

L'importance de la description de tels cas vient du fait qu'ils n'ont pas de caractères génétiques protecteurs, tels ceux observés chez l'élite. Ces sujets sont en rémission. Représentent-ils une exception ? Ce modèle pourrait-il être reproduit à plus grande échelle ?

Nos travaux visent notamment à déterminer chez ces patients les mécanismes responsables du contrôle. Notre hypothèse est que le système immunitaire peut être protégé par un traitement très précoce, limitant l'invasion du tube digestif et son altération, afin de réduire son inflammation, très active en primo-infection. Nous avons aussi organisé, avec l'aide de l'Agence nationale de recherches sur le sida et les hépatites virales (ANRS), un essai thérapeutique qui propose un traitement antirétroviral dès la primo-infection, de façon à montrer que de tels traitements peuvent réduire considérablement les réservoirs et en limiter l'extension. Les résultats seront disponibles fin 2013.

Les obstacles à l'éradication du VIH sont encore nombreux, mais de nouveaux

outils tels que le transcriptome (l'ensemble des ARN issus de la transcription du génome d'un échantillon) et le protéome (l'ensemble des protéines exprimées dans un échantillon) vont permettre de mieux comprendre les mécanismes épigénétiques impliqués dans la régulation de la transcription virale et, peut-être ainsi, de mieux cibler les cellules infectées. Simultanément, l'étude des mécanismes de latence du VIH suggère que de nouvelles classes thérapeutiques, notamment parmi les anticancéreux, méritent d'être explorées, car elles pourraient être des médicaments potentiels.

Les besoins thérapeutiques sont immenses du fait que les traitements actuels doivent être pris à vie. Des traitements d'éradication brefs et définitifs non seulement réduiraient les coûts, mais laisseraient imaginer l'éradication de la pandémie. Les enjeux économiques sont majeurs ; plus que jamais, ils nécessitent l'implication de l'industrie pharmaceutique, de toute la communauté scientifique et des personnes contaminées par le VIH. ■

✓ BIBLIOGRAPHIE

Sh. R. Lewin et Ch. Rouzioux, HIV cure and eradication : How will we get from the laboratory to effective clinical trials ?, *AIDS*, vol. 25, pp. 885-897, 2011.

L. Hocqueloux *et al.*, Long-term immunovirologic control following antiretroviral therapy interruption in patients treated at the time of primary HIV-1 infection, *AIDS*, vol. 24, pp. 1598-1601, 2010.

Le sida, 25 ans après. Les grands défis, *Pour la Science*, n° 377, pp. 38-57, 2008.

Ch. Rouzioux *et al.*, Early levels of HIV-1 DNA in peripheral blood mononuclear cells are predictive of disease progression independently of HIV-1 RNA levels and CD4+ T cell counts, *J. Infect. Dis.*, vol. 192, pp. 46-55, 2005.

J. Ghosn *et al.*, Evidence of genotypic resistance diversity of archived and circulating viral strains in blood and semen of pre-treated HIV-infected men, *AIDS*, vol. 18, pp. 447-457, 2004.

france culture

VOYAGER DANS LE TEMPS

La marche des sciences
Aurélié Luneau
14h/15h - jeudi
En partenariat avec *Pour la Science*

franceculture.fr

Photo : Marc Duvigneau © Philippe Borelli. Courtesy gallery Nones - ADAGP Paris 2011

Les matériaux autocicatrisants

S. White, B. Blaiszik, S. Kramer, S. Olugebefola, J. Moore et N. Sottos

Depuis une dizaine d'années, scientifiques et ingénieurs mettent au point des matériaux capables de se réparer spontanément en cas de dégât. Plusieurs voies existent pour y parvenir : microcapsules, réseaux de capillaires ou chimie adaptée.

Rien n'est éternel. Tous les matériaux fabriqués par l'homme finissent par s'abîmer. Les pièces endommagées doivent être alors remplacées, ce qui est coûteux. Les organismes vivants, eux, ont développé la capacité de se réparer par des mécanismes de cicatrisation et de régénération. Or depuis quelques années, les spécialistes des matériaux élaborent des techniques permettant d'obtenir, comme chez les êtres vivants, des capacités d'autoréparation pour les polymères, les composites et autres matériaux de synthèse.

De tels matériaux autocicatrisants peuvent, à la suite d'une fissure ou d'une déchirure, s'autoréparer et retrouver leurs fonctionnalités en utilisant des réactifs qui leur sont directement accessibles. Ils constituent un nouveau moyen d'obtenir des produits et des composants plus sûrs et plus durables, et marquent un tournant par rapport aux schémas classiques de la conception et du génie des matériaux.

Lorsqu'on se blesse, la première réaction de l'organisme est l'inflammation et la

L'ESSENTIEL

✓ On peut obtenir des matériaux capables de s'autoréparer au moyen de réactifs contenus dans des capsules ou des capillaires, ou en mettant à profit des liaisons intermoléculaires appropriées.

✓ Le défi est d'assurer une autocicatrisation efficace et renouvelable, tout en étant compatible avec les autres propriétés exigées du matériau.

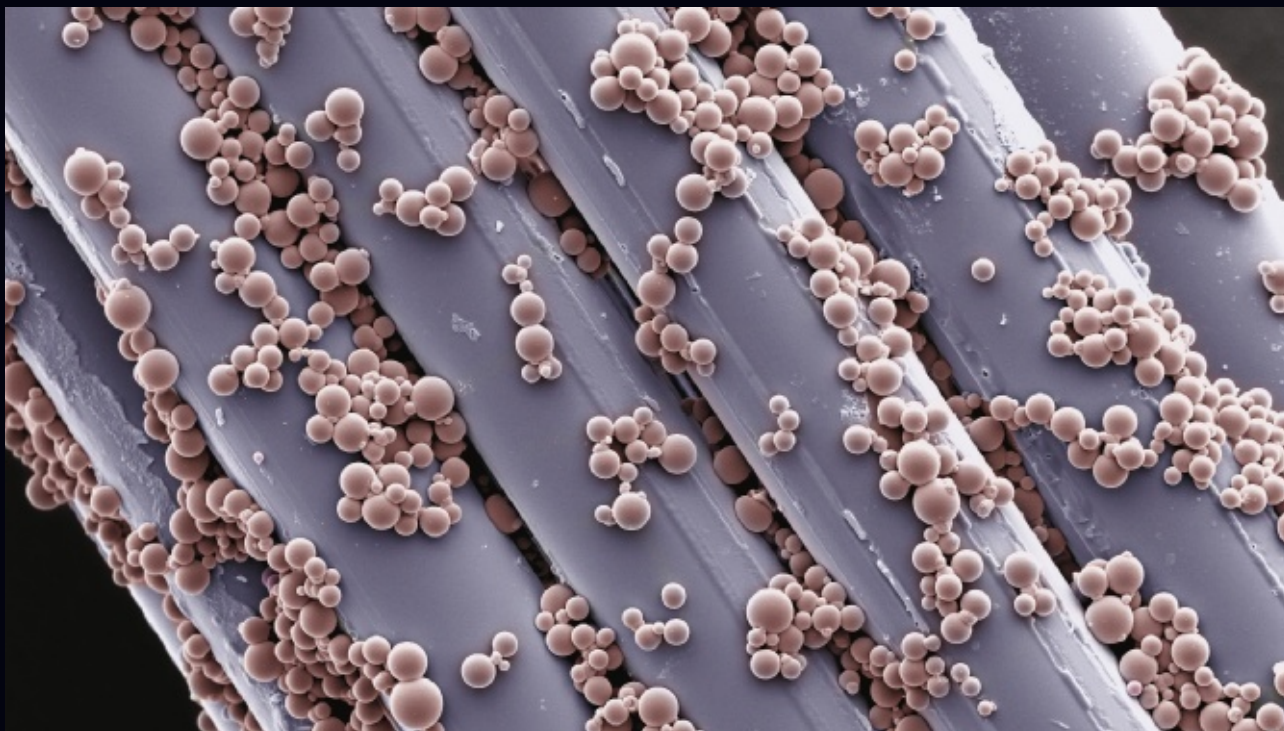
✓ Les matériaux autocicatrisants donneront lieu à des systèmes plus sûrs, plus durables et moins coûteux à entretenir.

Image tirée de B. Blaiszik et al., *Advanced Functional Materials* 20: 3547, avec la permission de John Wiley and Sons.

coagulation du sang. Cette étape initiale est suivie par une prolifération de cellules sur le site de la lésion ; il s'agit d'une matrice qui prépare la réparation. Dans l'étape finale de la cicatrisation, le remodelage de la matrice, un tissu neuf se crée et comble la plaie. Ce dernier processus peut durer jusqu'à quelques mois, voire quelques années, selon la gravité de la blessure.

Une suite analogue d'événements, mais plus simple et plus rapide, est à l'œuvre dans les matériaux autocicatrisants. La lésion déclenche l'acheminement rapide de réactifs au site endommagé, et la cicatrisation s'effectue par une réaction du matériau, lequel se lie aux réactifs ayant comblé la zone endommagée. Le plus souvent, l'agent cicatrisant est constitué de deux liquides qui se solidifient lorsqu'ils se mélangent. La durée de cette réparation chimique dépend du mécanisme en jeu, mais elle est de l'ordre de quelques heures à quelques jours.

La plupart des avancées dans le domaine des matériaux autocicatrisants



1. CES FIBRES DESTINÉES À RENFORCER UN MATÉRIAU COMPOSITE sont revêtues de capsules permettant au matériau de s'autoréparer. Les fibres de verre, de 15 micromètres de diamètre environ, sont plus fines qu'un cheveu humain. Les capsules sont remplies d'un agent cicatrisant

liquide qui s'écoule quand une fissure les rompt. Un tel agent peut aussi être acheminé par un réseau de capillaires. Une autre possibilité est de développer des matériaux qui s'autocicatrisent grâce à leurs propriétés chimiques intrinsèques.

ont été accomplies ces dix dernières années. Elles sont plus mûres pour les polymères et les matériaux composites renforcés par des fibres que pour d'autres types de matériaux. Par ailleurs, on peut distinguer trois catégories de mécanismes d'autocicatrisation. Ces mécanismes peuvent être à base de microcapsules, de réseaux vasculaires ou de type intrinsèque. Les trois types de mécanismes se distinguent par la méthode utilisée pour emmagasiner la fonctionnalité de cicatrisation du matériau jusqu'à ce qu'un dégât survienne et la déclenche. Ils diffèrent aussi par l'ampleur des dégâts pouvant être réparés, ainsi que par la possibilité de répéter la réparation au même endroit et par la vitesse de cicatrisation.

Dans les matériaux à base de microcapsules, un agent cicatrisant est protégé au sein de minuscules coquilles sphériques, qui se rompent en cas de dégât. L'autocicatrisation est activée par la libération de l'agent cicatrisant et sa réaction sur le site des détériorations. Mais l'agent cicatrisant

est ensuite épuisé : le procédé ne peut servir qu'une seule fois en un site donné.

Dans les matériaux vasculaires, l'agent cicatrisant est transporté par un réseau de capillaires. Il peut s'agir de tubes isolés, de plans de tubes interconnectés ou de réseaux tridimensionnels de tubes. En cas de dégât, le réseau vasculaire se rompt à l'endroit en question et libère l'agent cicatrisant. Grâce à la connectivité du réseau, plusieurs réparations sont possibles en un même site.

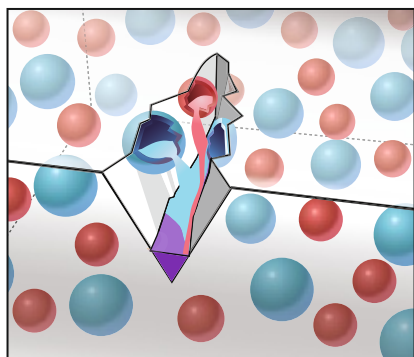
Des matières réactives en réserve

Quant aux matériaux à autocicatrisation intrinsèque, ils ont une capacité d'autocicatrisation généralement inscrite dans le réseau chimique du matériau polymère, et non pas dans un agent cicatrisant stocké séparément. Les réparations s'effectuent grâce à des mécanismes moléculaires, tels que la création de liaisons hydrogène, des interactions ioniques et

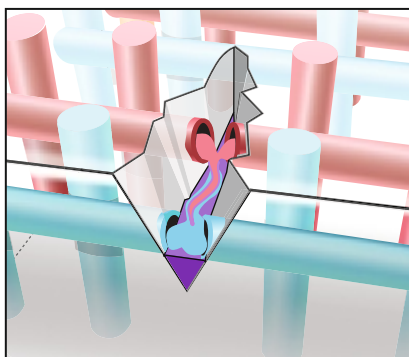
la mobilité et l'enchevêtrement des chaînes du polymère. Chacun de ces mécanismes est réversible, ce qui autorise des réparations multiples.

Pour les matériaux à base de microcapsules, on dispose d'un certain nombre de techniques pour créer des parois de coquille en polymère qui vont protéger les matériaux réactifs contenus à l'intérieur. Les méthodes les plus courantes font appel à la formation d'une coque à l'interface de gouttes dans une émulsion d'huile dans l'eau. Dans ce cas, la coquille obtenue sera mince et fragile, comme celle d'un œuf, et elle se cassera si elle subit une contrainte. Une autre procédure consiste à émulsionner un polymère fondu de manière à ce qu'il forme des gouttelettes, qui sont alors solidifiées par un changement de température ou par l'extraction d'un solvant, ce qui crée une épaisse sphère protectrice autour du noyau.

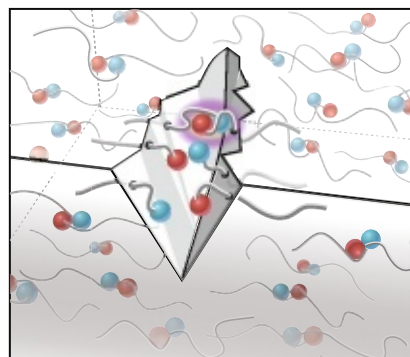
Une fois que l'agent cicatrisant est protégé à l'intérieur des capsules, l'étape suivante consiste à incorporer ces dernières



a Système à base de microcapsules



b Système vasculaire



c Système intrinsèque

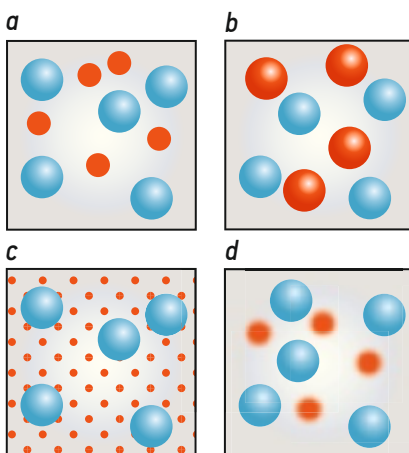
2. LES SYSTÈMES AUTOCICATRISANTS se divisent en trois grandes catégories. Les systèmes à base de microcapsules (**a**) stockent l'agent cicatrisant (*en bleu*) et l'agent de polymérisation ou catalyseur (*en rouge*) dans des billes réparties dans le matériau. Dans les systèmes vascu-

laire (**b**), deux réseaux de capillaires rechargeables acheminent l'agent cicatrisant et le polymérisateur. Les systèmes intrinsèques (**c**) utilisent la nature réversible de certaines liaisons moléculaires pour intégrer la faculté d'autocicatrisation directement au matériau.

dans un polymère. En pratique, il a été montré que les capsules peuvent survivre aux forces de cisaillement, aux changements de température et aux autres conditions régnant lors de l'élaboration du matériau. Le matériau composite ainsi obtenu doit être caractérisé, car les microcapsules modifient en général les propriétés mécaniques du matériau, telles que sa résistance à la fracture et son élasticité.

Chaque événement de réparation nécessite au moins deux réactifs : l'agent cicatrisant et un agent polymérisant, ou catalyseur, grâce auquel le premier se solidifie. Dans tous les cas, l'agent cicatrisant est placé dans des capsules, mais il existe différentes méthodes pour incorporer le catalyseur. Par exemple, il peut être tout simplement répandu à l'état libre dans l'ensemble du matériau principal. Plusieurs types de matériaux, dont les époxydes et les composites renforcés par des fibres, ont été testés avec ce principe. Notre équipe a trouvé que les matériaux résultants ont de bonnes efficacités de cicatrisation et des durées de vie prolongées quand ils sont soumis à des charges de fatigue.

Une autre approche est de stocker l'agent cicatrisant et l'agent polymérisant dans des capsules séparées. Cette méthode est particulièrement efficace quand plus de deux réactifs sont requis pour effectuer une réparation. Certains de nos travaux sur cette méthode multicapsules visaient ainsi à empêcher la corrosion : un agent cicatrisant (une résine) et un catalyseur à base d'étain, encapsulés séparément, ont été incorporés dans un revêtement en époxyde. D'autres équipes ont développé des stratégies similaires avec différents agents.



3. LES MÉTHODES DE CICATRISATION à base de capsules utilisent différents moyens pour stocker le catalyseur (*en rouge*), qui réagit avec l'agent cicatrisant (*en bleu*) et solidifie ce dernier. Dans certains systèmes, le catalyseur est librement dispersé dans le matériau (**a**). Les systèmes multicapsules ont des types distincts de capsules pour le catalyseur et pour l'agent cicatrisant (**b**). Il est également possible d'intégrer intimement le catalyseur au matériau principal lui-même (**c**). Enfin, le catalyseur peut être dispersé dans le matériau sous forme de gouttelettes insolubles (**d**).

Il est également possible d'incorporer le catalyseur sous forme latente à la matrice du matériau elle-même. Un exemple que nous avons étudié est l'ajout d'amines (des composés organiques) dans une matrice d'époxyde, qui déclenchent la polymérisation lorsque l'agent cicatrisant est libéré. Pour produire une réaction, d'autres recherches font intervenir un stimulus environnemental, tel qu'une oxydation ou une évaporation.

Un réseau de tubes

Les agents cicatrisants encapsulés ont un grand potentiel, mais ils sont assortis d'une limite implacable : ils ont un volume fini et ne permettent qu'une seule opération réparatrice en un endroit donné. Cette restriction a conduit les chercheurs à développer des matériaux autocicatrisants vasculaires, inspirés des réseaux de vaisseaux des organismes vivants.

Dans l'approche synthétique, un réseau de capillaires contient l'agent cicatrisant, tandis qu'un second réseau, entrelacé mais non connecté au premier, contient le catalyseur. On retrouve dans une large mesure les mêmes difficultés de conception que dans les systèmes à base de capsules : les chercheurs doivent déterminer l'effet des réseaux incorporés sur les propriétés mécaniques du matériau, sur l'efficacité du déclenchement de la cicatrisation et sur la qualité de celle-ci. Mais c'est au niveau des difficultés de fabrication et d'intégration dans le matériau principal que les deux systèmes divergent.

Contrairement aux systèmes à base de capsules, les réseaux vasculaires reçoivent

l'agent cicatrisant après la mise en place du réseau, et cela se fait en général par l'application d'un vide. Par conséquent, le choix des agents cicatrisants doit prendre en compte des propriétés telles que la mouillabilité des surfaces, la viscosité des liquides et la réactivité chimique. Ainsi, lorsqu'un agent est trop visqueux ou n'est pas assez mouillant, le remplissage du réseau de capillaires, le transport de l'agent et sa libération au niveau des sites endommagés sont compromis.

La technique la plus simple pour assembler un réseau vasculaire est sans doute d'utiliser des fibres de verre creuses. Ces fibres sont aujourd'hui faciles à fabriquer, elles sont compatibles avec les polymères usuels, et le verre ne réagit pas avec de nombreux agents cicatrisants appréciés, telles les résines époxy à deux composants. De plus, on peut entrelacer ces fibres creuses avec les renforts en fibre de verre et de carbone utilisés dans les composites, leur taille et forme étant similaires. Les premiers systèmes expérimentaux mettaient en œuvre des fibres d'environ un millimètre de diamètre, mais des fibres de 15 micromètres de diamètre sont maintenant disponibles.

Cependant, l'un des gros inconvénients des fibres de verre creuses est qu'elles n'autorisent que des connexions unidimensionnelles. Une plus grande connectivité, dans des réseaux de canaux à deux ou trois dimensions, confère de nombreux avantages. Dans un tel réseau, chaque point a des connexions multiples, si bien que le système est plus fiable en cas d'obstruction, et qu'il dispose

d'un accès à un plus grand réservoir d'agents cicatrisants. Ainsi, non seulement le système est capable de réparer des zones endommagées plus importantes, mais il peut aussi être rechargé plus facilement pour une utilisation répétée.

Un tissu de fibres que l'on fait disparaître

Dans la technique de l'« écriture directe », la plus répandue pour construire des réseaux vasculaires à deux ou trois dimensions, on monte d'abord un échafaudage à l'intérieur d'un moule, qu'on remplit ensuite avec un liquide précurseur de polymère. Une fois le polymère solidifié, l'échafaudage est dissous chimiquement, ce qui laisse dans le polymère un réseau de tubes creux. Cette approche offre un bon contrôle de la forme du réseau ; mais le choix de matériaux pour la matrice est limité, car ils doivent être physiquement et chimiquement compatibles avec l'échafaudage.

Notre équipe a développé une méthode plus souple, qui consiste à sacrifier des fibres : on les entrelace dans un matériau composite, puis on les évapore à des températures de 200 à 240 °C. Ces fibres gardent leur structure jusqu'à 180 °C et peuvent donc être mélangées à des fibres classiques. Au préalable, par un procédé de tissage, on crée une préforme tissée en trois dimensions, dans laquelle on fait pénétrer par infiltration la matrice de polymère, et que l'on chauffe. Les croisements de fibres « sacrificielles » correspondent alors, dans le

LES AUTEURS

Scott WHITE est professeur de génie aérospatial à l'Université de l'Illinois, aux États-Unis. Jeffrey MOORE y est professeur de chimie et Nancy SOTTOS professeur de science des matériaux. Benjamin BLAISZIK, Charlotte KRAMER et Solar OLUGBEFOLA y sont chercheurs postdoctorants.

Article publié avec l'aimable autorisation de *American Scientist*.

✓ BIBLIOGRAPHIE

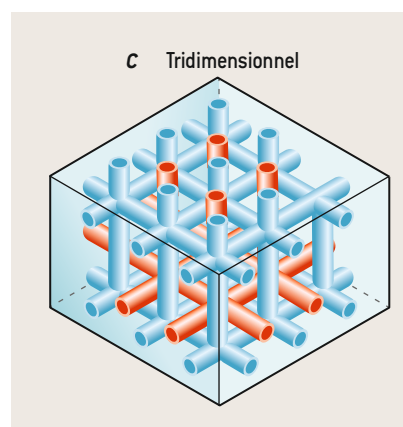
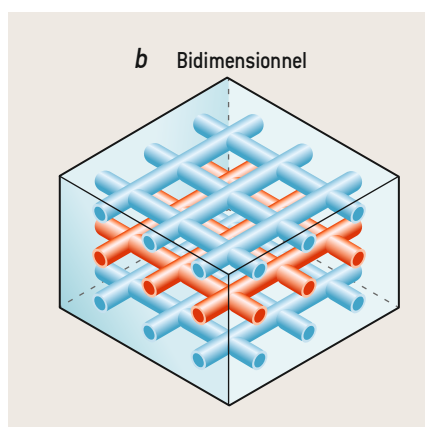
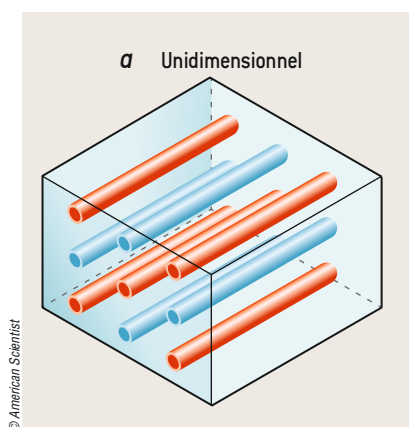
B. J. Blaiszik et al., Autonomic regeneration of electrical conductivity, *Advanced Materials*, vol. 24[3], pp. 398-401, 2012.

B. J. Blaiszik et al., Self-healing polymers and composites, *Annual Review of Material Research*, vol. 40, pp. 179-211, 2010.

C. J. Hansen et al., Self-healing materials with interpenetrating microvascular networks, *Advanced Materials*, vol. 21[41], pp. 4143-4147, 2009.

P. Cordier et al., Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature*, vol. 451, pp. 977-980, 2008.

R. P. Wool, Self-healing materials: A review, *Soft Matter*, vol. 4[3], pp. 400-418, 2008.



4. LES RÉSEAUX VASCULAIRES AUTOCICATRISANTS contiennent les agents cicatrisants (en bleu) et les catalyseurs (en rouge) dans des capillaires séparés. Les réseaux unidimensionnels (a) peuvent être constitués de fibres de verre creuses. Les réseaux bidimensionnels (b) et

tridimensionnels (c) peuvent être fabriqués en moulant le matériau d'un échafaudage que l'on dissout ensuite chimiquement, ou en mêlant des fibres dites sacrificielles à des fibres classiques pour matériaux composites, les fibres sacrificielles étant ensuite évaporées par chauffage.

UN CAOUTCHOUC AUTORÉPARANT

On parle de matériau autoréparant autonome lorsque la réparation est déclenchée non par une action extérieure (chaleur, lumière...), mais par le dommage lui-même. Les systèmes vasculaires et les dispositifs à capsules ont bien ce type de comportement, mais ils requièrent une mise en œuvre complexe et présentent une fragilité intrinsèque due à la présence d'inclusions liquides. De plus, le nombre de réparations est limité par l'épuisement des réactifs.

À l'inverse, un polymère à l'état fondu est par essence et sans limite autoréparant, par simple réenchevêtrement des chaînes polymères (voir la figure 6). Le problème, c'est que même si, aux courtes échelles de

temps, un tel matériau ressemble à un solide élastique, il présente des surfaces collantes et, à terme, finit par s'écouler sous l'effet d'une contrainte.

Réaliser un matériau polymère homogène capable de se comporter comme un vrai solide élastique et de s'autoréparer sans action extérieure est donc un défi. En 2008, Philippe Cordier, Corinne Soulié-Ziakovic et nous avons conçu des molécules arborescentes capables de s'accrocher les unes aux autres par une multitude de points d'ancrage, nommés « stickers », où plusieurs liaisons hydrogène parallèles sont impliquées. Contrairement aux liaisons chimiques, les liaisons hydrogène se rompent et se réassocient de façon réversible. Alors qu'initia-

lement le matériau que nous avons mis au point n'est pas collant, il présente en surface, en cas de dommage, un grand nombre de stickers célibataires prêts à se réassocier. Cet état hors d'équilibre, qui confère la réparabilité, se maintient plusieurs jours. Et pourtant, l'objet se recolle presque immédiatement dès que les fragments sont remis en contact (voir les photographies ci-contre).

Pour comprendre ce paradoxe, il faut remarquer que les stickers célibataires, certes plus nombreux après endommagement, sont malgré tout minoritaires. C'est donc le plus souvent en dissociant un autre couple moléculaire qu'ils trouvent un nouveau partenaire. Par réactions en chaîne, cela engendre rapidement

beaucoup plus de nouveaux liens que la seule recombinaison de deux stickers célibataires. Par ailleurs, les stickers étant par nature très différents des chaînes flexibles qui les portent, une ségrégation se produit au sein du matériau, où stickers et chaînes flexibles tendent à se regrouper en couches alternées. Deux stickers éloignés l'un de l'autre doivent alors, pour se recombinaison, franchir une barrière. C'est grâce à cette structuration, induite par le design moléculaire, que la réparation est encore possible sur une échelle de temps aussi longue.

**François Tournilhac
et Ludwik Leibler,**

Laboratoire Matière molle
et chimie, ESPCI-CNRS, Paris

matériau fini, à des connexions entre les canaux.

Contrairement à l'écriture directe, difficile à transposer à une échelle de production commerciale, la méthode des fibres sacrificielles utilise des techniques de fabrication classiques. Nous avons ainsi créé des tubes allant jusqu'à un mètre de long, et avons pu obtenir une bonne complexité vasculaire. Afin de concevoir efficacement des réseaux tridimensionnels, notre équipe a utilisé une stratégie de modélisation fondée sur des algorithmes génétiques pour optimiser des propriétés telles que la fiabilité, le volume du réseau et le diamètre des canaux.

D'autres travaux ont fait appel à l'écriture directe pour imiter la structure et les fonctionnalités de l'épiderme : un revêtement époxy cassant contenant un catalyseur a été déposé sur un substrat époxy souple avec un réseau tridimensionnel de tubes d'environ 0,2 millimètre de diamètre. Les fissures du revêtement, en surface, libéraient un agent cicatrisant issu du réseau vasculaire sous-jacent. Le réseau pouvait être rechargé et nous avons constaté que les échantillons pouvaient se cicatriser jusqu'à sept fois.

Pour augmenter le nombre de cycles de cicatrisation, mes collègues ont ensuite placé l'agent cicatrisant et le catalyseur dans deux réseaux distincts, ce qui a permis de faire passer le nombre de cicatrifications à 16. En affinant les méthodes d'écriture directe

pour créer des réseaux complexes isolés mais entrelacés, nous avons obtenu plus de 30 cycles de cicatrification successifs dans un revêtement. Des progrès plus récents permettent aussi une cicatrification répétée dans la masse du matériau composite.

Cicatriser sans apport d'agents extérieurs

L'un des principaux inconvénients des systèmes vasculaires ou à base de capsules est la nécessité d'intégrer des éléments supplémentaires dans le matériau de base. Une approche plus élégante consiste à doter directement le matériau lui-même d'une capacité de cicatrification et à obtenir ainsi, grâce à la réversibilité des liaisons chimiques du polymère, une cicatrification intrinsèque.

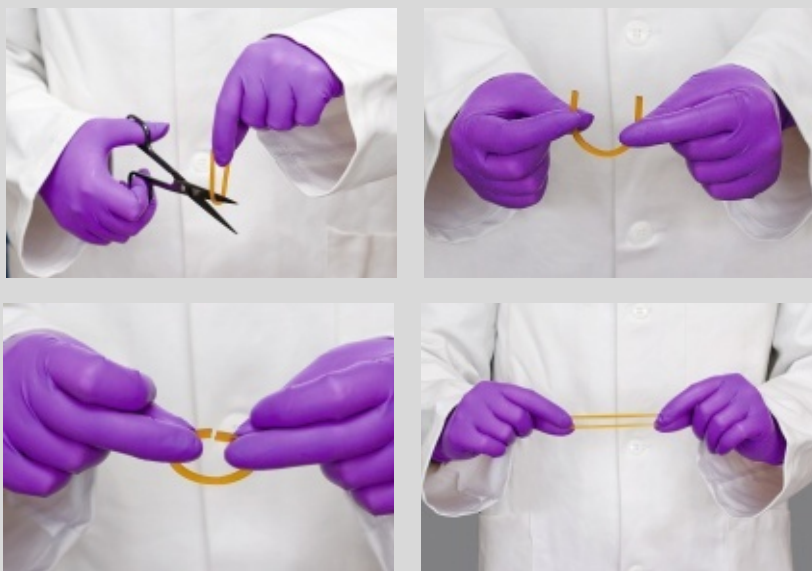
Ce type de matériaux ne nécessite pas l'intégration d'un agent cicatrisant et évite ainsi les problèmes de compatibilité entre différentes substances. En revanche, le principal défi est d'obtenir les propriétés mécaniques, chimiques et optiques désirées. De plus, l'autocicatrisation intrinsèque tend à être moins efficace quand la zone abîmée est étendue, la restauration des liaisons chimiques nécessitant une grande proximité entre les surfaces fissurées.

Un polymère est formé d'un grand nombre de composants simples, les monomères, liés chimiquement. La capacité inhérente

du matériau à se transformer de monomères en polymères réticulés, par l'apport d'énergie extérieure, est l'une des façons d'obtenir de l'autocicatrisation intrinsèque. Par exemple, si une zone abîmée du polymère est chauffée ou intensément illuminée, la mobilité des molécules peut augmenter dans la région endommagée, ce qui facilite la reconstruction des liaisons et la cicatrification du matériau.

Une autre approche consiste à incorporer un additif thermoplastique fusible. Quand ce réactif se liquéfie sous l'effet de la chaleur, il se répand dans les fissures et s'enchevêtre avec la matrice du matériau environnant. Certains additifs se dilatent également lorsqu'ils sont chauffés, ce qui aide à combler les zones abîmées. De telles réactions peuvent se produire de façon répétée.

Dans certains cas, on peut doter certains segments de polymère d'une charge électrique ; ces morceaux sont nommés ionomères. Des amas de tels ionomères, activés par exemple par de la chaleur ou du rayonnement ultraviolet, peuvent jouer le rôle de réseaux de liaisons réversibles, joignant les deux bords d'une fissure. Plusieurs équipes ont étudié le comportement de ces matériaux ionomériques lorsqu'ils sont transpercés par des projectiles, et ont montré que la chaleur engendrée par la pénétration du projectile dans le matériau suffit pour déclencher la cicatrification. La vitesse à laquelle le trou se referme est



pratiquement équivalente à celle de l'endommagement par le projectile.

Idéalement, un matériau autocicatrisant devrait se réparer aussi vite que se produisent les dégâts. La plupart des matériaux autocicatrisants n'en sont pas encore là. L'efficacité de la réparation peut être calculée en termes de rapport des propriétés du matériau cicatrisé sur les propriétés du matériau initial. On cherche à obtenir une efficacité de cicatrisation de 100 pour cent, et chaque approche peut se prévaloir d'au moins un exemple où cet objectif est atteint. Les efficacités rapportées pour différents matériaux vont de 21 pour cent à plus de 100 pour cent (cas où les zones réparées sont plus solides que le matériau initial).

Retrouver la qualité initiale du matériau

Pour tester la récupération des fractures dans des conditions contrôlées, des échantillons de matériaux sont soumis à toutes sortes d'impacts, de torsions, de tractions et de déchirures. En 2001, notre équipe a fait la démonstration de la première autocicatrisation réussie dans un époxyde avec un système à base de capsules, qui avait recouvré à 75 pour cent les propriétés d'origine du matériau. Nous avons également trouvé que des microcapsules pouvaient augmenter la résistance d'un époxyde non endommagé, parce que les billes absorbent

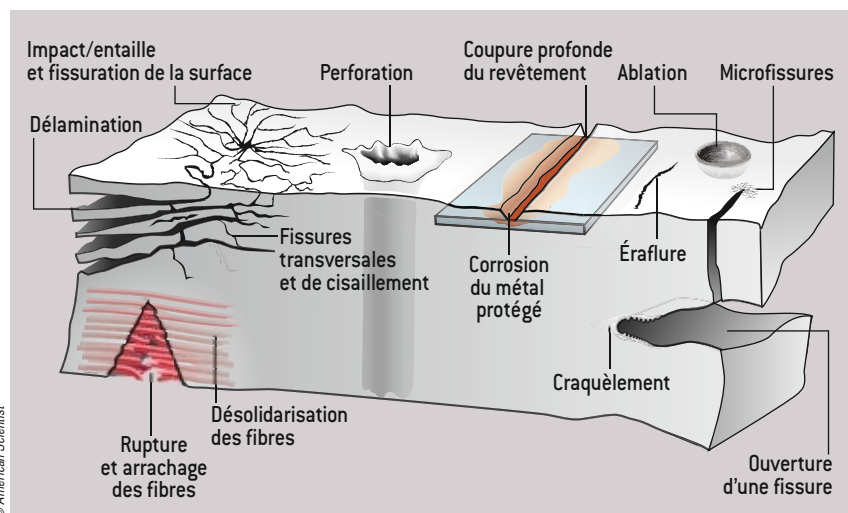
l'énergie des fissures en formation, ce qui limite leur développement.

Avec des composites renforcés par des fibres, nous avons constaté qu'en incorporant des microcapsules plus grosses que les fibres de renfort, on épaissit les régions où les couches du matériau sont laminées ensemble, ce qui diminue dans un premier temps la résistance à la fracture. Mais après 48 heures de cicatrisation à température ambiante, des échantillons préalablement fracturés présentaient une efficacité de réparation d'environ 40 pour cent, et cette valeur

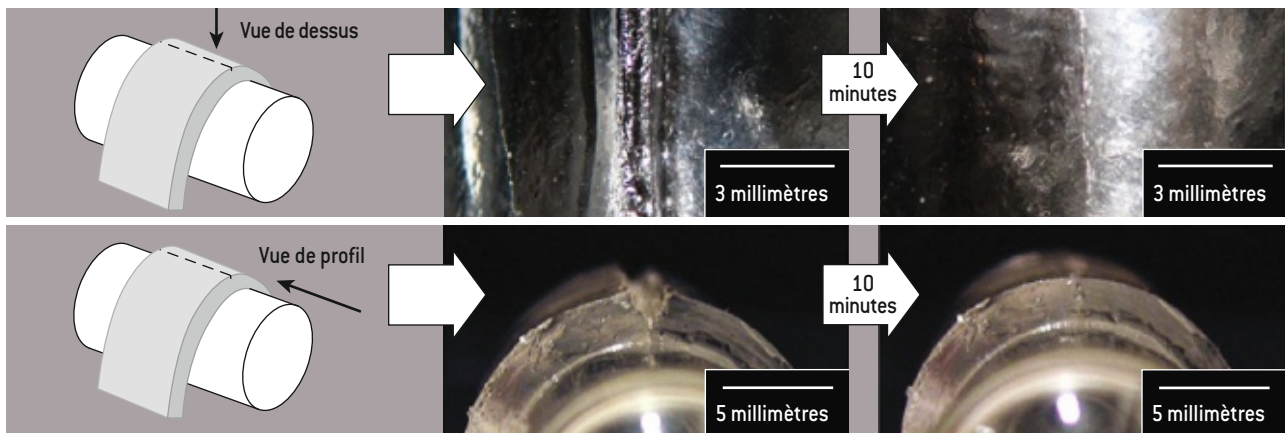
grimpeait à 80 pour cent quand les échantillons étaient traités à 80 °C. La récupération complète de la solidité de ces matériaux semble limitée dans les cas où peu de fibres traversent la zone endommagée et où les agents cicatrisants sont inégalement répartis dans le plan de la fracture.

Un autre test sur les fractures qui s'autoréparent consiste à couper physiquement la surface d'un échantillon du matériau, puis à évaluer optiquement à la fois les dégâts d'abrasion et la fermeture de la fissure. Dans plusieurs études, les chercheurs ont coupé des polymères à autocicatrisation intrinsèque avec une lame de rasoir et les ont réparés en accolant les deux morceaux durant une dizaine de minutes à température ambiante. Les échantillons réparés étaient tordus ou déformés pour s'assurer de la non-réouverture des fissures. Les échantillons étaient parfois déchirés plutôt que coupés, avec des résultats similaires.

La fatigue des matériaux, mode d'endommagement courant, a été peu étudiée sur les systèmes autocicatrisants. Notre équipe et d'autres ont examiné la relation entre la vitesse d'endommagement, la vitesse de cicatrisation et l'allongement de la durée de vie de ces systèmes. Quand la vitesse d'endommagement est supérieure à la vitesse de cicatrisation, les détériorations s'accumulent et le matériau finit par se rompre. Pour éviter cela, des réactions chimiques plus rapides ou des périodes de repos plus longues peuvent être nécessaires pour le matériau. Toutefois, quand la



5. DIFFÉRENTS TYPES DE DOMMAGES peuvent nécessiter des systèmes distincts, ou même une combinaison de systèmes, pour obtenir une cicatrisation optimale. Les entailles, les impacts, l'exposition à des environnements corrosifs, les perforations balistiques, les rayures et la fatigue mécanique peuvent conduire à ces divers modes d'endommagement.



Images tirées de M. Yamaguchi et al., *Materials Letters* 61:1396, avec la permission d'Elsevier.

6. ON TESTE UN POLYMÈRE À AUTOCICATRISATION INTRINSÈQUE en coupant sa surface et en l'étirant au-dessus d'un cylindre (à gauche) afin de visualiser les dommages (au milieu). Dix minutes plus tard, on

constate que grâce à la diffusion moléculaire et au réenchevêtrement des chaînes polymériques restées ballantes au niveau de la coupure, la surface s'est autoréparée (à droite).

vitesse d'endommagement et la vitesse de cicatrisation sont équilibrées, la durée de vie du matériau s'allonge notablement.

Les impacts d'objets ou de fragments matériels constituent une autre forme d'endommagement. Jusqu'à présent, les essais ont mis l'accent sur la mesure de la restauration de la résistance à la compression après un impact à faible vitesse. Nos collègues de l'Université de Bristol ont ainsi testé de l'époxyde renforcé par des fibres de carbone avec un réseau de fibres de verre creuses remplies d'un agent cicatrisant. Ce matériau a été soumis à des impacts de différentes énergies, allant jusqu'à trois joules. Les chercheurs ont montré que le système à fibres creuses absorbe une partie notable de l'énergie en se fracturant lors de l'impact, ce qui augmente de 13 pour cent la résistance à la compression. L'application de températures élevées permettait une réparation significative des dégâts, mais l'étude a aussi montré que cela dépend beaucoup de l'unicité du réseau vasculaire.

Les études d'endommagement par impact sur la cicatrisation à base de capsules ont donné des résultats mitigés. Une équipe de l'Université de Zhongshan, en Chine, a testé des matériaux composites renforcés par des fibres de verre tissées avec des énergies d'impact allant de 1,5 à 3,5 joules; ils ont trouvé des efficacités de cicatrisation proches de 100 pour cent pour les impacts à 1,5 joule, mais de 20 pour cent seulement pour les impacts à 3,5 joules. Cependant, quand notre équipe a testé un matériau similaire à des énergies d'impact de 13 à 45 joules, et malgré une fissuration importante de l'échantillon, les

efficacités de cicatrisation avoisinaient les 100 pour cent pour les impacts allant jusqu'à 20 joules; au-delà, elles diminuaient.

Notre équipe a également testé la capacité d'autocicatrisation de membranes jouant le rôle de barrière vis-à-vis d'un fluide. Nous avons par exemple examiné des membranes dans lesquelles un système de cicatrisation à microcapsules était pris en sandwich entre deux couches de nylon recouvertes d'époxyde. Nous perforions les membranes avec des seringues et observions le résultat 24 heures après. L'efficacité avec laquelle les trous se refermaient allait de 40 à 100 pour cent, selon la taille et la concentration des microcapsules.

Longévité et sûreté accrues, coûts réduits

Les revêtements anticorrosion, destinés à protéger des pièces métalliques devant fonctionner dans des environnements humides ou salés, sont une autre application potentielle des systèmes autocicatrisants. Plusieurs équipes ont testé avec succès des revêtements à base de capsules contenant de l'huile. Les systèmes à cicatrisation intrinsèque sont particulièrement adaptés, car ils privilégient la réparation des petits défauts.

Malgré les grands progrès réalisés sur les matériaux autocicatrisants, plusieurs défis restent à relever. En particulier, comment ces matériaux se comporteront-ils en cas d'exposition durable à des environnements agressifs? La plupart des travaux se sont jusqu'ici bornés à étudier la réaction de ces matériaux à des fractures statiques, et n'ont pas étudié les aspects

dynamiques de l'autocicatrisation dans des conditions de fatigue.

Par ailleurs, pour que le concept d'autocicatrisation s'impose, il faudra aboutir à des applications commerciales. Cela commencera probablement par les revêtements, qui ne nécessitent que des performances mécaniques modestes, comparées à celles des éléments plus massifs.

L'autocicatrisation pourrait aussi concerner des propriétés autres que mécaniques. Par exemple, une restauration spontanée de la conductivité électrique serait intéressante dans les domaines de la microélectronique et du stockage de l'énergie. Plusieurs équipes, dont la nôtre, ont obtenu des résultats encourageants dans cette direction.

La restauration de propriétés optiques est une autre voie de recherche prometteuse. Dans un matériau transparent, les fissures diffusent la lumière et perturbent la transparence. Un système autocicatrisant qui réparerait la fissure en la comblant avec un polymère de même indice optique que le matériau permettrait d'atténuer cet effet indésirable.

Quels que soient les matériaux utilisés, la mise en œuvre du concept d'autocicatrisation devrait améliorer la sécurité des dispositifs technologiques, prolonger leur durée d'utilisation, diminuer les coûts d'entretien. Des piles et des circuits électroniques autoréparants et donc plus sûrs, des revêtements pour automobiles ne craignant pas les rayures, des pneus qui se referment en cas de fissuration ou de crevaisson, des tissus résistant à la décoloration, etc.: les perspectives qu'ouvre l'autocicatrisation sont innombrables. ■

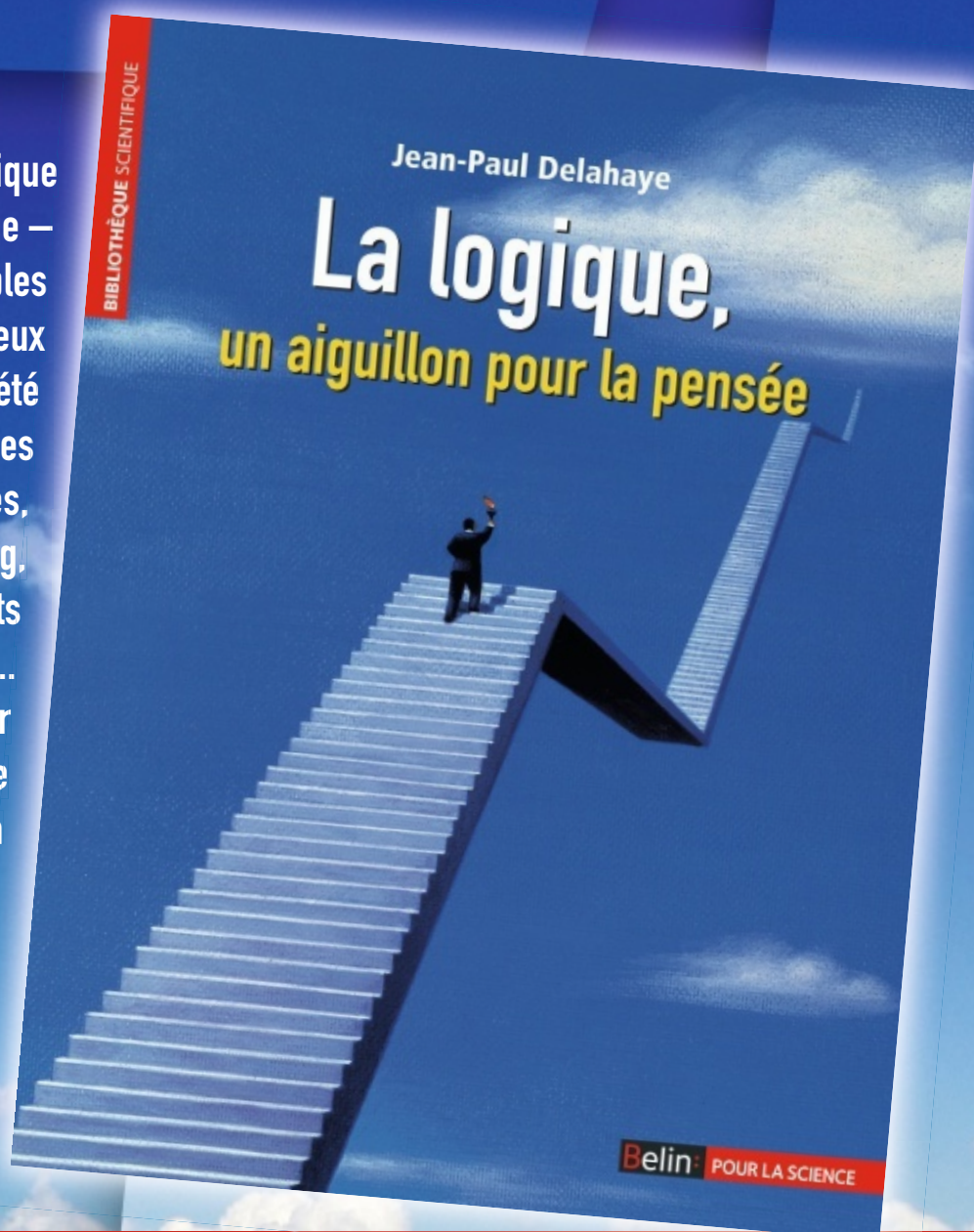
La logique, un aiguillon pour la pensée

Jean-Paul Delahaye

La logique
— prise au sens large —
a connu d'incroyables
progrès depuis deux
siècles : l'infinie variété
des infinis, les étranges
hyperensembles,
l'indécidabilité de Turing,
les déconcertants
paradoxes probabilistes...

Cet ouvrage sur
la logique moderne
des sciences intéressera
autant mathématiciens
que philosophes et curieux,
intrigués par le monde
abstrait des raisonnements !

Éditions Belin/Pour la Science 2012
200 pages — 27 euros — ISBN 978-2-8424-5115-8



Disponible en librairie et sur www.pourlascience.fr/librairie