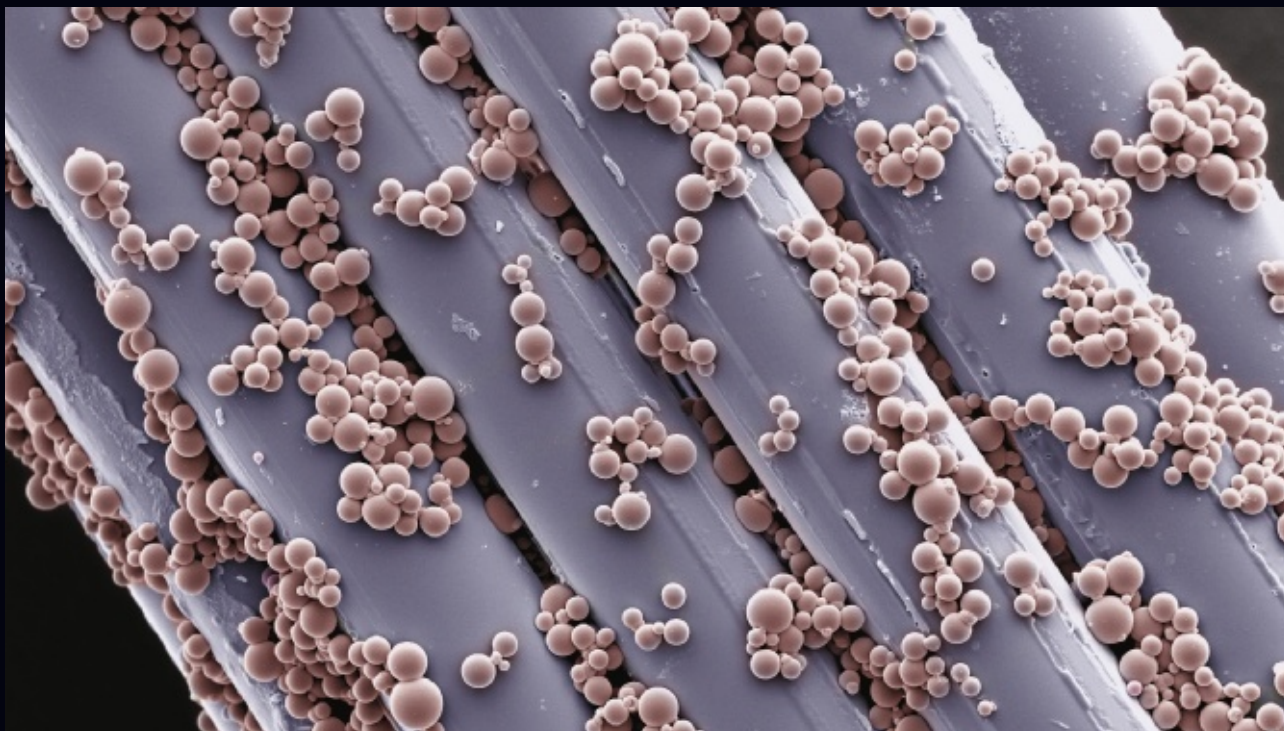




1. CES FIBRES DESTINÉES À RENFORCER UN MATÉRIAU COMPOSITE sont revêtues de capsules permettant au matériau de s'autoréparer. Les fibres de verre, de 15 micromètres de diamètre environ, sont plus fines qu'un cheveu humain. Les capsules sont remplies d'un agent cicatrisant

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.

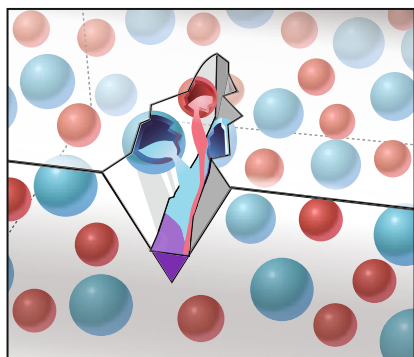
Des matières réactives en réserve

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

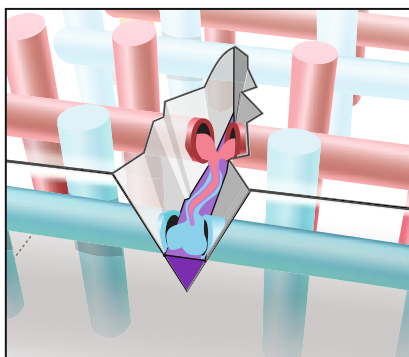
la mobilité et l'enchevêtrement des chaînes du polymère. Chacun de ces mécanismes est réversible, ce qui autorise des réparations multiples.

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.

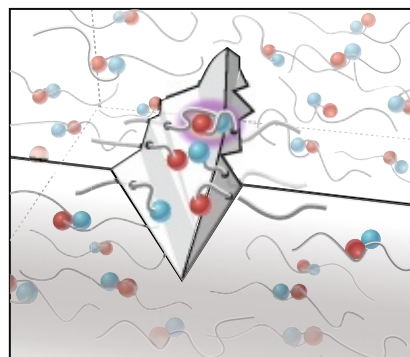
Une fois que l'agent cicatrisant est protégé à l'intérieur des capsules, l'étape suivante consiste à incorporer ces dernières



a Système à base de microcapsules



b Système vasculaire



c Système intrinsèque

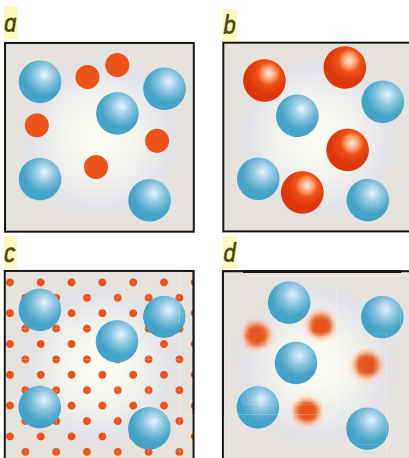
2. LES SYSTÈMES AUTOCICATRISANTS se divisent en trois grandes catégories. Les systèmes à base de microcapsules (**a**) stockent l'agent cicatrisant (*en bleu*) et l'agent de polymérisation ou catalyseur (*en rouge*) dans des billes réparties dans le matériau. Dans les systèmes vas-

culaires (**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