactericidal activity of black silicon. *Nat. Commun.* **4**, 2838 (2013).
46. Diu, T., Faruqui, N., Sjöström, T., Lamarre, B., Jenkinson, H. F., Su, B. & Ryadnov, M. G. Cicada-inspired cell-instructive nanopatterned arrays. *Sci. Rep.* **4**, 7122 (2014).
47. Pogodin, S., Hasan, J., Baulin, V., Webb, H. K., Truong, V. K., Phong Nguyen, T. H., Boshkovikj, V., Fluke, C. J., Watson, G. S., Watson, J. A., Crawford, R. J. & Ivanova, E. P. Biophysical model of bacterial cell interactions with nanopatterned cicada wing surfaces. *Biophys. J.* **104**, 835–40 (2013).
48. Wang, X., Bhadra, C. M., Yen Dang, T. H., Buividas, R., Wang, J., Crawford, R. J., Ivanova, E. P. & Juodkasis, S. A. bactericidal microfluidic device constructed using nano-textured black silicon. *RSC Adv.* **6**, 26300–26306 (2016).
49. Sengstock, C., Lopian, M., Motemani, Y., Borgmann, A., Khare, C., Buenconsejo, P. J. S., Schildhauer, T., Ludwig, A. & Köller, M. Structure-related antibacterial activity of a titanium nanostructured surface fabricated by glancing angle sputter deposition. *Nanotechnology* **25**, 195101 (2014).
50. Díaz, C., Salvarezza, R. C., Fernández Lorenzo de Mele, M. a & Schilardi, P. L. Organization of *Pseudomonas fluorescens* on chemically different nano/microstructured surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2530–9 (2010).
51. Gu, H., Chen, A., Song, X., Brasch, M. E., Henderson, J. H. & Ren, D. How *Escherichia coli* lands and forms cell clusters on a surface: a new role of surface topography. *Sci. Rep.* **6**, 29516 (2016).
52. Scardino, A. J., Zhang, H., Cookson, D. J., Lamb, R. N. & de Nys, R. The role of nano-roughness in antifouling. *Biofouling* **25**, 757–67 (2009).

53. Ferrari, M., Benedetti, A., Santini, E., Ravera, F., Liggieri, L., Guzman, E. & Cirisano, F. Biofouling control by superhydrophobic surfaces in shallow euphotic seawater. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **480**, 369–375 (2014).
54. Cirisano, F., Benedetti, A., Liggieri, L., Ravera, F., Santini, E. & Ferrari, M. Amphiphobic coatings for antifouling in marine environment. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **505**, 158–164 (2016).
55. Crawford, R. J., Webb, H. K., Truong, V. K., Hasan, J. & Ivanova, E. P. Surface topographical factors influencing bacterial attachment. *Adv. Colloid Interface Sci.* **179-182**, 142–149 (2012).
56. Lüdecke, C., Roth, M., Yu, W., Horn, U., Bossert, J. & Jandt, K. D. Nanorough titanium surfaces reduce adhesion of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* via nano adhesion points. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **145**, 617–625 (2016).
57. Scardino, A. J., Guenther, J. & de Nys, R. Attachment point theory revisited: the fouling response to a microtextured matrix. *Biofouling* **24**, 45–53 (2008).
58. Scardino, A. J., Hudleston, D., Peng, Z., Paul, N. A. & de Nys, R. Biomimetic characterisation of key surface parameters for the development of fouling resistant materials. *Biofouling* **25**, 83–93 (2009).
59. Salta, M., Wharton, J. A., Stoodley, P., Dennington, S. P., Goodes, L. R., Werwinski, S., Mart, U., Wood, R. J. K. & Stokes, K. R. Designing biomimetic antifouling surfaces. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **368**, 4729–54 (2010).
60. Greco, G., Lanero, T. S., Torrassa, S., Young, R., Vassalli, M., Cavaliere, A., Rolandi, R., Faimali, M. & Davenport, J. Microtopography of the eye surface of the crab *Carcinus maenas* : an atomic force microscope study suggesting a possible antifouling potential. *R. Soc. Interface* **10**, (2013).
61. Neill, P. O., Barrett, A., Sullivan, T., Regan, F. & Brabazon, D. Rapid prototyped biomimetic antifouling surfaces for marine applications. **3**, 527–532 (2016).
62. Sullivan, T., McGuinness, K., O'Connor, N. E. & Regan, F. Characterization and anti-settlement aspects of surface micro-structures from *Cancer pagurus*. *Bioinspir. Biomim.* **9**, 046003 (2014).
63. Ma, J., Sun, Y., Gleichauf, K., Lou, J. & Li, Q. Nanostructure on taro leaves resists fouling by colloids and bacteria under submerged conditions. *Langmuir* **27**, 10035–40 (2011).
64. Chapman, J., Hellio, C., Sullivan, T., Brown, R., Russell, S., Kitteringham, E., Le Nor, L., Regan, F. Bioinspired synthetic macroalgae: Examples from nature for antifouling applications. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **86**, 6–13 (2014).
65. Schumacher, J. F., Aldred, N., Callow, M. E., Finlay, J. A., Callow, J. A., Clare, A. S. & Brennan, A. B. Species-specific engineered antifouling topographies: correlations

- between the settlement of algal zoospores and barnacle cyprids. *Biofouling* **23**, 307–17 (2007).
66. Myan, F. W. Y., Walker, J. & Paramor, O. The interaction of marine fouling organisms with topography of varied scale and geometry: a review. *Biointerphases* **8**, 30 (2013).
 67. Vasudevan, R., Kennedy, A. J., Merritt, M., Crocker, F. H. & Baney, R. H. Microscale patterned surfaces reduce bacterial fouling-microscopic and theoretical analysis. *Colloids Surfaces B Biointerphases* **117**, 225–232 (2014).
 68. Chung, K., Schumacher, J. F., Sampson, E. M., Burne, R. A., Antonelli, P. J. & Brennan, A. B. Impact of engineered surface microtopography on biofilm formation of *Staphylococcus aureus*. *Biointerphases* **2**, 89–94 (2007).
 69. Chen, Z., Zhao, W., Mo, M., Zhou, C., Liu, G., Zeng, Z., Wu, X. & Xue, Q. Architecture of modified silica resin coatings with various micro/nano patterns for fouling resistance: microstructure and antifouling performance. *RSC Adv.* **5**, 97862–97873 (2015).
 70. Ferrari, M. & Benedetti, A. Superhydrophobic surfaces for applications in seawater. *Adv. Colloid Interface Sci.* **222**, 291–304 (2015).
 71. Efimenko, K., Finlay, J., Callow, M. E., Callow, J. a & Genzer, J. Development and testing of hierarchically wrinkled coatings for marine antifouling. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 1031–40 (2009).
 72. Efimenko, K., Finlay, J., Callow, M. E., Callow, J. a & Genzer, J. Development and testing of hierarchically wrinkled coatings for marine antifouling. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 1031–40 (2009).
 73. Dou, X. Q., Zhang, D., Feng, C. & Jiang, L. Bioinspired Hierarchical Surface Structures with Tunable Wettability for Regulating Bacteria Adhesion. *ACS Nano* **9**, 10664–10672 (2015).
 74. Kourouklis, A. P., Kaylan, K. B. & Underhill, G. H. Substrate stiffness and matrix composition coordinately control the differentiation of liver progenitor cells. *Biomaterials* **99**, 82–94 (2016).
 75. Mao, A. S., Shin, J.-W. & Mooney, D. J. Effects of substrate stiffness and cell-cell contact on mesenchymal stem cell differentiation. *Biomaterials* **98**, 184–191 (2016).
 76. Khaldi, A., Maziz, A., Plesse, C., Soyer, C., Vidal, F. & Cattan, E. Synergetic PEDOT degradation during a reactive ion etching process. *Sensors Actuators B Chem.* **229**, 635–645 (2016).
 77. Wang, B., Qin, P., Zhao, H., Xia, T., Wang, J., Liu, L., Zhu, L., Xu, J., Huang, C., Shi, Y. & Du, Y. Substrate stiffness orchestrates epithelial cellular heterogeneity with controlled proliferative pattern via E-cadherin/ β -catenin mechanotransduction. *Acta Biomater.* **41**, 169–180 (2016).

78. Best, J. P., Javed, S., Richardson, J. J., Cho, K. L., Kamphuis, M. M. J. & Caruso, F. Stiffness-mediated adhesion of cervical cancer cells to soft hydrogel films. *Soft Matter* **9**, 4580 (2013).
79. Muthukumar, T. , Aravinthan, A., Lakshmi, K., Venkatesan, R., Vedaprakash, L. & Doble, M. Fouling and stability of polymers and composites in marine environment. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **65**, 276–284 (2011).
80. Pinori, E., Elwing, H. & Berglin, M. The impact of coating hardness on the anti-barnacle efficacy of an embedded antifouling biocide. *Biofouling* **29**, 763–73 (2013).
81. Guégan, C., Garderes, J., Le Pennec, G., Gaillard, F., Fay, F., Linossier, I., Herry, J. M., Bellon Fontaine, M. N. & Réhel, K. Vallée Alteration of bacterial adhesion induced by the substrate stiffness. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **114**, 193–200 (2014).
82. Lichter, J. A., Thompson, M. T., Delgadillo, M., Nishikawa, T., Rubner, M. F. & Van Vliet, K. J. Substrata mechanical stiffness can regulate adhesion of viable bacteria. *Biomacromolecules* **9**, 1571–1578 (2008).
83. Song, F. & Ren, D. Stiffness of cross-linked poly(dimethylsiloxane) affects bacterial adhesion and antibiotic susceptibility of attached cells. *Langmuir* **30**, 10354–10362 (2014).
84. Saha, N., Monge, C., Dulong, V., Picart, C. & Glinel, K. Influence of Polyelectrolyte Film Stiffness on Bacterial Growth. *Biomacromolecules* **14**, 520–528 (2013).
85. Chaudhury, M. K., Finlay, J. A., Chung, J. Y., Callow, M. E. & Callow, J. A. The influence of elastic modulus and thickness on the release of the soft-fouling green alga *Ulva linza* (syn. *Enteromorpha linza*) from poly(dimethylsiloxane) (PDMS) model networks. *Biofouling* **21**, 41–8 (2005).
86. Kohl, J. G. & Singer, I. L. Pull-off behavior of epoxy bonded to silicone duplex coatings. *Prog. Org. Coatings* **36**, 15–20 (1999).
87. Brady, R. F. A fracture mechanical analysis of fouling release from nontoxic antifouling coatings. *Prog. Org. Coatings* **43**, 188–192 (2001).
88. Kendall, K. The adhesion and surface energy of elastic solids. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **4**, 1186 (1971).
89. Xie, L., Hong, F., He, C., Liu, J. & Wu, C. Fouling-release Property of Water-filled Porous Elastomers. *Chinese J. Chem. Phys.* **25**, 330–334 (2012).
90. Sathya, S., Murthy, P. S., Das, A., Gomathi Sankar, G., Venkatnarayanan, S., Pandian, R., Sathyaseelan, V.S., Pandiyan, V., Doble, M. & Venugopalan, V.P. Marine antifouling property of PMMA nanocomposite films: Results of laboratory and field assessment. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **114**, 57–66 (2016).

91. Jiang, S., Sreethawong, T., Lee, S. S. C., Low, M. B. J., Win, K. Y., Brzozowska, A. M., Teo, S. L-M., Vancso, G. J., Jańczewski, D. & Han, M-Y. Fabrication of Copper Nanowire Films and their Incorporation into Polymer Matrices for Antibacterial and Marine Antifouling Applications. *Adv. Mater. Interfaces* **2**, 14000483 (2015).
92. Selim, M. S., El-Safty, S. A., El-Sockary, M. A., Hashem, A., Abo, O. M., El-Saeed, A. M. & Fathallah, N. A. Smart photo-induced silicone / TiO₂ nanocomposites with dominant [110] exposed surfaces for self-cleaning foul-release coatings of ship hulls. *Mater. Des.* **101**, 218–225 (2016).
93. Upadhyayula, V. K. K. & Gadhamshetty, V. Appreciating the role of carbon nanotube composites in preventing biofouling and promoting biofilms on material surfaces in environmental engineering: A review. *Biotechnol. Adv.* **28**, 802–816 (2010).
94. Sun, Y. & Zhang, Z. New anti-biofouling carbon nanotubes-filled polydimethylsiloxane composites against colonization by pioneer eukaryotic microbes. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **110**, 147–154 (2016).
95. Muñoz-Bonilla, A. & Fernández-Garcia, M. Polymeric materials with antimicrobial activity. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 281–339 (2012).
96. Qian, P.-Y., Li, Z., Xu, Y., Li, Y. & Fusetani, N. Mini-review: marine natural products and their synthetic analogs as antifouling compounds: 2009-2014. *Biofouling* **31**, 101–22 (2015).
97. Damodaran, V. B. & Murthy, N. S. Bio-inspired strategies for designing antifouling biomaterials. *Biomater. Res.* **20**, 1–11 (2016).
98. Mohammed, J. S. Micro- and nanotechnologies in plankton research. *Prog. Oceanogr.* **134**, 451–473 (2015).
99. Ciriminna, R., Bright, F. V. & Pagliaro, M. Ecofriendly Antifouling Marine Coatings. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **3**, 559–565 (2015).
100. Song, J., Ye, Q., Lee, W. T., Wang, X., He, T., Shah, K. W. & Xu, J. Perfluoropolyether/poly(ethylene glycol) triblock copolymers with controllable self-assembly behaviour for highly efficient anti-bacterial materials. *RSC Adv.* **5**, 64170–64179 (2015).
101. Wang, Y., Finlay, J. A., Betts, D. E., Merkel, T. J., Luft, J. C., Callow, M. E., Callow, J. A., DeSimone, J. M. Amphiphilic co-networks with moisture-induced surface segregation for high-performance nonfouling coatings. *Langmuir* **27**, 10365–9 (2011).
102. Sundaram, H. S., Cho, Y., Dimitriou, M. D., Finlay, J. A., Cone, G., Williams, S., Handlin, D., Gatto, J., Callow, M. E., Callow, J. A., Kramer, E. J. & Ober, C. K. Fluorinated amphiphilic polymers and their blends for fouling-release applications: the benefits of a triblock copolymer surface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3366–74 (2011).

103. Cho, Y., Sundaram, H. S., Weinman, C. J., Paik, M. Y., Dimitriou, M. D., Finlay, J. A., Callow, M. E., Callow, J. A., Kramer, E. J. & Ober, C. K. Triblock Copolymers with Grafted Fluorine-Free, Amphiphilic, Non-Ionic Side Chains for Antifouling and Fouling-Release Applications. *Macromolecules* **44**, 4783–4792 (2011).
104. Zhang, R., Li, Y., Su, Y., Zhao, X., Liu, Y., Fan, X., Ma, T. & Jiang, Z. Engineering amphiphilic nanofiltration membrane surfaces with a multi-defense mechanism for improved antifouling performances. *J. Mater. Chem. A* **4**, 7892–7902 (2016).
105. Amadei, C. a, Yang, R., Chiesa, M., Gleason, K. K. & Santos, S. Revealing amphiphilic nanodomains of anti-biofouling polymer coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 4705–12 (2014).
106. Krishnan, S., Wang, N., Ober, C. K., Finlay, J. A., Callow, M. E., Callow, J. A., Hexemer, A., Sohn, K. E., Kramer, E. J., Fischer, D. A. Comparison of the Fouling Release Properties of Hydrophobic Fluorinated and Hydrophilic PEGylated Block Copolymer Surfaces : Attachment Strength of the Diatom *Navicula* and the Green Alga *Ulva*. *Biomacromolecules* **7**, 1449–1462 (2006).
107. Arnott, J., Wu, A. H. F., Vucko, M. J. & Lamb, R. N. Marine antifouling from thin air. *Biofouling* **30**, 1045–54 (2014).
108. Dufour, R. Conception et caractérisation de surfaces flexibles superomniphobes : Phénomène d’hystérésis et dépôt contrôlé de nano-volumes. (Université de Lille, 2012).
109. Yang, C., Yang, C. & Sung, C.-K. Enhancing Air Retention by Biomimicking *Salvinia molesta* Structures. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 1–6 (2013).
110. Barthlott, W., Schimmel, T., Wiersch, S., Koch, K., Brede, M., Barczewski, M., Walheim, S., Weis, A., Kaltenmaier, A., Leder, A., Bohn, H. F. The salvinia paradox: superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water. *Adv. Mater.* **22**, 2325–8 (2010).
111. Epstein, A. K., Wong, T.-S., Belisle, R. a, Boggs, E. M. & Aizenberg, J. Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance. *PNAS* **109**, 13182–7 (2012).
112. Wang, P., Zhang, D. & Lu, Z. Slippery liquid-infused porous surface bio-inspired by pitcher plant for marine anti-biofouling application. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **136**, 240–247 (2015).
113. Howell, C., Vu, T. L., Lin, J. J., Kolle, S., Juthani, N., Watson, E., Weaver, J. C., Alvarenga, J. & Aizenberg, J. Self-Replenishing Vascularized Fouling-Release Surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13299–13307 (2014).
114. Saranadhi, D., Chen, D., Kleingartner, J. A., Srinivasan, S., Cohen, R. E., McKinley, G. H. Sustained drag reduction in a turbulent flow using a low-temperature Leidenfrost surface. *Sci. Adv.* **2**, (2016).

115. Lee, C. & Kim, C.-J. Underwater Restoration and Retention of Gases on Superhydrophobic Surfaces for Drag Reduction. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 014502 (2011).
116. Vucko, M. J., Poole, A. J., Carl, C., Sexton, B. A., Glenn, F. L., Whalan, S. & de Nys, R. Using textured PDMS to prevent settlement and enhance release of marine fouling organisms. *Biofouling* **30**, 1–16 (2013).
117. Mendes, P. M. Stimuli-responsive surfaces for bio-applications. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2512–29 (2008).
118. Banerjee, I., Pangule, R. C. & Kane, R. S. Antifouling Coatings : Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins , Bacteria , and Marine Organisms. *Adv. Mater.* **23**, 690–718 (2011).
119. Ista, L. K. & López, G. P. Lower critical solubility temperature materials as biofouling release agents. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **20**, 121–125 (1998).
120. Ista, L. K., Yu, Q., Parthasarathy, A., Schanze, K. S. & López, G. P. Reusable nanoengineered surfaces for bacterial recruitment and decontamination. *Biointerphases* **11**, 019003 (2016).
121. Yu, Q., Ista, L. K. & López, G. P. Nanopatterned antimicrobial enzymatic surfaces combining biocidal and fouling release properties. *Nanoscale* **6**, 4750–7 (2014).
122. Yu, Q., Cho, J., Shivapooja, P., Ista, L. K. & Lo, G. P. Nanopatterned Smart Polymer Surfaces for Controlled Attachment , Killing , and Release of Bacteria. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 9295–9304 (2013).
123. Yu, Q., Wu, Z. & Chen, H. Dual-function antibacterial surfaces for biomedical applications. *Acta Biomater.* **16**, 1–13 (2015).
124. Mi, L., Bernards, M. T., Cheng, G., Yu, Q. & Jiang, S. pH responsive properties of non-fouling mixed-charge polymer brushes based on quaternary amine and carboxylic acid monomers. *Biomaterials* **31**, 2919–2925 (2010).
125. Huang, C. J., Chen, Y. S. & Chang, Y. Counterion-activated nanoactuator: Reversibly switchable killing/releasing bacteria on polycation brushes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 2415–2423 (2015).
126. Shivapooja, P. *et al.* Dynamic surface deformation of silicone elastomers for management of marine biofouling: laboratory and field studies using pneumatic actuation. *Biofouling* **31**, 265–74 (2015).
127. García, S. J., Fischer, H. R. & Van Der Zwaag, S. A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings. *Prog. Org. Coatings* **72**, 211–221 (2011).
128. Kuroki, H., Tokarev, I., Nykypanchuk, D., Zhulina, E. & Minko, S. Stimuli-responsive materials with self-healing antifouling surface via 3D polymer grafting. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 4593–4600 (2013).

129. Chen, K., Zhou, S. & Wu, L. Self-repairing nonfouling polyurethane coatings via 3D-grafting of PEG-b-PHEMA-b-PMPC copolymer. *RSC Adv.* **5**, 104907–104914 (2015).
130. De Lannoy, C.-F., Jassby, D., Gloe, K., Gordon, A. D. & Wiesner, M. R. Aquatic biofouling prevention by electrically charged nanocomposite polymer thin film membranes. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 2760–8 (2013).
131. Schaule, G., Rumpf, A., Weidlich, C., Mangold, K. & Flemming, H. Effects of electric polarization of indium tin oxide (ITO) and polypyrrole on biofilm formation. *Water Sci. Technol.* **58**, 2165–2172 (2008).
132. Hong, S. H., Jeong, J., Shim, S., Kang, H., Kwon, S., Ahn, K. H. & Yoon, J. Effect of electric currents on bacterial detachment and inactivation. *Biotechnol. Bioeng.* **100**, 379–86 (2008).
133. Dargahi, M., Hosseinidoust, Z., Tufenkji, N. & Omanovic, S. Investigating electrochemical removal of bacterial biofilms from stainless steel substrates. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **117**, 152–157 (2014).
134. Persson, K. M., Karlsson, R., Svennersten, K., Löffler, S., Jäger, E. W. H., Richter-Dahlfors, A., Konradsson, P. & Berggren, M. Electronic control of cell detachment using a self-doped conducting polymer. *Adv. Mater.* **23**, 4403–8 (2011).
135. Chuo, T., Wei, T., Chang, Y. & Liu, Y. Electrically Driven Biofouling Release of a Poly(tetrafluoroethylene) Membrane Modified with an Electrically Induced Reversibly Cross-Linked Polymer. *Appl. Mater. Interfaces* **5**, 9918–9925 (2013).
136. Thaning, E. M., Asplund, M. L. M., Nyberg, T. a, Inganäs, O. W. & von Holst, H. Stability of poly(3,4-ethylene dioxythiophene) materials intended for implants. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* **93**, 407–15 (2010).
137. Lang, U., Müller, E., Naujoks, N. & Dual, J. Microscopical Investigations of PEDOT:PSS Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1215–1220 (2009).
138. De Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F. & Quéré, D. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. (2002).
139. Li, Y., Gao, Y. H., Li, X. S., Yang, J. Y. & Que, G. H. Influence of surface free energy on the adhesion of marine benthic diatom *Nitzschia closterium* MMDL533. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **75**, 550–556 (2010).
140. Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. London* **95**, 65–87 (1805).
141. Eral, H. B., 't Mannetje, D. J. C. M. & Oh, J. M. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid Polym. Sci.* **291**, 247–260 (2012).
142. Grundke, K., Pöschel, K., Synytska, A., Frenzel, R., Drechsler, A., Nitschke, M., Cordeiro, A.L., Uhlmann, P. & Welzel, P.B. Experimental studies of contact angle

- hysteresis phenomena on polymer surfaces — Toward the understanding and control of wettability for different applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **222**, 350–376 (2015).
143. Schwartz, L. W. & Garoff, S. Contact Angle hysteresis on heterogeneous surfaces. *Langmuir* **1**, 219–230 (1985).
 144. Stout, K., Sullivan, P., Dong, W., Mainsah, E., Luo, N., Mathia, T. & Zahouani, H. *The development of methods for the characterisation of roughness in three dimensions*. (Commission of the European Communities, 1993).
 145. Charmet, J.-C. *Mécanique du solide et des matériaux Elasticité-Plasticité-Rupture*. (ESPCI). doi:<http://www.pmmh.espci.fr/fr/Enseignement>
 146. Elkin, B. S., Azeloglu, E. U., Costa, K. D. & Morrison, B. Mechanical heterogeneity of the rat hippocampus measured by atomic force microscope indentation. *J. Neurotrauma* **24**, 812–822 (2007).
 147. Discher, D. E., Janmey, P. & Wang, Y. L. Tissue cells feel and respond to the stiffness of their substrate. *Science* **310**, 1139–1143 (2005).
 148. Olagnon, C. *Mécaniques des solides déformables*. (INSA de Lyon, 2009).
 149. Yango, A., Scha, J., Rianna, C., Doschke, H. & Radmacher, M. Measuring the viscoelastic creep of soft samples by step response AFM. *Soft Matter* **12**, 8297–8306 (2016).
 150. Cartagena, A. & Raman, A. Local viscoelastic properties of live cells investigated using dynamic and quasi-static atomic force microscopy methods. *Biophys. J.* **106**, 1033–1043 (2014).
 151. Butt, H.-J., Cappella, B. & Kappl, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surf. Sci. Rep.* **59**, 1–152 (2005).
 152. Lin, D. C., Dimitriadis, E. K. & Horkay, F. Robust strategies for automated AFM force curve analysis-II: adhesion-influenced indentation of soft, elastic materials. *J. Biomech. Eng.* **129**, 904–912 (2007).
 153. JPK Instruments. *Determining the elastic modulus of biological samples using atomic force microscopy*. JPK Instruments Application Note (2008).
 154. Gates, R. S. & Pratt, J. R. Accurate and precise calibration of AFM cantilever spring constants using laser Doppler vibrometry. *Nanotechnology* **23**, 375702–375714 (2012).
 155. Baucke, F. G. K. *et al. Handbook of Reference Electrodes*. (Springer Berlin Heidelberg New York Dordrecht London, 2013). doi:10.1007/978-3-642-36188-3
 156. Nagata, T., Oh, S., Chikyow, T. & Wakayama, Y. Effect of UV – ozone treatment on electrical properties of PEDOT : PSS film. *Org. Electron.* **12**, 279–284 (2011).

157. Gangopadhyay, R., Das, B. & Molla, M. R. How does PEDOT combine with PSS? Insights from structural studies. *RSC Adv.* **4**, 43912–43920 (2014).
158. Palumbiny, C. M., Heller, C., Scha, C. J., Ko, V., Santoro, G., Roth, S. V. & Mu, P. Molecular Reorientation and Structural Changes in Cosolvent- Treated Highly Conductive PEDOT : PSS Electrodes for Flexible Indium Tin Oxide-Free Organic Electronics. *J. Phys. Chem. C* **118**, 13598–13606 (2014).
159. Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U. & Reuter, K. *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. (Taylor and Francis Group, LLC, 2010). doi:10.1201/b10318-10
160. Rivnay, J., Inal, S., Collins, B. A., Sessolo, M., Stavrinidou, E., Strakosas, X., Tassone, C., Delongchamp, D. M. & Malliaras, G. G. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nat. Commun.* **7**, 11287 (2016).
161. Nardes, A. M., Kemerink, M., Janssen, R. A. J., Bastiaansen, J. A. M., Kikken, N. M. M., Langeveld, B. M. W., van Breemen, A. J. J. M. & de Kok, M. M. Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films. *Adv. Mater.* **19**, 1196–1200 (2007).
162. Lang, U., Naujoks, N. & Dual, J. Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films. *Synth. Met.* **159**, 473–479 (2009).
163. Zhang, S., Kumar, P., Nouas, A. S., Fontaine, L., Tang, H. & Cicoira, F. Solvent-induced changes in PEDOT:PSS films for organic electrochemical transistors. *APL Mater.* **3**, 014911 (2015).
164. Maskos, U. & Southern, E. M. Oligonucleotide hybridizations on glass supports: a novel linker for oligonucleotide synthesis and hybridization properties of oligonucleotides synthesised in situ. *Nucleic Acids Res.* **20**, 1679–1684 (1992).
165. Stavrinidou, E., Leleux, P., Rajaona, H., Khodagholy, D., Rivnay, J., Lindau, M., Sanaur, S. & Malliaras, G. G. Direct measurement of ion mobility in a conducting polymer. *Adv. Mater.* **25**, 4488–93 (2013).
166. Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C-W., Yang, Y., Li, G. & Shinar, J. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer.* **45**, 8443–8450 (2004).
167. Na, S.-I., Wang, G., Kim, S-S., Kim, T-W., Oh, S-H., Yu, B-K., Lee, T. & Kim, D-Y. Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent-modified PEDOT:PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* **19**, 9045 (2009).
168. Crispin, X., Marciniak, S., Osikowicz, W., Zotti, G., van der Gon, A. W. D., Louwet, F., Fahlman, M., Groenendaal, L., De Schryver, F. & Salaneck, W. R. Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxothiophene)-poly(styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **41**, 2561–2583 (2003).

169. Huang, J., Miller, P. F., Wilson, J. S., De Mello, A. J., De Mello, J. C. & Bradley, D. C. Investigation of the effects of doping and post-deposition treatments on the conductivity, morphology, and work function of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) films. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 290–296 (2005).
170. Read, M. L., Morgan, P. B. & Maldonado-Codina, C. Measurement errors related to contact angle analysis of hydrogel and silicone hydrogel contact lenses. *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* **91**, 662–668 (2009).
171. Hermitte, L., Thomas, F., Bougaran, R. & Martelet, C. Contribution of the comonomers to the bulk and surface properties of methacrylate copolymers. *J. Colloid Interface Sci.* **272**, 82–9 (2004).
172. Maldonado-Codina, C. & Morgan, P. B. In vitro water wettability of silicone hydrogel contact lenses determined using the sessile drop and captive bubble techniques. *J. Biomed. Mater. Res. A* **83**, 496–502 (2007).
173. Bozukova, D., Pagnouille, C., Ruth, N., Jérôme, R. & Jérôme, C. Imparting Antifouling Properties of Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels by Grafting Poly (oligoethylene glycol methyl ether acrylate). *Langmuir* **24**, 6649–6658 (2008).
174. Bouafsoun, A., Ponsonnet, L., Kerkeni, A., Jaffrézic, N. & Othmane, A. Comparative wettability study of polystyrene functionalized with different proteins. *Mater. Sci. Eng. C* **27**, 709–715 (2007).
175. Ruiz-Cabello, F. J. M., Rodríguez-Valverde, M. a. & Cabrerizo-Vilchez, M. a. Contact Angle Hysteresis on Polymer Surfaces: An Experimental Study. *J. Adhes. Sci. Technol.* **25**, 2039–2049 (2012).
176. Zhang, W., Wahlgren, M. & Sivik, B. Membrane Characterization by the Contact Angle Technique. II. Characterization of UF-Membranes and Comparison between the Captive Bubble and Sessile Drop as Methods to obtain Water Contact Angles. *Desalination* **72**, 263–273 (1989).
177. Holly, J. & Refojo, J. F. Wettability of Hydrogels Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate). *J. Biomed. Mater. Res.* **9**, 315–326 (1975).
178. Chen, Y. L., Helm, C. a & Israelachvili, J. N. Molecular Mechanisms Associated with Adhesion and Contact Angle Hysteresis of Monolayer Surfaces. *J. Physcial Chem.* **95**, 10736–10747 (1991).
179. Lee, S. H., Sohn, J. S., Kulkarni, S. B., Patil, U. M., Jun, S. C. & Kim, J. H. Modified physico–chemical properties and supercapacitive performance via DMSO inducement to PEDOT:PSS active layer. *Org. Electron.* **15**, 3423–3430 (2014).
180. Kim, G.-H., Shao, L., Zhang, K. & Pipe, K. P. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nat. Mater.* **12**, 719–723 (2013).

181. Teng, C., Lu, X., Ren, G., Zhu, Y., Wan, M. & Jiang, L. Underwater Self-Cleaning PEDOT-PSS Hydrogel Mesh for Effective Separation of Corrosive and Hot Oil/Water Mixtures. *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 1400099 (2014).
182. Wagner, M., Lisak, G., Ivaska, A. & Bobacka, J. Durable PEDOT:PSS films obtained from modified water-based inks for electrochemical sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **181**, 694–701 (2013).
183. Khodagholy, D., Doublet, T., Quilichini, P., Gurfinkel, M., Leleux, P., Ghestem, A., Ismailova, E., Hervé, T., Sanaur, S., Bernard, C. & Malliaras, G. G. In vivo recordings of brain activity using organic transistors. *Nat. Commun.* **4**, 1575 (2013).
184. Mandal, H. S., Knaack, G. L., Charkhkar, H., McHail, D. G., Kastee, J. S., Dumas, T. C., Peixoto, N., Rubinson, J. F. & Pancrazio, J. J. Improving the performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for brain-machine interface applications. *Acta Biomater.* **10**, 2446–54 (2014).
185. Bukowsky, C., Torres, J. M. & Vogt, B. D. Slip-stick wetting and large contact angle hysteresis on wrinkled surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **354**, 825–831 (2011).
186. Varagnolo, S., Ferraro, D., Fantinel, P., Pierno, M., Mistura, G., Amati, G., Biferale, L. & Sbragaglia, M. Stick-slip sliding of water drops on chemically heterogeneous surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 1–5 (2013).
187. Zuo, B., Zheng, F. F., Zhao, Y. R., Chen, T., Yan, Z.H., Ni, H. & Wang, X. Stick – Slip Phenomenon in Measurements of Dynamic Contact Angles and Surface Viscoelasticity of Poly (styrene- b -isoprene- b - styrene) Triblock Copolymers. *Langmuir* **28**, 4383–4292 (2012).
188. Andrade, J. D. *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*. (Springer US, 1985).
189. Leng, C., Gibney, K. a., Liu, Y., Tew, G. N. & Chen, Z. In Situ Probing the Surface Restructuring of Antibiofouling Amphiphilic Polybetaines in Water. *ACS Macro Lett.* **2**, 1011–1015 (2013).
190. Patrickios, C. S. & Georgiou, T. K. Covalent Amphiphilic Polymer networks. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8**, 76–85 (2003).
191. Charrier, D. S. H., Janssen, R. a. J. & Kemerink, M. Large Electrically Induced Height and Volume Changes in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrenesulfonate) Thin Films. *Chem. Mater.* **22**, 3670–3677 (2010).
192. Zhou, J. , Anjum, D. H., Chen, L., Xu, X., Ventura, I. A., Jiang, L. & Lubineau, G. The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: insights from morphological, mechanical and electrical analyses. *J. Mater. Chem. C* **2**, 9903–9910 (2014).

193. Koetting, M. C., Peters, J. T., Steichen, S. D. & Peppas, N. a. Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **93**, 1–49 (2015).
194. Buenger, D., Topuz, F. & Groll, J. Hydrogels in sensing applications. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 1678–1719 (2012).
195. Nečas, D. & Klapetek, P. Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis. *Cent. Eur. J. Phys.* **10**, 181–188 (2012).
196. Jo, C., Naguib, H. E. & Kwon, R. H. Fabrication, modeling and optimization of an ionic polymer gel actuator. *Smart Mater. Struct.* **20**, 045006 (2011).
197. Hazer, O., Soykan, C. & Kartal, S. Synthesis and Swelling Behavior Analysis of Poly(acrylamidoxime-co-2-acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid) Hydrogels. *J. Macromol. Sci. Part A* **45**, 45–51 (2008).
198. Hassarati, R. T., Goding, J. A., Baek, S., Patton, A. J., Poole-Warren, L. A. & Green, R. A. Stiffness quantification of conductive polymers for bioelectrodes. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **52**, 666–675 (2014).
199. Costa, K. D. & Yin, F. C. Analysis of indentation: implications for measuring mechanical properties with atomic force microscopy. *J. Biomech. Eng.* **121**, 462–471 (1999).
200. Hassarati, R. T. , Goding, J. A., Baek, S., Patton, A. J., Poole-Warren, L. A. & Green, R. A. Stiffness quantification of conductive polymers for bioelectrodes. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **52**, 666–675 (2014).
201. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. (Cornell University Press, Ithaca, 1959).
202. Peppas, N. A. & Merrill, E. W. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels as swollen elastic networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 1763–1770 (1977).
203. Okay, O. & Durmaz, S. Charge density dependence of elastic modulus of strong polyelectrolyte hydrogels. *Polymer*. **43**, 1215–1221 (2002).
204. G. Inzelt. *Monographs in Electrochemistry : Conducting polymers, a new era in electrochemistry*. (Springer Berlin Heidelberg Dordrecht London New York, 2012).
205. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. & Reynolds, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays* **27**, 2–18 (2006).
206. Duluard, S., Ouvrard, B., Campet, G., Posset, U., Schottner, G. & Wu, D. Comparison of PEDOT Films Obtained via Three Different Routes through Spectroelectrochemistry and the Differential Cyclic Voltabsorptometry Method (DCVA). *J. Phys. Chem. B* **114**, 7445–7451 (2010).

207. Querner, C. Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architectures S-conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI. (Université de Grenoble I, 2005).
208. Otero, T. F. Biomimetic Conducting Polymers: Synthesis, Materials, Properties, Functions, and Devices. *Polym. Rev.* **53**, 311–351 (2013).
209. Teh, K. S., Takahashi, Y., Yao, Z. & Lu, Y. W. Influence of redox-induced restructuring of polypyrrole on its surface morphology and wettability. *Sensors Actuators, A Phys.* **155**, 113–119 (2009).
210. Liu, M., Liu, X., Ding, C., Wei, Z., Zhu, Y. & Jiang, L. Reversible underwater switching between superoleophobicity and superoleophilicity on conducting polymer nanotube arrays. *Soft Matter* **7**, 4163 (2011).
211. Liu, M., Nie, F.-Q., Wei, Z., Song, Y. & Jiang, L. In situ electrochemical switching of wetting state of oil droplet on conducting polymer films. *Langmuir* **26**, 3993–7 (2010).
212. Wang, J. *Analytical Electrochemistry, Second Edition*. (Wiley-VCH, 2000).
213. Bockris, J. O., Reddy, A. K. N. & Gamboa-Aldeco, M. *Modern Electrochemistry 2A - Fundamentals of Electrode Processes - Second Edition*. (Kluwer Academic, 2006). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
214. Snook, G. a., Kao, P. & Best, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources* **196**, 1–12 (2011).
215. Barsoukov, E. & MacDonald, J. R. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications*. (Wiley-Interscience, 2005).
216. Ulgut, B., Grose, J. E., Kiya, Y., Ralph, D. C. & Abruña, H. D. A new interpretation of electrochemical impedance spectroscopy to measure accurate doping levels for conducting polymers: Separating Faradaic and capacitive currents. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1304–1308 (2009).
217. Park, H.-S., Ko, S.-J., Park, J.-S., Kim, J. Y. & Song, H.-K. Redox-active charge carriers of conducting polymers as a tuner of conductivity and its potential window. *Sci. Rep.* **3**, 2454 (2013).
218. Tao, Y., Xie, X., Lv, W., Tang, D.-M., Kong, D., Huang, Z., Nishihara, H., Ishii, T., Li, B., Golberg, D., Kang, F., Kyotani, T. & Yang, Q.-H. Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors. *Sci. Rep.* **3**, 2975 (2013).
219. Mugele, F. & Baret, J.-C. Electrowetting: from basics to applications. *J. Phys. Condens. Matter* **17**, R705–R774 (2005).
220. Chen, D., Gao, M., Fu, Y., Xu, X. & Hao, Z. A facile approach to manipulation of osteogenic activity of orthopedic implants by in situ electrically controlled wettability. *Electrochim. Acta* **182**, 841–846 (2015).

221. Dos Ramos, L., De Beer, S., Hempenius, M. A. & Vancso, G. J. Redox-Induced Backbiting of Surface-Tethered Alkylsulfonate Amphiphiles: Reversible Switching of Surface Wettability and Adherence. *Langmuir* **31**, 6343–6350 (2015).
222. Bui-Thi-Tuyet, V., Trippé-Allard, G., Ghilane, J. & Randriamahazaka, H. Surface and Electrochemical Properties of Polymer Brush-Based Redox Poly(Ionic Liquid). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 28316–28324 (2016).
223. Robinson, N. D. Electrochemical Control of the Surface Energy of Conjugated Polymers for Guiding Samples in Microfluidic Systems. *IUTAM Symp. Adv. Micro-Nanofluidics* **15**, 113–125 (2009).
224. Tsai, Y. T., Choi, C. H., Gao, N. & Yang, E. H. Tunable wetting mechanism of polypyrrole surfaces and low-voltage droplet manipulation via redox. *Langmuir* **27**, 4249–4256 (2011).
225. Santos, L., Martin, P., Ghilane, J., Lacaze, P. C. & Lacroix, J.-C. Micro/nano-structured polypyrrole surfaces on oxidizable metals as smart electroswitchable coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 10159–64 (2013).
226. Chang, J. H. & Hunter, I. W. A superhydrophobic to superhydrophilic in situ wettability switch of microstructured polypyrrole surfaces. *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 718–723 (2011).
227. Xu, L., Ye, Q., Lu, X. & Lu, Q. Electro-responsively reversible transition of polythiophene films from superhydrophobicity to superhydrophilicity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 14736–14743 (2014).
228. Isaksson, J., Robinson, N. D. & Berggren, M. Electronic modulation of an electrochemically induced wettability gradient to control water movement on a polyaniline surface. *Thin Solid Films* **515**, 2003–2008 (2006).
229. Ding, C., Zhu, Y., Liu, M., Feng, L., Wan, M. & Jiang, L. PANI nanowire film with underwater superoleophobicity and potential-modulated tunable adhesion for no loss oil droplet transport. *Soft Matter* **8**, 9064–9068 (2012).
230. Isaksson, J., Tengstedt, C., Fahlman, M., Robinson, N. D. & Berggren, M. A Solid-state organic electronic wettability switch. *Adv. Mater.* **16**, 316–320 (2004).
231. Robinson, L., Hentzell, A., Robinson, N. D., Isaksson, J. & Berggren, M. Electrochemical wettability switches gate aqueous liquids in microfluidic systems. *Lab Chip* **6**, 1277–8 (2006).
232. Isaksson, J., Robinson, N. & Berggren, M. Wettability Switch. **US8257562**, (2004).
233. Greco, F., Zucca, A., Taccola, S., Mazzolai, B. & Mattoli, V. Patterned Free-Standing Conductive Nano films for Ultraconformable Circuits and Smart Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 9461–9469 (2013).

234. Marzocchi, M., Gualandi, I., Calienni, M., Zironi, I., Scavetta, E., Castellani, G. & Fraboni, B. Physical and Electrochemical Properties of PEDOT:PSS as a Tool for Controlling Cell Growth. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 17993–18003 (2015).
235. Wang, X., Ederth, T. & Ingana, O. In Situ Wilhelmy Balance Surface Energy Determination of Electrochemical Doping - Dedoping. *Langmuir* **22**, 9287–9294 (2006).
236. Chen, L. & Bonaccuso, E. Electrowetting — From statics to dynamics. *Adv. Colloid Interface Sci.* **210**, 2–12 (2014).
237. Bhat, K., Heikenfeld, J., Agarwal, M., Lvov, Y. & Varahramyan, K. Nonwoven electrowetting textiles. *Appl. Phys. Lett.* **91**, (2007).
238. Lifton, V. A. & Simon, S. Preparation and electrowetting transitions on superhydrophobic/hydrophilic bi-layer structures. *J. Porous Mater.* **18**, 535–544 (2011).
239. Xu, L., Wang, J., Song, Y. & E-mail, C. Electrically Tunable Polypyrrole Inverse Opals with Switchable Stopband, Conductivity, and Wettability. *Chem. Mater.* **20**, 3554–3556 (2008).
240. Halldorsson, J. A., Wu, Y., Brown, H. R., Spinks, G. M. & Wallace, G. G. Surfactant-controlled shape change of organic droplets using polypyrrole. *Thin Solid Films* **519**, 6486–6491 (2011).
241. Lippmann, M. G. Relations entre les phénomènes électriques et capillaires. *Ann. Chim. Phys.* **5**, 494 (1875).
242. Mugele, F. Fundamental challenges in electrowetting: from equilibrium shapes to contact angle saturation and drop dynamics. *Soft Matter* **5**, 3377 (2009).
243. Chevalliot, S., Kuiper, S. & Heikenfeld, J. Experimental Validation of the Invariance of Electrowetting Contact Angle Saturation. *J. Adhes. Sci. Technol.* **26**, 1909–1930 (2012).
244. Ali, H. A. A., Mohamed, H. A. & Abdelgawad, M. Repulsion-based model for contact angle saturation in electrowetting. *Biomechanics* **9**, 014115 (2015).
245. Yamamoto, T., Doi, M. & Andelman, D. Contact angle saturation in electrowetting: Injection of ions into the surrounding media. *EPL* **112**, 56001–5600 (2015).
246. Sedev, R. Electrowetting: Electrocapillarity, saturation, and dynamics. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **197**, 307–319 (2011).
247. Liu, J., Wang, M., Chen, S. & Robbins, M. O. Uncovering molecular mechanisms of electrowetting and saturation with simulations. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 1–5 (2012).
248. Lee, C.-P., Fang, B.-Y. & Wei, Z.-H. Influence of electrolytes on contact angles of droplets under electric field. *Analyst* **138**, 2372–7 (2013).

249. Cassie, A. B. D. Contact angles. *Discuss. Faraday Soc.* **3**, 11 (1948).
250. Baxter, S. & Cassie, A. B. D. The water repellency of fabrics and a new water repellency test. *J. Text. Inst.* **36**, T67–90 (1945).
251. Gupta, R., Sheth, D. M., Boone, T. K., Sevilla, A. B. & Fréchette, J. Impact of pinning of the triple contact line on electrowetting performance. *Langmuir* **27**, 14923–14929 (2011).
252. Li, F. & Mugele, F. How to make sticky surfaces slippery: Contact angle hysteresis in electrowetting with alternating voltage. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 1–4 (2008).
253. Arscott, S. Electrowetting at a liquid metal-oxide-semiconductor junction. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 144101 (2013).
254. Guidelli, R. & Schmickler, W. Recent developments in models for the interface between a metal and an aqueous solution. *Electrochim. Acta* **45**, 2317–2338 (2000).
255. Matubayasi, N., Yamamoto, K., Yamaguchi, S., Matsuo, H. & Ideka, N. Thermodynamic Quantities of Surface Formation of Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **209**, 398–402 (1999).
256. Quinn, A., Sedev, R. & Ralston, J. Contact angle saturation in electrowetting. *J. Phys. Chem. B* **109**, 6268–6275 (2005).
257. Moon, H., Cho, S. K., Garrell, R. L. & Kim, C. J. Low voltage electrowetting-on-dielectric. *J. Appl. Phys.* **92**, 4080–4087 (2002).
258. Bormashenko, E., Pogreb, R., Bormashenko, Y., Aharoni, H., Shulzinger, E., Grinev, R., Rozenman, D. & Rozenman, Z. Progress in low voltage reversible electrowetting with lubricated polymer honeycomb substrates. *RSC Adv.* **5**, 32491–32496 (2015).
259. Smela, B. E. & Gadegaard, N. Surprising Volume Change in PPy (DBS): An Atomic Force Microscopy Study. *Adv. Mater.* **11**, 953–957 (1999).
260. Antonio, J. L. S., Lira, L. M., Gon  ales, V. R. & Cordoba De Torresi, S. I. Fully conducting hydro-sponges with electro-swelling properties tuned by synthetic parameters. *Electrochim. Acta* **101**, 216–224 (2013).
261. Wang, X., Berggren, M. & Ingana, O. Dynamic Control of Surface Energy and Topography of Microstructured Conducting Polymer Films. *Langmuir* **24**, 5942–5948 (2008).
262. Longo, G. S., Olvera de la Cruz, M. & Szleifer, I. Controlling swelling/deswelling of stimuli-responsive hydrogel nanofilms in electric fields. *Soft Matter* **12**, 8359–8366 (2016).
263. Yew, Y. K., Ng, T. Y., Li, H. & Lam, K. Y. Analysis of pH and electrically controlled swelling of hydrogel-based micro-sensors/actuators. *Biomed. Microdevices* **9**, 487–499 (2007).

264. Dobretsov, S., Williams, D. N. & Thomason, J. C. *Biofouling Methods*. (Wiley Blackwell, 2014).
265. Camps, M., Briand, J-F., Guentas-Dombrowsky, L., Culioli, G., Bazire, A. & Blache, Y. Antifouling activity of commercial biocides vs. natural and natural-derived products assessed by marine bacteria adhesion bioassay. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1032–1040 (2011).
266. Lee, H. J., Park, T. H., Choi, J. H., Song, E. H., Shin, S. J., Kim, H., Choi, K. C., Park, Y. W. & Ju, B. K. Negative mold transfer patterned conductive polymer electrode for flexible organic light-emitting diodes. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **14**, 416–422 (2013).
267. Xiao, S. Picosecond Laser Direct Patterning of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-Poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) Thin Films. *J. Laser Micro/Nanoengineering* **6**, 249–254 (2011).
268. Naithani, S., Schaubroeck, D., Vercammen, Y., Mandamparambil, R., Yakimets, I., Van Vaecck, L. & Van Steenberge, G. Excimer laser patterning of PEDOT:PSS thin-films on flexible barrier foils: A surface analysis study. *Appl. Surf. Sci.* **280**, 504–511 (2013).
269. Schaefer, M., Holtkamp, J. & Gillner, A. Ablation of PEDOT/PSS with excimer lasers for micro structuring of organic electronic devices. *Synth. Met.* **161**, 1051–1057 (2011).
270. Sessolo, M., Khodagholy, D., Rivnay, J., Maddalena, F., Gleyzes, M., Steidl, E., Buisson, B. & Malliaras, G. G. Easy-to-fabricate conducting polymer microelectrode arrays. *Adv. Mater.* **25**, 2135–9 (2013).
271. Charlot, B., Sassine, G., Garraud, A., Sorli, B., Giani, A. & Combette, P. Micropatterning PEDOT:PSS layers. *Microsyst. Technol.* **19**, 895–903 (2012).
272. Kim, H. N., Kang, D-D., Kim, M. S., Jiao, A., Kim, D-H. & Suh, K-Y. Patterning Methods for Polymers in Cell and Tissue Engineering. *Ann. Biomed. Eng.* **40**, 1339–1355 (2012).
273. Piret, G., Drobecq, H., Coffinier, Y., Melnyk, O. & Boukherroub, R. Matrix-free laser desorption/ionization mass spectrometry on silicon nanowire arrays prepared by chemical etching of crystalline silicon. *Langmuir* **26**, 1354–1361 (2010).
274. Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., De Boor, J. & Gösele, U. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Adv. Mater.* **23**, 285–308 (2011).
275. Liu, S., Wei, L., Hao, L., Fang, N., Chang, M. W., Xu, R., Yang, Y. & Chen, Y. Sharper and faster ‘Nano darts’ kill more bacteria: A study of antibacterial activity of individually dispersed pristine single-walled carbon nanotube. *ACS Nano* **3**, 3891–3902 (2009).
276. Wang, Z., Xu, J., Yao, Y., Zhang, L., Wen, Y., Song, H. & Zhu, D. Facile preparation of highly water-stable and flexible PEDOT:PSS organic/inorganic composite materials

- and their application in electrochemical sensors. *Sensors Actuators B Chem.* **196**, 357–369 (2014).
277. Paolino, P. Bruit thermique et dissipation d'un microlevier. (Université de Lyon, ENS, 2008).
278. Rasband, W. S. *ImageJ*, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>. (2015).

Caractérisation et électro-actionnement du PEDOT:PSS en liquide pour son utilisation comme revêtement antisalissure en milieu marin.

Les surfaces manufacturées par l'homme sont facilement colonisées par des microorganismes, qui limitent leurs performances. Ici, nous caractérisons en milieu aqueux, le polymère électro-actif poly(3,4-éthylènedioxythiophène):polystyrène sulfonate, afin d'évaluer son aptitude à limiter l'encrassement biologique en milieu marin. Premièrement, nous nous intéressons à l'évolution de sa mouillabilité et de ses propriétés mécaniques en fonction de sa composition chimique quand il est vieilli ou stimulé électriquement. Nos mesures d'angle de contact sur 6 mois révèlent que, indépendamment du taux de réticulant couramment utilisé pour stabiliser le polymère, son interface change grandement avec le temps et les conditions de caractérisation ou de stockage (influence de l'humidité et de la température). Puis, via des études de microscopie en champ proche, nous quantifions son taux d'hydratation et son élasticité lorsqu'il est immergé. Semblable aux hydrogels, il peut absorber jusqu'à 10 fois son volume et présente un module d'Young inférieur à 1 MPa. Mais le réticulant impacte sévèrement ces propriétés sans assurer une excellente stabilité de l'interface. Enfin, siège de phénomènes d'électromouillage, le polymère subit des variations de 30° de son angle de contact sans présenter d'actionnement mécanique dans nos conditions de test. Deuxièmement, nous étudions l'adhésion de bactéries marines TC8 (*Pseudoalteromonas lipolytica*) sur le polymère pour évaluer ses propriétés antisalissure en fonction du taux de réticulant. Activable, facilement structurable à l'échelle micrométrique et limitant l'adhésion des bactéries, le PEDOT:PSS est un candidat intéressant pour les revêtements marins.

Characterization and electro-activity of PEDOT:PSS in liquid for marine anti-biofouling coatings.

Manmade surfaces often experience rapid fouling by a wide range of micro-organisms which impact their performances. Here, we characterize in aqueous solution, the electro-active polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate in order to assess its ability to limit biofouling in marine environment. Firstly, we evaluate the evolution of its wettability and mechanical properties as a function of chemical composition when samples are left to age or are stimulated electrically. Our contact angle measurements performed over 6 months reveal that the polymer interface changes drastically with time and conditions in which the polymer is characterized or stored (influence of the relative humidity and the temperature) regardless of the concentration of cross-linker added to stabilize it. Using atomic force microscopy, we quantify the swelling and elastic modulus of the immersed polymer. Like hydrogels, the native polymer is able to absorb 10 times its volume and its Young modulus is smaller than 1MPa. However, the cross-linker addition alters these properties without insuring a good stability of the interface. Applying an electric field as a way to modulate PEDOT:PSS properties is also investigated. We demonstrate a 30° modulation of its contact angle by electrowetting, but no mechanical actuation can be measured under our test conditions. Secondly, we study its anti-biofouling properties as a function of crosslinker concentration. Tests using the marine bacteria TC8 (*Pseudoalteromonas lipolytica*) show that this polymer limits bacterial adhesion. Electro-active, easily micropatterned and anti-adhesive, PEDOT:PSS could be interesting for marine coatings.