

## Conférence 1H15-1H30

### ***“La nature, source d’inspiration pour la science des matériaux”***

**Les approches bio-inspirées en science des matériaux ont pour objectif de favoriser l'accélération d'innovations durables via l'identification de matériaux naturels efficaces et de niveaux d'échelle pertinents. Elles permettent de concevoir des matériaux originaux, bio-inspirés, hybrides, à structures hiérarchiques plus performants que les matériaux conventionnels. Au carrefour de plusieurs disciplines, la chimie des matériaux hybrides, permet d'imaginer et réaliser l'assemblage de véritables "légos chimiques" pour aboutir à des matériaux multifonctionnels, adaptatifs, autoréparables, répondant à des besoins prédéfinis. Ces approches permettent de générer de nouvelles solutions dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et de la médecine.**

## Conférence 1H 15-1H30

### **” Histoire des matériaux hybrides: de la préhistoire aux applications industrielles ”**

Cet exposé décrit brièvement l'histoire des matériaux hybrides synthétiques. Nous présentons leur évolution depuis leur naissance sans doute associée au hasard, moteur de la créativité d'artistes (fresques préhistoriques (≈13000 ans), porcelaines chinoises (≈5000 ans puis 1500 ans), pigments maya (≈1200 ans), ou a des nécessités fonctionnelles (processus de blanchiment ou de décoloration des tissus (≈5000 ans, civilisations chypriote, romaine)), jusqu'en ce début de vingt et unième siècle dans lequel leur construction se fait sur mesure *via* des approches légochimiques, biomimétiques ou bioinspirées. Dans un contexte plus académique, nous avons retracé depuis le milieu du dix septième siècle les différentes étapes et découvertes scientifiques qui ont permis à ce domaine de devenir une véritable école de pensée originale en science des matériaux. L'investissement académique débute avec la formation de gels de silice (J.B Van Helmont 1640 et J.J. Ebelman1844), se poursuit par la naissance de la chimie organique du silicium (J.J Berzelius 1824) puis par l'industrialisation des silicones par Dow-Corning (1940). Mais ce n'est qu'à partir du milieu du vingtième siècle que les institutions universitaires s'intéressent, d'abord de manière isolée, à la mixité organo-minérale dans le domaine des matériaux. Les communautés associées aux recherches sur les argiles, les zéolithes, les verres et céramiques par synthèse à basse température (méthodes sol-gel), les polymères et les nouveaux précurseurs moléculaires hybrides contribuent tous à cette thématique. Mais ce n'est qu'au début des années 1990 qu'a vraiment lieu la prise de conscience collective, la création de cette nouvelle école de pensée alimentée par l'organisation de nombreux colloques et conférences fortement transdisciplinaires et pluridisciplinaires (chimie, physique, biologie). Ces échanges fructueux ont non seulement donné lieu à de nombreuses collaborations mais aussi ont permis d'ouvrir de nouveaux axes de recherches, en particulier ceux associés aux approches biomimétiques ou bioinspirées conduisant à l'élaboration de matériaux hybrides fonctionnels à structures hiérarchiques.

des composantes (minérale par exemple) ce qui permet de visualiser par microscopie la texture poreuse des tissus déminéralisés. En s'inspirant de ces concepts le chimiste va utiliser les molécules ou polymères amphiphiles les plus simples connues pour leurs propriétés d'auto-assemblage comme par exemple les savons, qui en fonction de leurs structures moléculaires, et de leur concentration, s'auto-assemblent dans l'eau en agrégats micellaires de structures très variées. La seconde étape de son travail va consister à coupler ces phases micellaires cristal liquide avec un processus de minéralisation ou de polycondensation minérale par chimie douce afin de ne pas détruire la matière organique constituant l'échafaudage. A cette étape le chimiste n'est plus limité aux minéraux naturels qui ne sont pas toujours stables dans les conditions d'usage associées à l'étude de certaines propriétés physiques. Il peut exploiter toute la richesse chimique des éléments du tableau de la classification périodique. Après minéralisation des phases micellaires, dans une dernière étape les micelles

peuvent être éliminées par simple lavage révélant ainsi une porosité parfaitement calibrée emprisonnée par la charpente minérale. La taille des pores correspond au diamètre des micelles et peut être calibrée entre le nanomètre et quelques dizaines de nanomètres. Selon la nature précurseur minéralisateur sélectionné, la phase finale obtenue peut être entièrement minérale : de la silice ou des oxydes métalliques tel l'oxyde de Titane semi-conducteur connu pour ses propriétés optiques, électriques, catalytiques par exemple. Par contre en sélectionnant, un précurseur hybride porteur d'une composante organique greffée, on obtient des matériaux mésoporeux hybrides dans lesquels les fonctions organiques décorent la surface des pores dans le matériau hybride obtenu in fine, ce qui permet ainsi d'obtenir des matériaux fonctionnels « sur mesure ». Les matériaux mésoporeux résultants de ces stratégies bio-inspirées présentent des surfaces particulièrement élevées et accessibles entraînant des réactivités et des possibilités d'échange de matière exaltées. De ce fait ces matériaux sont particulièrement intéressants pour des applications concernant le domaine de l'environnement et de l'énergie. Les composants de membranes, capteurs, catalyseurs, adsorbants, cellules photoélectrochimiques et photovoltaïques n'en sont que quelques exemples.

#### b- Matériaux hybrides autoréparables

L'endommagement d'un matériau est un phénomène multi-échelles. La rupture visible à l'échelle macroscopique est souvent générée par une cascade d'altérations : fendillement à l'échelle micronique, glissement à l'échelle mésoscopique ou supramoléculaire, rupture de liaisons à l'échelle moléculaire. La source de l'endommagement in fine étant la rupture de liaisons chimiques, c'est le contrôle aux échelles moléculaire et mésoscopique, de leurs forces et de leurs dynamiques qui peut permettre la réparation totale ou partielle d'un matériau. De nombreux matériaux de la nature cicatrisent, s'auto-réparent, se régénèrent sur une échelle de temps allant de l'heure à plusieurs mois. L'analyse des concepts et expériences reportés dans la littérature concernant les bio-hybrides autoréparables tels que ceux constituant le byssus des moules, matériau à la fois très extensible, dur et bon absorbant des chocs permet de synthétiser de nouveaux matériaux hybrides autoréparables. En effet, le byssus est un composite fibreux constitué de fagots de filaments *élastiques* (hélices de collagène), flanqués de part et d'autre de domaines *réticulants* latéraux *plus durs* terminés par des *zones sacrificielles* riches en histidines, molécules connues pour complexer les cations métalliques divalents comme le cuivre ou le zinc. Soumis à une contrainte, les filaments renforcés par les zones réticulées, peuvent supporter une déformation élastique importante jusqu'à un certain stade. Au delà, la rupture de certains filaments à lieu *via* les *zones sacrificielles dynamiques* par coupure de liaisons de coordination associant des métaux et les fonctions complexantes de l'histidine. La réparation au repos par reformation des liaisons brisées, dans l'eau de mer a lieu en un peu plus d'une dizaine de jours, temps au cours duquel le byssus récupère 80-90% de sa dureté et de son élasticité. Riche de ces enseignements le chimiste peut concevoir un modèle simple bio-inspiré de matériaux hybrides auto-réparables. Pour cela, nous avons élaboré des systèmes hybrides organiques-inorganiques dynamiques à base de polymères élastomères (*zone élastique*). Les chaînes macromoléculaires sont liées les unes aux autres (ou *réticulées*) par des entités de petite taille à caractère minéral : des clusters oxométalliques cationiques (*zones rigides*). Le caractère élastomère de la composante organique de l'hybride conduit à une déformation élastique du matériau, c'est à dire une déformation réversible. L'interface entre les clusters et le polymère représente la *zone sacrificielle dynamique*. Cette interface hybride correspond à des liaisons chimiques électrostatiques entre les pôles positifs du cluster et les maillons d'accrochage négatifs distribués au sein des chaînes de polymère. C'est la dynamique de cette interface, associée à la mobilité due aux propriétés élastomères du polymère organique qui va permettre d'auto-réparer ces matériaux hybrides. En effet, si l'on sectionne ce matériau hybride et que l'on recolle les deux morceaux en les mettant en contact, celui-ci s'auto-répare dans des temps plus ou moins longs en fonction de la température. Le matériau récupère 80% de ses propriétés mécaniques initiales en deux semaines à température ambiante ou en deux heures si l'on stimule le système par un léger chauffage (90°C). La route des polymères hybrides auto-réparables construits sur mesure est ouverte !

c- Les surfaces texturées multifonctionnelles inspirées du mode de fonctionnement de certaines plantes carnivore telles que la sarracénie pourpre sont particulièrement intéressantes car elles permettent de générer des propriétés très originales. Dans une atmosphère relativement sèche les insectes visiteurs (fourmis par exemple) peuvent se déplacer sans aucune difficulté sur les lèvres de la plante et donc s'y accoutumer. Par contre lorsque l'humidité ambiante augmente la surface hydrophile nano- et micro-structurée des lèvres de la plante se gorge d'eau qui deviennent extrêmement glissantes empêchant ainsi toute possibilité d'adhésion aux fourmis (dont les extrémités des pattes sont grasses). Ces dernières glissent irrémédiablement vers l'estomac de ces fatales beautés. Cette plante capture ainsi les insectes dont elle se nourrit. C'est l'association d'une surface structurée à plusieurs échelles remplie par un liquide de forte affinité et d'un film très mince de ce liquide sur la surface qui conduit à l'exaltation des propriétés de non-adhésion. Ces concepts permettent de générer des surfaces bio-inspirées nommées SLIPS (slippery liquid-infused porous surface(s)\*) composées de matériaux poreux en polymères fluorés, remplis d'un liquide fluoré peu volatil. Les surfaces ainsi générées sont très

glissantes, omniphobes (l'eau, l'huile, le sang, le pétrole ne les mouillent pas), s'auto-réparent dans des temps de l'ordre de la seconde, sont stables sous pression (600 atmosphères) et résistent à l'adhésion de la glace. Ces surfaces bio-inspirées ultra-glissantes devraient permettre de développer des matériaux et systèmes originaux pour la manutention et le transport des fluides, le domaine médical, les capteurs, et les revêtements autonettoyants, anti-graffitis, anti-salissures pouvant travailler dans des conditions difficiles de température et de pression.

**\* J.Aizenberg et al., Nature, Vol 477, p 444, 2011**