

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

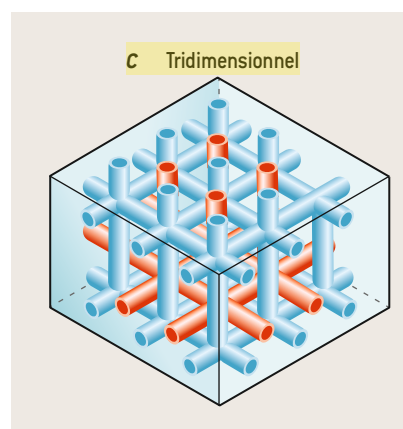
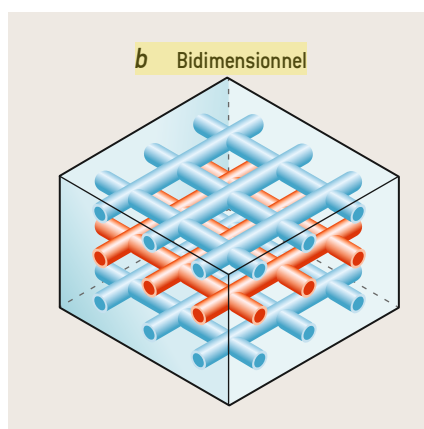
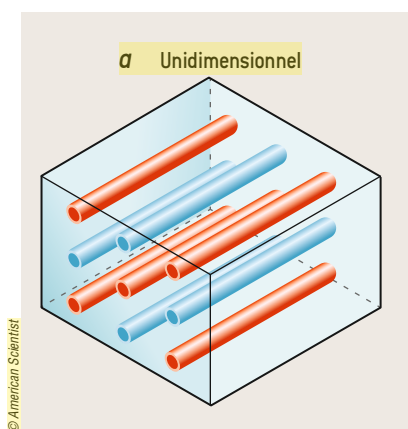
B. J. Blaiszik et al., Autonomic regeneration of electrical conductivity, *Advanced Materials*, vol. 24(3), pp. 398-401, 2012.

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 recombiner, 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