

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 cicatrises 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 cicatrisation successifs dans un revêtement. Des progrès plus récents permettent aussi une cicatrisation 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 cicatrisation et à obtenir ainsi, grâce à la réversibilité des liaisons chimiques du polymère, une cicatrisation intrinsèque.

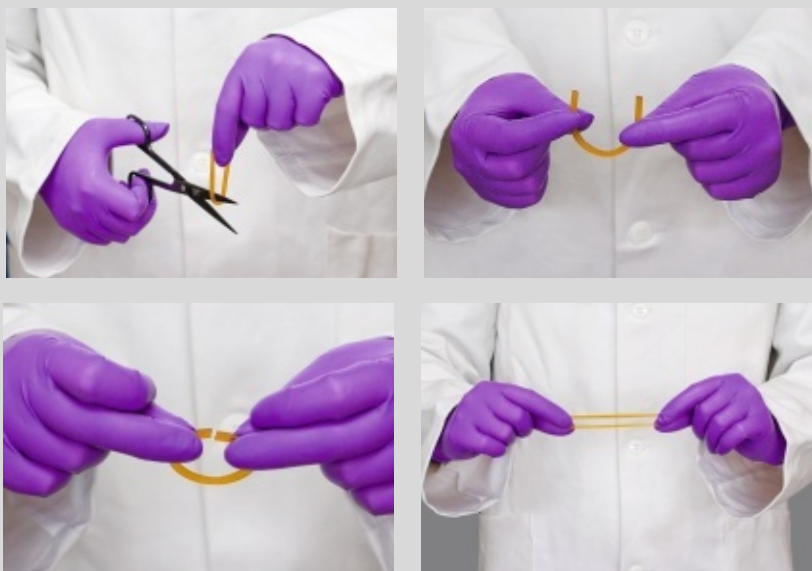
Ce type de matériaux ne nécessite pas l'intégration d'un agent cicatrisant et évite ainsi les problèmes de compatibilité entre différentes substances. En revanche, le principal défi est d'obtenir les propriétés mécaniques, chimiques et optiques désirées. De plus, l'autocicatrisation intrinsèque tend 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 cicatrisation 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 cicatrisation. La vitesse à laquelle le trou se referme est



grimpait 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

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

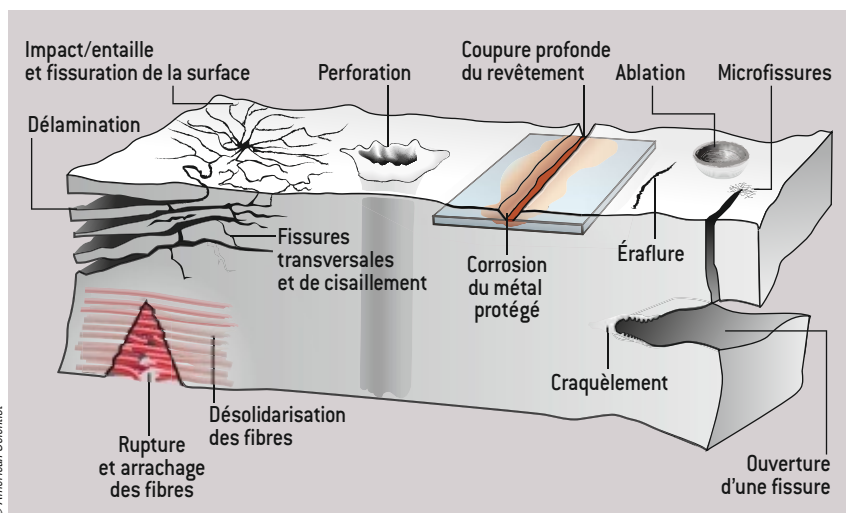
Idéalement, un matériau autocicatrisant devrait se réparer aussi vite que se produisent les dégâts. La plupart des matériaux autocicatrisants n'en sont pas encore là. L'efficacité de la réparation peut être calculée en termes de rapport des propriétés du matériau cicatrisé sur les propriétés du matériau 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).

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

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



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.