

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MICROFABRICATION DIRECTE DE LIENS SACRIFICIELS AU SEIN DE
FIBRES POLYMÉRIQUES PAR MANIPULATION D'UNE INSTABILITÉ
FLUIDIQUE

RENAUD PASSIEUX

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE MÉCANIQUE)

FÉVRIER 2015

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MICROFABRICATION DIRECTE DE LIENS SACRIFICIELS AU SEIN DE FIBRES
POLYMÉRIQUES PAR MANIPULATION D'UNE INSTABILITÉ FLUIDIQUE

présenté par : PASSIEUX Renaud

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. VÉTEL Jérôme, Doct., président

M. GOSSELIN Frédéric, Doct., membre et directeur de recherche

M. TERRIAULT Daniel, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. BARTHELAT François, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Dans un premier temps, je tiens à remercier le professeur Frédérick Gosselin qui m'a confié cet élégant projet et m'a accompagné tout au long de mon travail en tant que directeur de recherche. Je remercie évidemment le professeur Daniel Therriault qui a joué le rôle de co-directeur. Cette équipe directrice fut très présente et leur entente a permis une répartition des conseils techniques et plus généraux très efficace. Leur recadrage autant sur des points expérimentaux, méthodologique, de rédaction ou même artistiques ont été précieux dans la réalisation des contributions de ma maîtrise.

Je tiens à remercier les différentes générations d'étudiants que j'ai pu côtoyer au LM², notamment Lucas Berto et Benjamin Le Dafniet qui ont travaillé sur d'autres aspects du concept global, Nicolas Guérin, Maxime Arguin, Anne Marie Lanouette et Xavier Cauchy qui m'ont accueilli dans le monde Québécois, qui furent très inspirant et sont devenus des amis. Je tiens spécialement à remercier Leigh Guthrie qui a su relancer la machine lorsque les résultats semblaient stagner. Il me faut souligner la bonne ambiance au sein du laboratoire.

Je tiens aussi à adresser des remerciements pour les générations de colocataires passés au 3831 et qui sont devenus mes proches, notamment Etienne pour m'avoir montré comment profiter du froid, Erwan pour toutes nos discussions philosophiques et Marine pour tous les cafés. Je remercie aussi Florian Suc pour sa précieuse aide lors du montage du film.

Enfin, j'aimerais remercier mes amis de France que la distance n'a pas éloignés (malgré la qualité des fournisseurs internet), et bien sur ma famille pour son support à distance et pour les visites.

RÉSUMÉ

Une instabilité fluïdique est mise à contribution d'un procédé de microfabrication modifié afin de permettre la production de fibres directement structurées de liens sacrificiels durant la déposition, améliorant ainsi leurs propriétés mécaniques. En effet, lorsqu'un filament visqueux tombe sur une plateforme, les forces de compression axiales induisent un flambement poussant le filament à boucler sur lui-même. Lorsque l'on donne à la plateforme de déposition un mouvement de translation, l'écoulement du filament adopte différents patrons résultant en une déposition périodique et bouclante sur elle-même. Le procédé est adapté à un fluide polymérique de telle sorte que le filament visqueux durcisse. Les fibres ainsi obtenues possèdent des liens solides au nœud de chaque boucle, formés lors de la solidification. Lorsque les fibres sont soumises à des forces de traction, les nœuds brisent en premier, jouant le rôle de liens sacrificiels, tandis que les longueurs contenues dans les boucles se déplient, jouant le rôle de longueurs cachées. Les mécanismes de liens sacrificiels et longueur cachée sont connus pour améliorer la ténacité de plusieurs matériaux naturels. Le but final du projet est d'implémenter un procédé fournissant aux fibres une structure améliorant leur ténacité dès leur production.

En plus de la création de nombreuses microfibrés, cette maîtrise a donné lieu à la participation à une conférence (IMECE Montréal 2014), à un article de conférence et à un article format lettre (soumis à *Nature Materials*), présenté dans le ce mémoire. La soumission a été accompagnée d'une vidéo de présentation de l'article. Les contributions ont aussi été une vidéo décrivant le procédé de fabrication et remportant la seconde place au concours vidéo « Gallery of Mechanics » de la conférence NewMech 2013, ainsi qu'une photographie démontrant la précision microscopique du procédé, remportant le concours Génie en image, Polytechnique 2014, visible en annexe. L'article soumis à *Nature Materials* est présenté à la suite d'une revue de littérature détaillée et de la méthodologie. L'article de conférence ainsi que la video candidate au concours NewMech sont présentés en Annexe.

ABSTRACT

A fluidic instability is involved in a microfabrication process to allow the direct manufacture of sacrificial bonds into polymeric fibers. As soon as a fluid falls onto a solid platform, it coils onto itself as a result of axial compressive forces and forms a pile of loops. If the solid platform is now translated at a given speed, the pattern of the deposition is affected, resulting in the creation of squiggly fibers with periodic patterns. As the extruded solution is polymeric, it dries and the filament becomes a removable fiber. During solidification, solid bonds are formed at the node of each loop. If the fiber is loaded in tension, bonds have to break first, playing the role of sacrificial bonds, and the loops are extended, playing the role of hidden length. Such mechanisms have been shown to enhance toughness of many natural materials. The purpose of this study is thus to produce fibers directly structured with mechanical toughening mechanisms.

The presented master led to the participation to a conference (IMECE Montréal 2014) and its corresponding technical paper, the redaction of a letter format submitted to Extreme Mechanics, as well as a winner photography of the “Génie en image” contest organized by École Polytechnique de Montréal and a second place at the competition “Gallery of Mechanics” organized at the conference NewMech2013. Papers and the photography are presented in this thesis, following a review of the literature and a description of the used methodology.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES	X
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XII
LISTE DES ANNEXES.....	XIV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	3
2.1 Biomimétisme	3
2.1.1 Revue des mécanismes naturels améliorant la ténacité des matériaux	3
2.1.2 Liens sacrificiels dans la nature	4
2.1.3 Comportement mécanique des liens sacrificiels	5
2.1.4 Absorption d'énergie par des systèmes synthétiques	6
2.1.5 Reproduction de liens sacrificiels	7
2.2 Impression 3D par couches et procédés à forme libre	8
2.2.1 Déposition d'un filament fondu	8
2.2.2 Déposition d'un filament visqueux de polymère dissout (Solvent Casting).....	9
2.3 Effet d'enroulement d'un filament visqueux percutant une surface	10
2.3.1 Flambement d'un ruban visqueux accumulé sur une surface fixe	11
2.3.2 Enroulement de filament visqueux sur une surface fixe	12

2.3.3	Enroulement de filament visqueux sur une surface mobile	13
2.3.4	Applications du bouclage d'un filament visqueux par instabilité dans le domaine dominé par les forces visqueuses	15
2.4	Acide Poly(lactique).....	18
2.4.1	Propriétés du PLA	18
2.4.2	Propriétés du PLA dissout dans du dichlorométhane.....	19
2.4.3	Propriétés du PLA chauffé	19
CHAPITRE 3	MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE	21
3.1	Matériaux et procédés	21
3.1.1	Procédé utilisant l'évaporation rapide du solvant	21
3.1.2	Procédé utilisant l'extrusion à chaud	22
3.2	Caractérisation des fibres	23
3.3	Tests de traction	24
CHAPITRE 4	ARTICLE 1 : INSTABILITY-ASSISTED 3D PRINTING OF MICRO-STRUCTURED FIBERS FEATURING SACRIFICIAL BONDS	25
4.1	Présentation de l'article format lettre	25
4.2	Article de publication	27
4.2.1	MATERIALS AND METHODS:.....	27
4.2.2	INTRODUCTION:.....	30
4.2.3	FIBERS GEOMETRY	32
4.2.4	FIBERS MECHANICAL PROPERTIES:	35
4.2.5	CONCLUSION:	41
4.3	Dossier d'informations supplémentaires	42
4.3.1	SUPPLEMENTARY 1:.....	42
4.3.2	SUPPLEMENTARY 2 :.....	43

4.3.3	SUPPLEMENTARY VIDEOS :	44
4.4	Contribution des co-auteurs	45
4.5	Discussion à propos de l'article	46
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE	47
5.1	Travaux futurs	47
CHAPITRE 6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	49
BIBLIOGRAPHIE		51
ANNEXES		58

LISTE DES TABLEAUX

Table 1: Different settings used for fiber production and tensile tests.....	29
--	----

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1: Mécanismes de blocage du glissement.....	4
Figure 2-2: images SEM de liens sacrificiels résistants à la fracture.....	5
Figure 2-3: mécanique des liens sacrificiels	6
Figure 2-4: Dissipateur d'énergie "freins fendeurs" ou "Sisyphé"	7
Figure 2-5: Bijoux produit par impression 3D	8
Figure 2-6: Schéma de procédé classique de FDM.....	9
Figure 2-7: Fabrication directe de formes hélicoïdales	10
Figure 2-8: Flambement de ruban visqueux	11
Figure 2-9: illustration de l'effet bouclant de la chute d'un filament visqueux	12
Figure 2-10: Montage de la machine à coudre fluïdique	14
Figure 2-11: procédé similaire à la machine à coudre fluïdique p	15
Figure 2-12: comparaison des patrons des fibres obtenues par électro-filage]	16
Figure 2-13: La machine à coudre fluïdique utilisée dans l'ar	17
Figure 3-14: Illustration des paramètres utilisés pour caractériser les fibres	23
Figure 4-15: Schematic representation of the deposition process.....	32
Figure 4-16: Photographs of PLA fibers	34
Figure 4-17: Tensile tests are performed on squiggly PLA fibers.....	35
Figure 4-18: Influence of fall height on mechanical properties of alternating fibers	37
Figure 4-19: Illustration of the causes of early break of fibers	39
Figure 4-20: Plot of the specific toughness of fibers.	40
Figure 4-21 Representative tensile curves specific to each type of pattern	43
Figure 4-22: Supplementary Video 1: Video of the IFDM.....	44

Figure 4-23: Supplementary Video 2: Video of the ISCP	44
Figure 4-24: Supplementary Video 3: Video of tensile testing of IFDM-made fibers	45
Figure 25: Supplementary Video 4: Video of tensile testing of ISCP-made fibers	45
Figure A-26: Photographie lauréate du concours "le génie en image"	58
Figure C-27: Schematic representation of the fabrication and testing	64
Figure C-28: Typical fiber patterns obtained as the speed ratio is varied	65
Figure C-29: Processing parameter map of instability pattern	67
Figure C-30: Variation of the spatial frequency of the instability	68
Figure C-31: Representative tensile curves	69

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

α, β, γ	Désignation des liens sacrificiels
ε^*	Déformation apparente
λ	Longueur d'onde du patron périodique des fibres
ν	Viscosité cinématique
σ^*	Effort apparent
σ^*_{Bond}	Effort apparent du lien sacrificiel
$\sigma^*_{Bench.}$	Effort apparent de la fibre droite
$\sigma^*_{Backbone.}$	Effort de rupture apparent du backbone
Ω_C	Fréquence de rotation
A	Amplitude des boucles
d_t	Diamètre du filament extrudé
d_t	Diamètre de la fibre solide
DCM	Dichloro-méthane
F	Force appliquée sur la fibre
g	Gravitational acceleration
H	Hauteur de déposition
\hat{H}	Hauteur adimensionnelle
I-FDM	Fabrication par deposition de filament fondu assisté par instabilité, pour Instability assisted-Fused Deposition

Modeling

I-SCP	Fabrication par déposition de filament de polymère dissout assisté par instabilité, pour Instability assisted-Solvent Casting
K_a	Raideur apparente
U_T^*	Ténacité de déformation
l_c	Longueur de contour des fibres
PLA	PolyLactic Acid
V_t	Vitesse d'extrusion du filament
V_p	Vitesse de la plateforme

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE.A.	PHOTOGRAPHIE DU CONCOURS "LE GÉNIE EN IMAGE"	58
ANNEXE.B.	VIDEO NEW MECH.....	59
ANNEXE.C.	ARTICLE 2: CREATION OF SACRIFICIAL BONDS BY VISCOUS FLOW INSTABILITY	60

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La production de fibres plus tenaces est recherchée pour diverses applications : filet protecteurs, cordes d'escalade, gilet par balle, etc... L'utilisation de procédé chimique a permis la production de fibres d'aramide dites ultra tenaces mais peu amicales avec l'environnement [1], alors que la soie d'araignée est largement plus tenace [2] et utilise de l'eau comme solvant. L'inspiration pourrait donc venir de l'observation des matériaux naturels.

Les propriétés mécaniques des matériaux naturels sont surprenantes car souvent largement supérieures aux propriétés intrinsèques de leurs constituants, aussi bien en termes de ténacité [3] que de module élastique [2]. La valeur ajoutée ne provient pas de traitements thermiques, énergétiques ou polluants mais du haut niveau d'organisation structural qui peut être observé à plusieurs échelles [4]. Un des systèmes fréquemment répertorié à l'échelle moléculaire dans les mécanismes améliorant la ténacité des matériaux est le concept de lien sacrificiel et longueur cachée [5]. Des liens que forment une chaîne bouclée avec elle-même ou avec ses voisines permettent à certaines longueurs de ne pas subir les forces de traction. Les liens sont souvent des liaisons non covalentes et brisent avant la rupture des chaînes moléculaires, libérant les longueurs cachées. Le bris des liens ainsi que l'extension des chaînes moléculaires augmentent la quantité d'énergie finalement absorbée par les chaînes moléculaires avant de briser. L'abstraction des mécanismes régissant ce concept devrait permettre d'améliorer la ténacité des fibres, à condition d'implémenter un procédé permettant de les reproduire efficacement à petite échelle.

L'objectif principal de ce projet est d'optimiser le procédé décrit par la suite afin de créer des liens sacrificiels sur des microfibrilles, de contrôler la force de ces liens et ainsi d'augmenter la ténacité des fibres.

Le procédé proposé met à contribution une instabilité fluïdique provoquant le mouvement circulaire d'un filament visqueux tombant sur une plateforme [6], comme on peut l'observer avec du sirop d'érable tombant d'une cuillère et bouclant sur lui-même lorsqu'il atteint par exemple un pancake. Des fibres solides et bouclant sur elles-mêmes sont obtenues en extrudant du PLA dissout (qui solidifie par évaporation rapide du solvant) ou de PLA fondu (solidifiant par refroidissement des polymères) collecté par une plateforme se déplaçant à une vitesse inférieure à la vitesse d'extrusion, afin de provoquer une accumulation de fluïde à l'origine d'une instabilité fluïdique, à la manière de la machine à coudre du liquide présentée dans la réf [7]. Lors de la

solidification des fibres, des liens solides se forment aux places où la fibre se recouvre. La fréquence ainsi que la force de ces liens sont contrôlées par les paramétrages du procédé tels que la hauteur de déposition ou la vitesse de la plateforme.

Des tests de traction sont effectués afin de relever l'existence et la force des liens sacrificiels. L'élongation ainsi que la ténacité des fibres sont comparées à des fibres droites de mêmes longueurs. Les résultats montrent que les défauts induits par le cassage des liens les plus forts, la flexion induite au sommet des boucles lors du dépliage ou encore la torsion résultant du déroulement des fibres contrebalancent les gains permis par le bris des liens. Une optimisation des paramètres doit permettre l'obtention de liens assez forts permettant cependant à la fibre de se dérouler totalement.

Ce mémoire est présenté sous la forme d'un mémoire par article. Le chapitre 1 présentera une revue globale de la littérature. Le chapitre 2 s'étendra plus sur les matériaux utilisés et sur la méthodologie des procédés utilisés. Le chapitre 3 présente l'article au format lettre, ainsi qu'une mise en contexte et un cours résumé. Le chapitre 4 présente une discussion relative à l'article tandis que le chapitre 5 comporte une discussion générale sur les travaux réalisés dans la maîtrise. Enfin l'image remportant le 1^{er} prix du concours « le génie en image », la vidéo qui a glané la seconde place au concours NewMech2013 et l'article de conférence présenté pour la conférence IMECE 2014 sont présentés en Annexe.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Les améliorations de procédés pour améliorer directement les propriétés des matériaux sont souvent énergétiques ou peu respectueuses de l'environnement ou utilisent des ressources se raréfiant. Ces problèmes ont poussé la communauté scientifique à observer de plus près les solutions présentes dans la nature, nécessitant peu d'énergie, utilisant des matériaux largement disponibles et donnant des résultats parfois supérieurs à ceux des meilleurs systèmes synthétiques, souvent réalisés à l'aide de structures organisées à plusieurs échelles.

La présente revue de littérature se penche sur ces solutions, particulièrement celle du système liens sacrificiels. Des équivalents sont recherchés dans les systèmes synthétiques. Certains procédés de microfabrications sont aussi détaillés puisqu'ils sont nécessaires à la reproduction de systèmes microstructurés. Une instabilité fluïdique qui commence à être employée dans certaines applications de micro fabrication est décortiquée. Enfin les propriétés d'un polymère de plus en plus utilisé, l'acide polylactique (PLA), sont répertoriées.

2.1 Biomimétisme

Le terme biomimétisme est de plus en plus employé dans des articles de domaines très divers. Il désigne une approche dans laquelle la recherche de solution se fait en s'inspirant des solutions proposées par la nature. Celles-ci procurent l'avantage d'être respectueuses de l'environnement, utilisent des matières premières largement disponibles et sont parfois plus efficaces que les solutions synthétiques. Si la recherche d'inspiration par observation de la nature est ancestrale (avions, méthodes de chasse...), une nouvelle vague tend à la rendre systématique, sous l'impulsion de Janine Benyus [8], notamment grâce à des bases de données répertoriant et classifiant les solutions et mécanismes naturels mis à jour [9].

2.1.1 Revue des mécanismes naturels améliorant la ténacité des matériaux

La recherche de ténacité est un problème auquel la nature a été confrontée et auquel elle a répondu via l'utilisation de matériaux disponibles, sans traitements thermiques. Généralement, l'organisation dans une nano ou micro structure de composants simples confèrent à l'ensemble des propriétés mécaniques fortes à partir de matériaux intrinsèquement faibles. La nacre est

composée à 95% de carbonate de calcium structuré sous forme de micro-briques, ce qui lui confère une ténacité 3000 fois plus haute que celle de son composant à l'état intrinsèque. La propagation de fissure est rendue difficile par l'organisation en micro-brique illustrée dans la Figure 2-1. De plus celles-ci peuvent glisser les unes sur les autres pour permettre une grande elongation, tout en absorbant de l'énergie par friction, en tirant sur le liant inorganique et en bénéficiant de la forme sinusoïdale des « micro-briques » qui augmente la résistance au glissement. L'abstraction des mécanismes permet de les adapter à des solutions synthétiques, dites bio inspirées [10]. D'autres mécanismes ont été utilisés pour pourvoir une bonne ténacité aux écailles de poisson. Leur lien avec l'épiderme ainsi que l'arrangement des écailles les unes avec les autres permet d'absorber et restituer de l'énergie [11]. La présente étude tend à reproduire une autre solution fournie par la nature : le mécanisme de liens sacrificiels et de longueurs cachées (SBHL for sacrificial bonds and hidden length) [5].

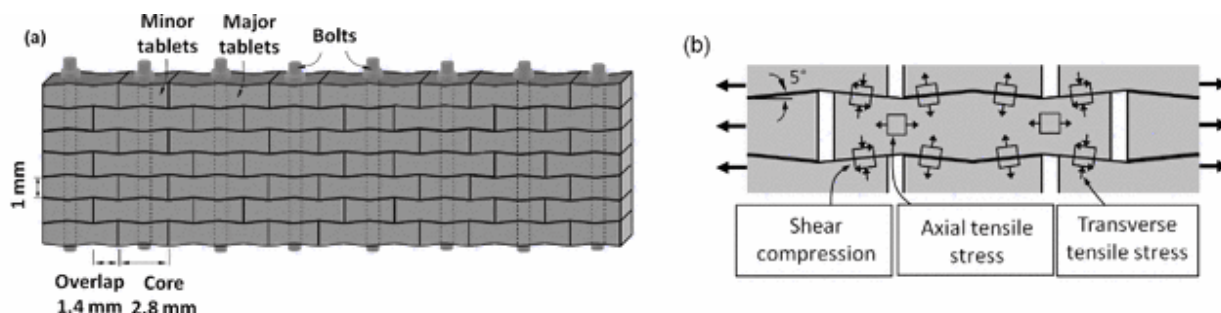


Figure 2-1: Mécanismes de blocage du glissement par la forme ondulée des "briques" composant la nacre (issu de ref [10])

2.1.2 Liens sacrificiels dans la nature

Les mécanismes mettant en jeu des liens sacrificiels et des longueurs cachées [12] participent à l'augmentation de la ténacité de plusieurs matériaux naturels comme les muscles [13], les os [5, 14] (Figure 2-2) la nacre [15], la soie d'araignée [16] ou encore les diatomées [17] dont les liens se recréent. Le fonctionnement de ces mécanismes et la courbe de traction qui leur est caractéristique est détaillée dans les sections suivantes.

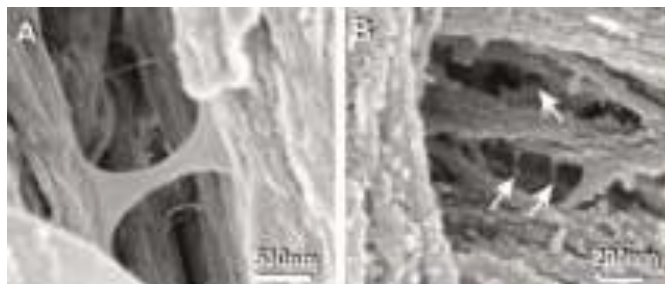


Figure 2-2: images SEM de liens sacrificiels résistants à la fracture au sein de la structure des os (issu de réf [5])

Il faut cependant relever la référence [18] qui modère l'enthousiasme soulevé par la soie d'araignée en montrant que la hauteur des résistances à la rupture relevées par les différentes études ne sont pas tant dues à la nanostructure de la soie qu'à la finesse du diamètre des fibres. Des fibres de matériaux synthétiques comme le nylon peuvent avoir une aussi bonne résistance à l'effort à condition que les tests soient effectués sur des fibres assez fines. On peut associer à cet article la référence [19] où la relation entre diamètre et résistance à l'effort est démontrée et où le procédé résulte aussi en fibres plus tenaces lorsqu'elles sont plus fines, probablement car elles n'ont pas le temps de vitrifier malgré l'alignement des chaînes moléculaires dû à l'étirement du filament durant le procédé d'électro filage. Cependant dans le cas des fibres de soie, la haute ténacité des fibres est due à la forte énergie de cohésion, autrement dit aux liens hydrogènes [18].

2.1.3 Comportement mécanique des liens sacrificiels

Le mécanisme des liens sacrificiels a été décrit dans plusieurs articles [12, 20] et est illustré dans la Figure 2-3. Il met en jeu des fibres qui se lient entre elles ou à elle-même. Les liens peuvent être assimilés à des fusibles qui résistent à une force moins importante que la fibre intrinsèque. Une partie des fibres ne participe pas à l'effort de traction car elle est « court-circuitée » par les liens qui transmettent l'effort directement à l'autre bout de la fibre ou à une autre fibre. On appelle cette partie la « longueur cachée ». Lorsque les liens Brisent cependant, cette longueur cachée est mise à contribution de la résistance à la traction et se déplie. Le bris des liens permet d'absorber de l'énergie (dissipée par la création de deux nouvelles surfaces). L'absorption d'énergie lors de l'extension de la fibre peut être perçue comme une diminution d'entropie à l'échelle moléculaire ou à une déformation plastique. La succession de bris de liens à des forces

relativement hautes et d'extensions de longueurs cachées à des forces relativement faibles induit des courbes de traction en dents de scie, dont le dernier pic, généralement plus haut, correspond au bris de la fibre principale. Les énergies dissipées par création de surfaces et par le déploiement des fibres s'ajoutent donc à l'énergie nécessaire pour casser une simple fibre de même longueur de contour mais sans boucles. Le système de liens sacrificiels et de longueur cachée permet ainsi d'augmenter la ténacité des fibres. Ce système naturel pourrait donc être adapté pour des applications humaines.

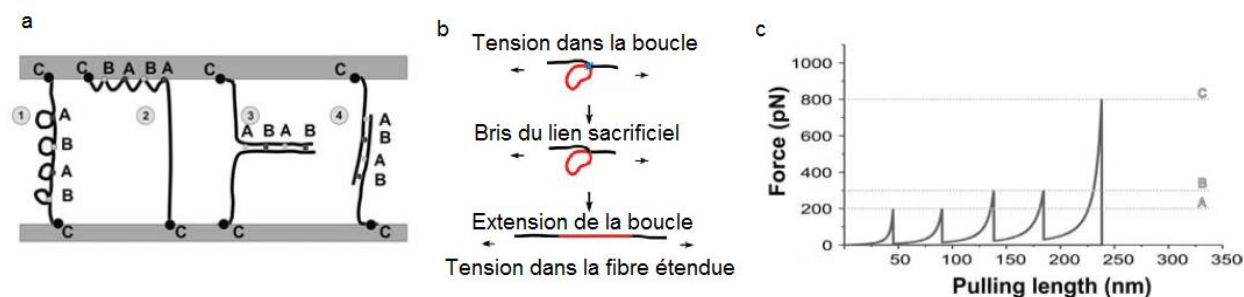


Figure 2-3: mécanique des liens sacrificiels A. schématisation de différents liens sacrificiels B. mécanisme de rupture et d'extension des longueurs cachées C. courbe caractéristique des liens sacrificiels (issus de réf [12])

2.1.4 Absorption d'énergie par des systèmes synthétiques

Les systèmes humains utilisés pour améliorer la ténacité spécifique des matériaux sont divers

2.1.4.1 Absorption d'énergie par friction

La dissipation d'énergie par friction est au cœur du mécanisme des «Eufs de Colomb (eggs of Columbus)» [21] de Pugno. Des nœuds coulants sont structurés sur des fibres (à l'échelle mésoscopique), de telle façon à ce qu'ils se resserrent lorsque la fibre travaille en traction. Les parties de fibre contenues dans la boucle frottent le nœud avant de s'ajouter à la longueur disponible pour le travail en traction. Ce mécanisme est comparable à celui des liens sacrificiels. La dissipation d'énergie de déformation entropique est remplacée par la dissipation par friction et le concept de longueur cachée est également la longueur contenue dans la boucle.

Les câbles en acier destinés à retenir les roches lors d'un éboulement, dit parades, peuvent contenir des freins dissipatifs d'énergie [22] qui se comportent comme les nœuds de Colombus présentés dans le paragraphe précédent.

2.1.4.2 Freins à déformation plastique

Les constructeurs de parades proposent aussi des systèmes appelés freins de fendeurs de tubes ou « freins Sisyphe » [22] dont une photo est présentée dans la Figure 2-4. Les câbles sont contenus dans des gaines métalliques et se terminent par une masse plus grande que les gaines. Le déplacement du câble implique que la masse fende les gainages et dissipe ainsi de l'énergie de déformation plastique.



Figure 2-4: Dissipateur d'énergie "freins fendeurs" ou "Sisyphe" (issus de réf [22])

2.1.5 Reproduction de liens sacrificiels

Des systèmes mettant en jeu le concept de lien sacrificiel ont été conçus à différentes échelles. Les systèmes de parades anti chutes de pierre proposent aussi un exemple de frein dissipateur d'énergie utilisant des liens sacrificiels [22].

Le concept de lien sacrificiel est plus souvent réalisé à l'échelle microscopique dans la nature, voire à l'échelle atomique. En effet les liens hydrogènes sont parfaits dans le rôle des liaisons amenées à briser à de plus faibles forces que la structure principale des molécules, faites de liaisons covalentes. Cependant de récents travaux cherchent à utiliser des liaisons covalentes comme sacrificielles [23]. Cela est réalisé par l'ajout de groupes (UPi) qui ont finalement le même rôle que des ramifications. Un second travail tendant à créer des liens sacrificiels à

l'échelle atomique renforce le lien entre des plaques de graphène fonctionnalisées et la matrice (du polyuréthane) avec des liaisons hydrogène. Les atomes d'oxygène absorbés par le graphène lors de la fonctionnalisation créent des liens avec les atomes d'hydrogène du polyuréthane.

Les travaux présentés dans ce mémoire se font à une échelle microscopique. Les liens sacrificiels sont des liaisons mécaniques provenant de l'enchevêtrement de deux parties d'une fibre polymérique.

2.2 Impression 3D par couches et procédés à forme libre

Après plus de 30 ans d'existence, l'impression 3D est en plein essor [24, 25]. Ce groupe de procédé ne se limite plus au prototypage rapide et commence à toucher l'aérospatial, le biomédical, l'industrie alimentaire ou encore la joaillerie comme illustré dans la Figure 2-5.



Figure 2-5: Bijoux produit par impression 3D illustrant les nouvelles possibilités (issu de réf [22], produit en titanium par Laser Sistering Machine)

2.2.1 Déposition d'un filament fondu

Parmi les nombreux procédés de fabrication 3D, l'approche de dépose d'un filament fondu (FDM, fused deposition modeling) [26], illustré dans la Figure 2-6, est à ce jour la plus simple à commercialiser et permet de créer des objets avec une précision dépendante de la finesse du filament extrudé. Les filaments sont déposés afin d'obtenir des fibres droites posées les unes sur les autres de manière à ce que l'empilement final produise la forme souhaitée.

Ce procédé et ses dérivés ont l'avantage de permettre facilement l'utilisation de plusieurs matériaux pour la même pièce (par rapport aux procédés de stéréolithographie par exemple). De

plus la variété des matériaux utilisables augmente constamment [25]. Aux premiers thermoplastiques utilisés se sont ajoutés des polymères chargés de poudres métalliques, céramiques. Les dérivés du procédé ont aussi permis d'imprimer des hydrogels et des encres biologiques (contenant des cellules) [27]. Cependant la taille des filaments issus de ce procédé (de l'ordre de 250 μ m, dépendamment des matériaux) limite la précision du procédé.

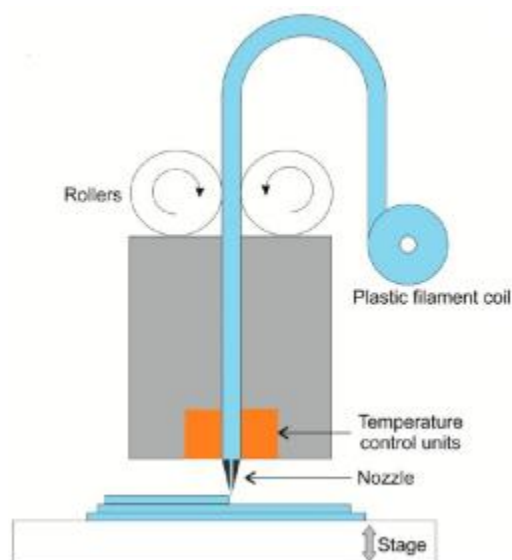


Figure 2-6: Schéma de procédé classique de FDM (issu de la réf [25])

2.2.2 Déposition d'un filament visqueux de polymère dissout (Solvent Casting)

De nouveaux procédés basés sur l'approche d'extrusion de polymère dissout ouvrent de nouvelles possibilités, comme la création de formes libres par une adaptation du filage à sec dans un procédé de déposition directe [28-30] comme illustré dans la Figure 2-7.

Un polymère est dissout dans un solvant volatil. Lorsque la solution est extrudée sous forme de filament, celui-ci se durcit dès la sortie de l'aiguille. L'utilisation d'une lampe U.V. permet d'accélérer l'évaporation ou selon le choix du polymère de forcer la polymérisation [29]. Il est possible de jouer sur la viscosité de la solution en diminuant sa concentration en polymère. Cela ne risque pas de détériorer le polymère, contrairement à l'élévation de température nécessaire à la baisse de viscosité dans le procédé de FDM classique. Le filament extrudé doit cependant être assez visqueux pour maintenir sa forme avant le durcissement.

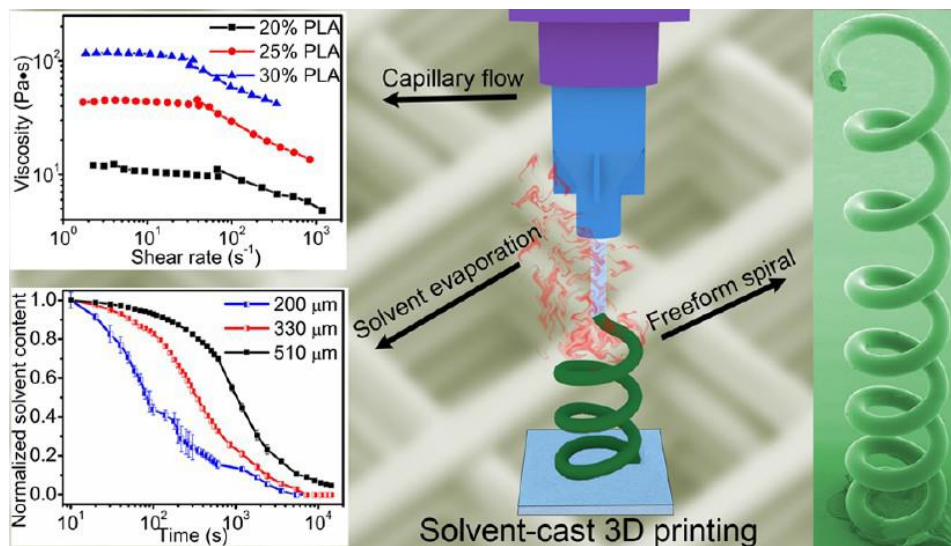


Figure 2-7: Fabrication directe de formes hélicoïdales par évaporation rapide du solvant (issu de la réf [30])

Les procédés utilisés dans ce mémoire sont basés sur l'approche FDM. Cependant la forme finale du produit n'est pas donnée par la succession de déposes de filaments droits comme dans le procédé classique, ni par les positions successives de la tête de déposition comme dans les procédés de fabrication à forme libre, mais par une instabilité fluïdique naturelle référée comme « liquid rope coiling instability » [31], que l'on pourrait traduire par l'enroulement de filament visqueux, et qui est détaillée dans la section suivante.

2.3 Effet d'enroulement d'un filament visqueux percutant une surface

L'effet rotationnel du filament visqueux est une instabilité fluïdique étudiée depuis plus d'un demi-siècle [31]. Ce phénomène et ses dérivés ont été sujets de plusieurs études, aussi bien numériques [32] qu'expérimentales [33].

2.3.1 Flambement d'un ruban visqueux accumulé sur une surface fixe

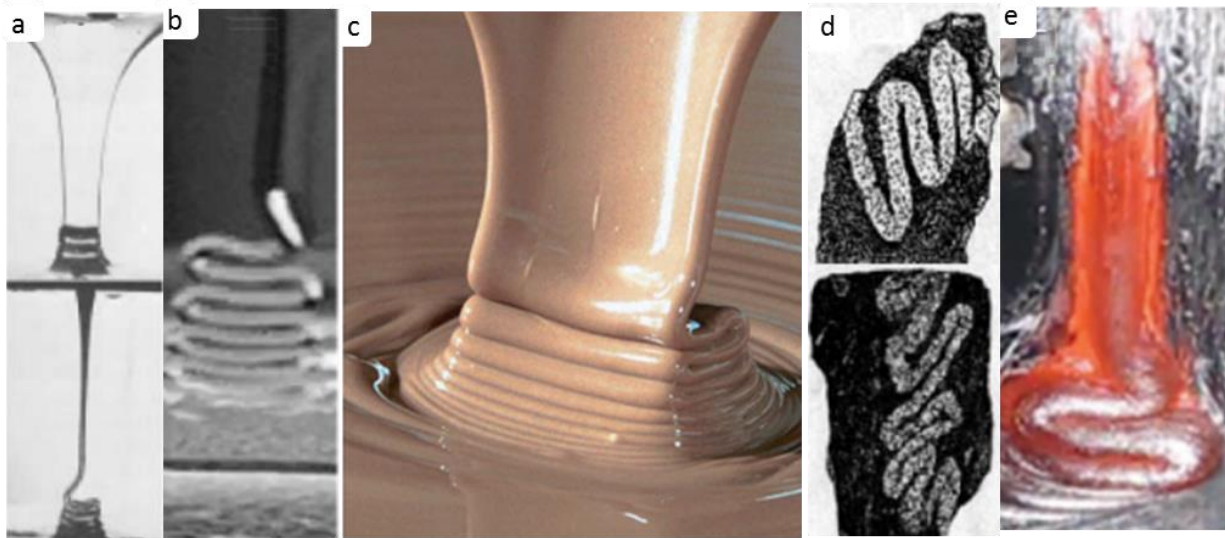


Figure 2-8: Flambement de ruban visqueux : a) Flambement d'un film d'huile de silicone (issu de la réf. [34]) b) Flambement d'un film de savon (issu de la réf. [34]) c) Flambement d'une nappe de chocolat (issu de la réf. [35]) d) Plis dans la formation des roches (issu de la réf. [34]) e) Flambement d'un écoulement de lave (issu de la réf. [36])

Lorsqu'un ruban de fluide coule sur une surface fluide, il flambe sur lui-même sous l'effet de son propre poids, comme illustré dans les Figure 2-9. L'épaisseur du ruban résulte en une instabilité plane dont le mouvement a été décrit dans la référence [34], particulièrement dans le régime visqueux de l'écoulement. Ce phénomène est répertorié à de nombreuses échelles (Figure 2-9) et sa compréhension peut aider à optimiser le remplissage d'un contenant dans l'industrie alimentaire [37], aider à comprendre la formation de sites géologiques par écoulement de laves ou le repliement du manteau terrestre [35].

2.3.2 Enroulement de filament visqueux sur une surface fixe



Figure 2-9: illustration de l'effet bouclant de la chute d'un filament visqueux sur une plateforme solide (issu de réf [38])

Lorsque le ruban épais est remplacé par un mince filament, le flambement axial ne résulte plus en un repliement mais à un mouvement rotationnel, comme illustré dans la Figure 2-9. L'effet d'enroulement de filament visqueux tombant sur une surface solide nous entoure. On peut le visualiser en laissant tomber du miel d'une cuillère sur sa rotie ou en pressant une bouteille de shampoing. En 1969, une des premières études sur un tel effet [39] le rapporte à une instabilité fluide due au flambement du filament qui résulte de la compression longitudinale. Des équations régissent la fréquence et l'amplitude du mouvement circulaire en fonction de la hauteur de chute, du diamètre du filament et de la vitesse de l'écoulement [37, 38, 40]. La fréquence de rotation est influencée par des forces d'origine visqueuse, gravitationnelle et inertielle [36]

$$\Omega_V \sim \frac{Q}{H d_t^2} \quad (1)$$

$$\Omega_G \sim \left(\frac{g Q^3}{v d_t^8} \right)^{1/4} \quad (2)$$

$$\Omega_I \sim \left(\frac{Q^4}{v d_t^{10}} \right)^{1/4} \quad (3)$$

avec Q le débit massique, H la hauteur de déposition, d_t le diamètre du filament, g la constante gravitationnelle, ν la viscosité cinématique et $\Omega_{V,G,I}$ la fréquence de rotation induite par les forces visqueuses, gravitationnelles et inertielles.

Le choix des paramètres allouent plus ou moins d'importance à chaque force. Un nombre adimensionnel sert alors de critère pour délimiter les zones de prédominance de chaque force [6].

$$\hat{H} = H * \left(\frac{g}{\nu^2}\right)^{1/3} \quad (4)$$

Lorsque ce critère est petit ($\hat{H} < 0.08$), les forces gravitationnelles et inertielles sont négligeables en comparaison des forces visqueuses [6]. On considère alors que la fréquence de rotation est dictée par la cinématique du problème (EQ.1). Il est notable que dans ces conditions le mouvement est indépendant de la viscosité du filament. On peut réécrire l'équation comme suit :

$$\Omega = \Omega_V \sim \frac{V_t}{H} \quad (5)$$

L'effet de sur-bouclage où l'empilement de boucles flambe à son tour, créant une double échelle de bouclage peut aussi être rapporté [41]. L'effet de bouclage du filament sous l'effet de la compression axiale est aussi retrouvé dans le procédé d'électro-filage. Ainsi le collecteur à la sortie du procédé peut être remplacé par un bassin d'eau pour obtenir des microfibrilles hélicoïdales [42, 43].

2.3.3 Enroulement de filament visqueux sur une surface mobile

Il est possible de répéter l'instabilité fluide sur une plateforme mobile comme illustré dans la Figure 2-10(a) afin d'obtenir différents patrons de déposition [7, 44] (Figure 2-10(b,c,d)). L'approche est similaire au procédé classique de déposition de filament (voir section 2.2.1) dans

lequel la vitesse d'extrusion du filament doit être égale à la vitesse relative de la plateforme sur laquelle le filament est déposé, afin d'obtenir une fibre droite (Figure 2-10(b)). Si la plateforme est trop rapide, le filament s'étire jusqu'à briser. Dans le procédé proposé, la vitesse de la plateforme est diminuée. Dans ce cas le fluide s'accumule et se comprime, ce qui provoque une instabilité fluide. Lorsque la vitesse de la plateforme est légèrement inférieure à celle du fluide, la compression axiale résulte en une oscillation latérale. Le patron de la déposition est alors une sinusoïdale et apparenté à des méandres (Figure 2-10(c)). En diminuant encore la vitesse de la plateforme on peut obtenir successivement des dépositions en W, en double boucle et plus fréquemment en boucles déposées alternativement des deux côtés de la ligne principale. Enfin lorsque la plateforme est assez lente pour avoir un effet négligeable sur la cinétique du filament (elle ne tire plus dessus), la géométrie du mouvement basique de l'effet de bouclage d'un filament liquide n'est plus affectée. On peut alors à nouveau observer un mouvement circulaire dans le référentiel de l'aiguille prévu par les Eq.1, 2 et 3 présentées dans la section précédente. La déposition a alors la forme d'une cycloïdale excentrée dans le référentiel de la plateforme. Elle prend alors la forme de boucles déposées régulièrement, toujours du même côté de la ligne principale (Figure 2-10(d)).

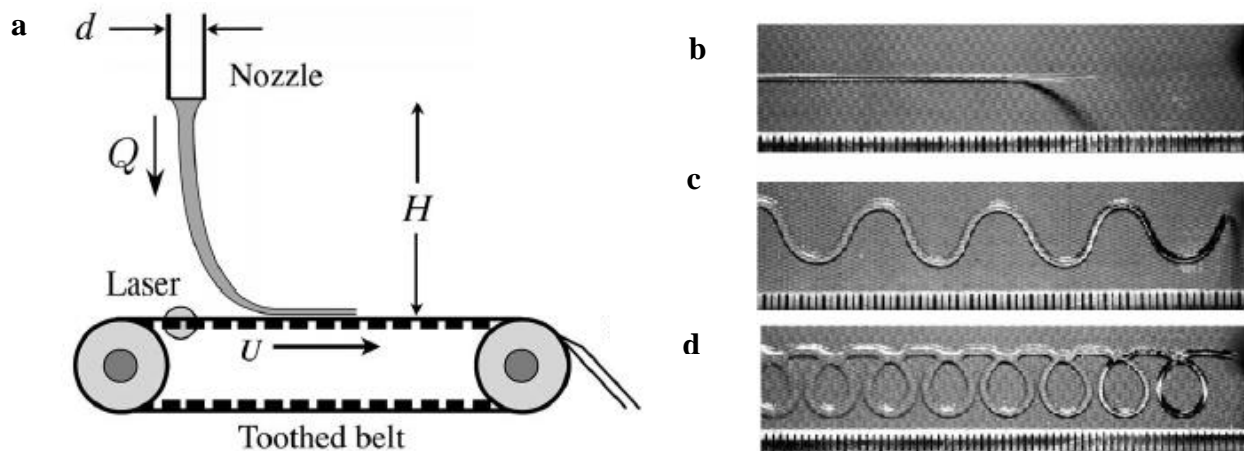


Figure 2-10: Montage de la machine à coudre fluide (a) et quelques-uns des patrons de déposition obtenus (b) (issus de réf [7, 33])

L'effet de la vitesse de la plateforme sur les fréquences des différents patrons de déposition a été étudié tant théoriquement qu'expérimentalement [33, 45, 46]. Le procédé permettant la création de tels patrons en faisant varier la vitesse du fluide ou de la plateforme est référencé comme « fluid-mechanical sewing machine » (machine à coudre fluide) dans les références précédentes.

Les patrons de déposition obtenus en extrudant des solutions Newtoniennes visqueuses ont aussi été répétés à l'échelle nanoscopique par électro-filage de solutions polymériques [43, 47]. Pour réaliser cela le collecteur de fibre peut avoir une vitesse de translation inférieure à la vitesse d'arrivée du filament, soit être un bassin contenant de l'eau circulante.

2.3.4 Applications du bouclage d'un filament visqueux par instabilité dans le domaine dominé par les forces visqueuses

Si l'effet de bouclage est connu depuis longtemps, très peu d'applications en ont été tirées. Les récentes études aidant à cerner le phénomène et l'essor de l'engouement pour les procédés à forme libre ont toutefois débouché sur la fabrication de fibres hélicoïdales, peuvent être étudiées pour la fabrication des non-tissés et ont trouvé des applications artistiques.

2.3.4.1 Applications répertoriées

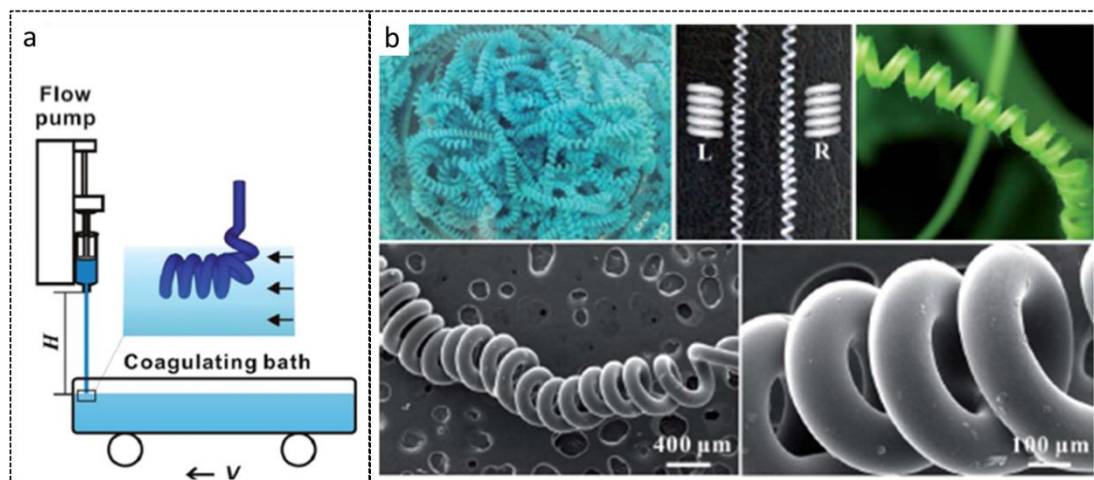


Figure 2-11: procédé similaire à la machine à coudre fluide pour obtenir des fibres hélicoïdales à l'échelle micrométrique ($d \sim 200 \mu\text{m}$) issu de ref ([48])

L'utilisation d'une solution polymérique dans la machine à coudre fluide permet d'obtenir des fibres solides, qui seront circulaires à condition qu'elles durcissent assez vite pour ne pas s'étaler sur la plateforme. Cela peut être réalisé en utilisant des fibres assez fines pour que la diffusion de température soit rapide, en utilisant un solvant très volatile ou un solvant hydrophile dans le cas où on trempe le filament dans un bassin d'eau à sa sortie du spinneret [49].

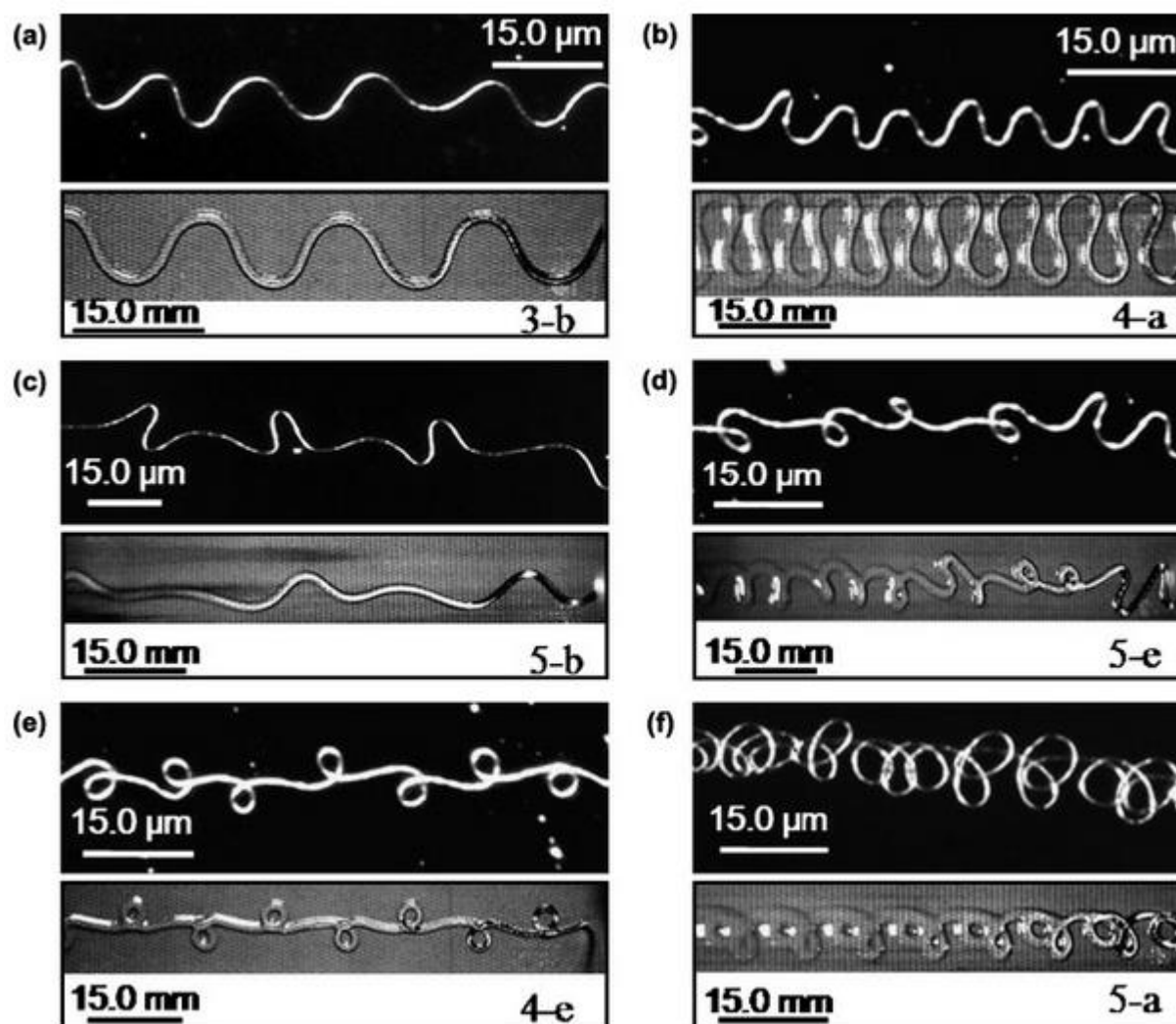


Figure 2-12: comparaison des patrons des fibres obtenues par électro-filage dans la réf [7] avec les patrons obtenus avec la machine à coudre fluide dans la réf [42]

Une telle adaptation du procédé à des solutions polymériques a été récemment utilisée pour créer des fibres hélicoïdales [48] comme illustré dans la Figure 2-11. La plateforme est dans ce cas remplacée par un bassin mouvant rempli d'eau. Le solvant hydrophile se disperse dans le bassin. Des fibres solides sont alors récupérées.

La fabrication de non tissés est aussi à rapprocher du procédé de machine à coudre fluide. Les jets de polymères s'enroulent en frappant le collecteur. Selon la vitesse de rotation du collecteur, les fibres ont des schémas d'enroulement très similaires [7] à ceux obtenus classiquement dans la réf. [42]. Cette similarité est illustrée dans la Figure 2-12.

Enfin des procédés proches de la machine à coudre fluide ont été utilisés à des fins artistiques, de la peinture est déversée depuis un récipient en translation au-dessus d'un canevas [50] comme illustré dans la Figure 2-13, ou pour produire des non tissés .

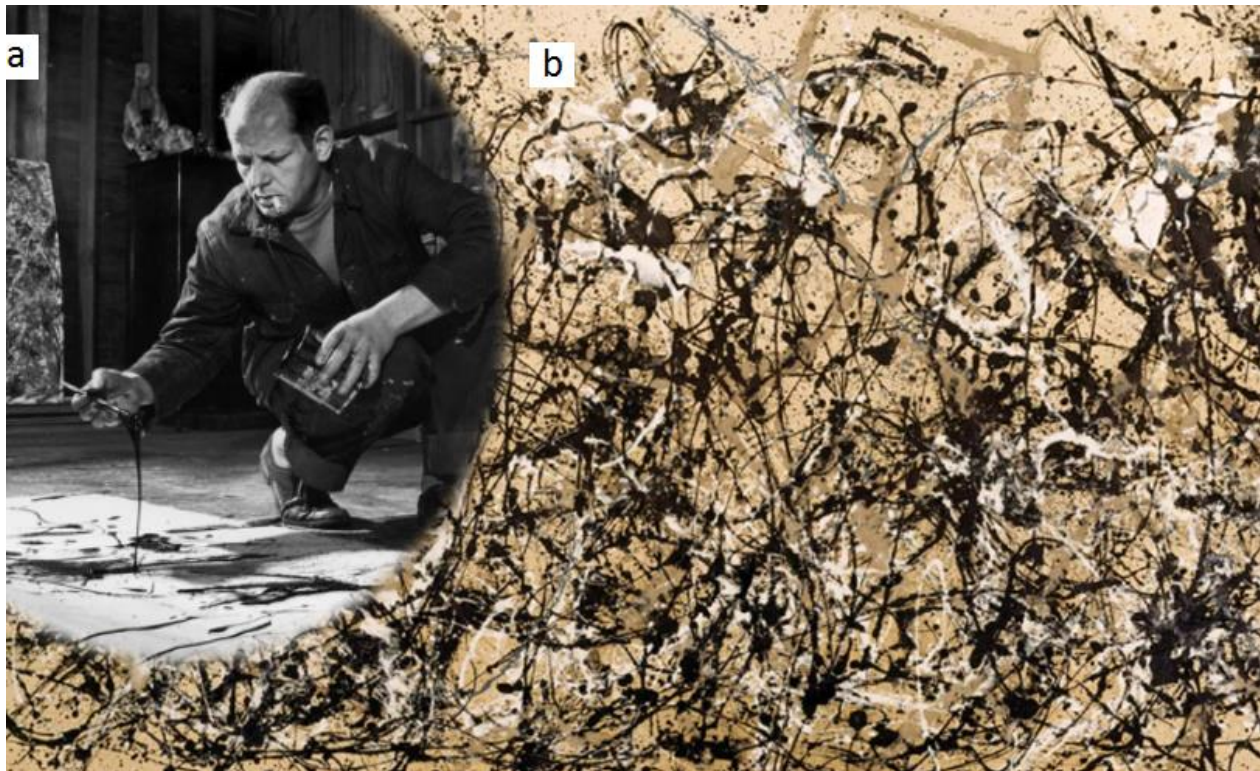


Figure 2-13: La machine à coudre fluide utilisée dans l'art: a) Jackson Pollock déversant la peinture sur un canevas b) le résultat artistique (issus de la réf. [50])

2.3.4.2 Applications futures proposées dans la littérature

Les applications envisageables avec la création de formes hélicoïdales sont mécaniques (micro ressorts comme dans la référence [48]), électroniques (l'augmentation de la surface disponible permet de stocker plus d'énergie) et dans la micro fluidique comme proposé dans la référence [43] (en effet les fibres créées peuvent être incorporées dans une matrice puis désintégrées ou dissoutes pour créer des micro tunnels hélicoïdaux). Dans la référence [42], le but est d'imiter le vrillage de la cellulose des plantes.

Dans ce mémoire, l'utilisation de la machine à coudre fluidique avec des solutions polymériques a pour but de structurer des liens sacrificiels sur des fibres à différentes échelles, comme détaillé dans la section suivante.

2.4 Acide Poly(lactique)

A l'heure où l'utilisation de ressources épuisables est montrée du doigt, le PLA est un polymère thermodurcissable biodégradable, produit à partir de la fermentation d'amidon (qui peut être tiré de différents végétaux selon la production locale). De plus le PLA peut être adapté à différents procédés comme en atteste le tableau récapitulatif de la référence [51]. L'injection dans un moule, le filage à chaud (melt spinning), le filage à sec (dry spinning), la filature par voie humide (wet spinning), ainsi que le filage humide à jet sec (dry-jet wet spinning), l'électro-filage, ou encore le soufflage du PLA sont détaillés dans la référence [52].

2.4.1 Propriétés du PLA

Les propriétés des fibres de PLA sont répertoriées dans la référence [51]. Ses températures de transition vitreuses et de fusion sont respectivement $T_g \sim 63^\circ\text{C}$ et $T_f \sim 176^\circ\text{C}$. Les propriétés mécaniques du polymère sont le reflet de la masse moléculaire, de l'orientation des fibres et du taux de cristallinité, elles dépendent énormément du type de procédé choisi mais aussi des paramètres utilisés au sein même du procédé (vitesse de collecte de la fibre, pourcentage du solvant utilisé...). Seules les valeurs correspondant au filage à chaud et filage à sec sont répertoriées ici puisqu'ils correspondent aux procédés utilisés durant la maîtrise.

Dans le cas de l'extrusion à chaud réalisée à 166 °C, le module élastique de la fibre dépend du ratio entre la vitesse du collecteur et celle du filament fondu. En effet, plus on tire la fibre, plus l'orientation moléculaire sera forte et facilitera la cristallisation. Le module d'Young varie de 2.8 GPa lorsque les vitesses d'extrusion et de collection sont égales, à 4.1 GPa pour les fibres les plus étirées créées. Seule la première valeur sera comparée à nos résultats puisque les fibres créées dans le cadre de la maîtrise ne sont pas étirées (elles sont mêmes comprimées puisque c'est la compression qui provoque l'enroulement). Dans ce cas la résistance à la rupture est 0.66 GPa et l'élongation finale est 25 %. Les fibres tracées à plus hautes températures augmentent le module d'Young et l'élongation maximale.

L'évaporation rapide du solvant (flash vaporization) lors d'un filage à froid permet d'obtenir des fibres largement plus extensibles (de l'ordre de 200 %), en revanche le module élastique (2 GPa) et la résistance à la rupture (0.1 GPa) sont amoindris.

Les valeurs reportées ci-dessus ne seront que difficilement comparables car les propriétés mécaniques peuvent dépendre du diamètre (surtout lorsque le diamètre des fibres est de l'ordre du micromètre [19] ou lorsqu'il faut considérer des endommagements surfaciques agissants comme concentrateur de contrainte [53]) et de la vitesse de traction. Ces valeurs ne sont pas données dans l'article référence. Cependant les valeurs des fibres structurées seront comparées à des fibres non structurées, créées et testées avec les mêmes paramètres.

2.4.2 Propriétés du PLA dissout dans du dichlorométhane

La rhéologie de la solution de PLA dissout dans du dichlorométhane (DCM) a été étudiée [30] pour plusieurs concentrations et présente un comportement rhéofluidifiant. Dans le cas d'une concentration massique de 25% (massique) de PLA, les valeurs de viscosité varient entre 10 et 50 Pa.s dans un intervalle de pression allant de 0 à 3 GPa [30]. La densité de la solution a été mesurée à 1.35g/cm³.

2.4.3 Propriétés du PLA chauffé

Les informations relatives à la viscosité des filaments de PLA à la température d'extrusion ne sont pas fournies par les fournisseurs. Cependant Othman répertorie dans son mémoire de thèse les propriétés des PLA utilisés dans l'industrie [54]. La masse molaire des filaments de PLA

commerciaux est aux alentours de $M_w \sim 100$ Kg/mol. Cela permet de connaître la viscosité à cisaillement nul en suivant la formule $\log(\mu_0) = -14.26 + 3.4 \log(M_w)$ à 180°C. Finalement la viscosité du filament à température d'extrusion est obtenue en suivant la théorie de Williams-Landel-Ferry :

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(\frac{-C_1(T-T_r)}{C_2+T-T_r}\right),$$

avec T_r la température de référence, $C_1 = 3.24 K^{-1}$ et $C_2 = 164.9 K^{-1}$. La viscosité apparente minimale calculée est proche de 500 Pa.s. La densité du PLA est de 1.25g/cm³ [54].

CHAPITRE 3 MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériaux et procédés

Le PLA est un matériau très usinable et déjà adapté à de nombreux procédés. Deux approches sont utilisées au cours de la maîtrise. La première est le filage à froid. Du PLA est dissout dans du DCM afin d'être extrudé. Le filament extrudé se solidifie suite à l'évaporation rapide du solvant. La seconde approche, l'extrusion à chaud, est plus conventionnelle et a été réalisée en collaboration avec Leigh Guthrie qui effectuait un stage au Laboratoire Mécanique Multiéchelle (Lm^2) de l'École Polytechnique, grâce à une imprimante 3D commerciale. Cela permet de montrer à quel point le concept est facilement reproductible. Les fibres sont ensuite caractérisées par le ratio entre les longueurs bout à bout et les longueurs du contour, par leur longueur d'onde et par la géométrie du patron formé.

3.1.1 Procédé utilisant l'évaporation rapide du solvant

Le premier procédé utilisé dans cette maîtrise suit l'approche du filage adaptée à la machine à coudre fluide (présentée section 2.3.3). Une solution de 25% massique de PLA dissout dans du DCM est contenue dans le réservoir d'une seringue. Un distributeur de pression associé à un système de vérin et piston est utilisé afin d'extruder la solution au travers d'une aiguille métallique de $100\mu\text{m}$ ou d'une aiguille de verre de $30\mu\text{m}$.

L'extrême fragilité de l'aiguille de verre rend son utilisation capricieuse. L'obturation des aiguilles était aussi fréquentes entre les dépositions. Afin de limiter les risques de blocages, les fibres de 7cm étaient tracées 20 par 20 sans relâcher la pression.

Le choix de la concentration s'est fait de telle sorte que la solution soit suffisamment visqueuse pour obtenir un filament mais suffisamment liquide pour parcourir la longueur de l'aiguille et être extrudé (la pression maximale étant de l'ordre de 1,5 GPa).

L'aiguille était maintenue et déplacée verticalement et horizontalement par un robot manipulateur utilisé en dehors de son rôle. Le support de la plateforme de déposition assurait le 3eme degré du déplacement relatif de l'aiguille.

La rhéologie du fluide a été étudiée [30] et présente un comportement rhéofluidifiant. De plus les valeurs de viscosité varient entre 10 et 50 Pa.s pour les valeurs de pression correspondantes au procédé. La densité de la solution a été mesurée à 1.35 g/cm^3 .

Le calcul du critère adimensionnel \hat{H} présenté dans la section 2.3.1 montre que la hauteur de déposition maximale pour assurer la prédominance des forces visqueuses et donc la non-dépendance à la viscosité est $H = 1.4 \text{ mm}$ dans le cas le moins favorable (à basse pression, lorsque le fluide est le plus visqueux).

3.1.2 Procédé utilisant l'extrusion à chaud

Les fibres en PLA fondu ont été réalisées par Leigh Guthrie, un stagiaire du labo. Une imprimante commerciale (Makerbot replicator) est utilisée en dehors de ses fonctions : sa tête de déposition reste immobile tandis qu'un tapis roulant (*Panasonic, M8M*25G4YGA*), complété d'un moteur contrôlant la vitesse (*GENESIS AC Motor speed control*), assure le déplacement de la plateforme de déposition. L'extrusion se fait à une température constante (230°C) de telle sorte que la vitesse d'extrusion est connue. Le contrôle de la vitesse du tapis roulant est permis par une molette.

Les informations relatives à la viscosité des filaments de PLA à la température d'extrusion ne sont pas fournies par les fournisseurs. Cependant les rangs de valeurs de poids moléculaires, la viscosité donnée à une température de référence et une formule de correspondance permet de situer la viscosité apparente minimale à environ 500 Pa.s [54] comme expliqué dans la section 2.4.3. La densité du PLA est de 1.25 g/cm^3 . Finalement la hauteur de déposition maximale qui assure les conditions du régime visqueux ($\hat{H} < 0.08$) est $H = 20 \text{ mm}$. La valeur exacte de la viscosité n'a pas d'importance tant que son ordre de grandeur nous assure d'être dans le régime visqueux.

Les lots de fibres sont tracés en ne changeant que la vitesse ou seulement la hauteur de déposition.

3.2 Caractérisation des fibres

Une fois les fibres tracées et solidifiées (leur forme est illustrée dans la Figure 3-14, leurs paramètres géométriques sont mesurés afin de s'assurer que les liens entre les paramètres et le patron de déposition correspondent à ceux fournis par la littérature dans le cas de fluide Newtoniens. L'amplitude, le rapport entre les longueurs d'onde et de contour et le diamètre des fibres sont donc relevés. Lors de l'étude mécanique, le diamètre permet de calculer la force relative (force/section). Il n'est cependant pas constant le long des boucles. Le diamètre moyen sera considéré. Le rapport de longueur et le diamètre permettent aussi de connaître la longueur totale, le volume et donc le poids des fibres testées mécaniquement par la suite. Le calcul de ces données sont cruciales lors du calcul de la ténacité des fibres.

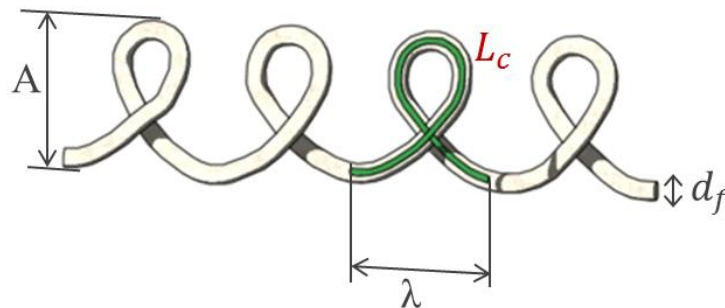


Figure 3-14: Illustration des paramètres utilisés pour caractériser les fibres : A l'amplitude, L_c la longueur de contour, λ la longueur d'onde et d_f le diamètre de la fibre solidifiée

Dans le cas du procédé utilisant l'évaporation rapide du solvant, la caractérisation géométrique permet de retrouver la vitesse du liquide grâce à l'équivalence entre le rapport des longueurs et le rapport des vitesses. Le procédé utilisant l'imprimante 3D est très régulier. La vitesse d'extrusion est toujours la même (30mm/s). La connaissance seule de la vitesse du tapis roulant permet donc de connaître le rapport de vitesse et donc le rapport de longueurs. Les mesures de longueur d'onde et de diamètre sont toujours nécessaires.

Finalement, les fibres sont caractérisées par les paramètres de déposition qui sont le ratio d'élanement H/d_t et le rapport de vitesse V_t/V_p ainsi que par les mesures caractéristiques de leur géométrie : Leur amplitude A , longueur d'onde λ ou nombre d'onde H/λ

où H est la hauteur de déposition et d_t le diamètre du filament (recalculé à partir du diamètre final de la fibre d_s)

3.3 Tests de traction

Les tests de tractions ont été effectués grâce à une machine hydraulique (MTS insight). Des pinces appropriées sont utilisées afin d'éviter le glissement des fibres (Lightweight from TESTRESSOURCES). Les tests sur les microfibrilles sont effectués en prenant une longueur initiale $l_0=10$ mm. Afin de suivre le standard ASTM D3822 - 07 proposant de provoquer un taux de déformation $240 \text{ \%} \cdot \text{mn}^{-1}$ nous avons effectué les tests à une vitesse de 24 mm/mn . Une cellule de force de 5 Newton a été utilisée. Les forces mises en jeu (de l'ordre de 0.05 N) étaient cependant trop faibles puisqu'elles ne représentent que 1 \% des capacités de la cellule. Cependant, en considérant l'échelle des forces mises en jeu, il est probable que le bruit des autres machines dans le laboratoire affectaient aussi la précision des mesures. La mise en évidence des liens sacrificiels a cependant été rendue possible.

Une autre stratégie a été utilisée pour les fibres issues du procédé d'extrusion chaude. Les applications ciblées des fibres étant avant tout de la résistance aux impacts, la vitesse maximale de la machine de traction (500 mm/mn) a été choisie. Il faut noter que la haute vitesse de traction a annihilé toute plasticité. La longueur initiale utilisée lors des tests principaux était 8.5 mm , le taux de déformation étant finalement $14000 \text{ \%} \cdot \text{mn}^{-1}$.

Les résultats sont analysés par la suite. L'effort à la rupture, l'élongation et la ténacité spécifique de rupture sont enregistrés, puis les valeurs sont analysées. Dans le cas des fibres extrudées à chaud, les courbes de traction permettent aussi d'analyser la résistance des liens sacrificiels.

La ténacité spécifique d'une fibre est l'énergie nécessaire pour la briser divisée par le poids de fibre contenu entre les pinces. Elle est calculée en multipliant chaque mesure de force par le déplacement effectué par les pinces entre deux mesures, puis divisé par le poids de la fibre. Celui-ci est calculé en multipliant la section par la longueur entre les pinces par le rapport de vitesse (donc le rapport de longueur), puis par la densité du PLA.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : INSTABILITY-ASSISTED 3D PRINTING OF MICRO-STRUCTURED FIBERS FEATURING SACRIFICIAL BONDS

R. Passieux, L. Guthrie, S. Hosseini Rad, M. Lévesque, D. Therriault, F.P. Gosselin*, soumis à « Nature Materials » en Janvier 2015

4.1 Présentation de l'article format lettre

L'article montre que le concept de création de liens sacrificiels par l'assistance d'une instabilité fluïdique est adaptable à différents procédés, que la géométrie des fibres est contrôlée, que des liens solides sont effectivement créés et que leur résistance est modulable par les paramètres de déposition. Il présente les défauts induits sur les fibres lors du bris des liens et du déroulement des boucles. Enfin il souligne les possibilités variées de propriétés mécaniques des fibres en fonction des paramètres de déposition.

A l'origine le papier devait montrer les travaux sur les microfibrés de PLA produites par filage à sec ainsi que les fibres produites en parallèle par une autre étudiante, par extrusion à chaud de polystyrène fondu. Les résultats provenant du procédé adapté à partir de l'imprimante 3D étant plus répétables, ils ont peu à peu remplacé les résultats relatifs à l'extrusion du polystyrène dans l'article en construction.

L'article commence par une revue de littérature rapide. Une section décrit le concept général, depuis la déposition polymérique jusqu'aux tests de traction, suivie de la section méthodologie.

Les résultats relatifs à la géométrie de la déposition sont détaillés. Les patrons de dépositions obtenus sont similaires à ceux obtenus auparavant dans la littérature et la fréquence de bouclage augmente linéairement avec la vitesse.

Une section décrivant les résultats mécaniques arrive par la suite. La force des liens sacrificiels peut bien être contrôlée en modifiant le rapport des vitesses du filament et de la plateforme de déposition en modifiant la hauteur de déposition. Cependant lorsque la résistance des liens est trop importante, elle implique des défauts trop importants dans la fibre. Celle-ci ne peut pas se dérouler totalement, ce qui diminue fortement la ténacité spécifique de la fibre.

L'optimisation des paramètres doit donc se faire afin d'obtenir des liens suffisamment faibles pour permettre le déroulement total des longueurs cachées et permettre ainsi à la fibre principale de participer à l'absorption d'énergie, mais suffisamment fort pour permettre l'absorption d'une quantité significative d'énergie et ne pas libérer les longueurs cachées trop vite.

Il a aussi été montré que la longueur des fibres testées est importante. En effet son augmentation augmente le nombre de liens. Lors des tests de traction sur les fibres de PLA extrudées à chaud, le nombre de boucles cassées dépassait rarement 5. Raccourcir la longueur des fibres testées permet d'augmenter la probabilité d'avoir un déroulement total des fibres. C'est dans ces conditions qu'il a été montré que le procédé utilisé pour créer des liens sacrificiels permet d'augmenter la ténacité des fibres présentant un patron avec des boucles des deux côtés. Il faut cependant noter que les fibres sinusoïdales ne présentant pas de liens sacrificiels donnent aussi des ténacités supérieures à celles des fibres droites, l'énergie utilisée pour aligner la fibre constituant la plus grande part d'énergie absorbée.

Finalement une section discussion permet de définir les défauts pouvant potentiellement réduire l'extensibilité des fibres. En brisant, les liens sacrificiels induisent un défaut à l'emplacement où ils s'étaient formés. Lorsque la boucle se déplie, elle est d'abord contractée. La partie au sommet de la boucle subit de la flexion. Le défaut induit par cette flexion est illustré. Enfin lorsque les boucles se déplient, elles subissent une torsion transmise à toute la fibre. Un test a permis de montrer que cette torsion est beaucoup moins forte dans les fibres bouclées alternativement dans les deux sens puisque la torsion des boucles se compense.

4.2 Article de publication

ABSTRACT

Sacrificial bonds in spider silk are an example of multi-scale mechanisms enhancing the mechanical properties of materials in nature. The mimicry of natural toughening mechanisms often involves processes able to generate highly sophisticated structures at small sizes, such as the instability-assisted 3D printing technique developed in this work. Here we show a direct writing approach assisted by a fluid flow instability referred to as “liquid rope coiling” which allows directly shaping structural sacrificial bonds on polymeric microfibers coiled in different periodic patterns. Two processes are implemented: (i) fused PLA solidifying by polymer cooling, and (ii) a solution of Poly(Lactic Acid) (PLA) dissolved in dichloromethane (DCM) solidifying by fast solvent evaporation. Tensile tests performed on fibers made with both processes result in saw tooth stress-strain curves confirming the presence of sacrificial bonds and hidden length mechanisms. Micro-structured fibers featuring sacrificial bonds exhibit an improved toughness in comparison to straight fibers. The instability-assisted 3D printing process developed here could lead to a one-step production of tough micro-fibers which could be used for safety net or energy dissipator, only by retro-fitting existing 3D printers with new control software.

4.2.1 MATERIALS AND METHODS:

a) Instability-assisted fused deposition modeling (IFDM)

A filament of Poly(Lactic Acid) (PLA) (MakerBot PLA orange) is fused at 230°C. At this temperature, the PLA viscosity is approximately $\sim 260 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [54] (calculations available in Supplementary Material 1). The filament is extruded through the printing head of a commercial 3D printer (MakerBot replicator) as illustrated by the Supplementary Video 1 (link to video 1). The thread has a diameter $d_t = 500 \mu\text{m}$ and is extruded at a constant speed $V_t = 30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. The thread solidifies as it cools in the ambient air (22°C) and is collected by a conveyor belt moving at a speed V_p . The deposition height H of the nozzle can be set between 5 to 50 mm by raising or lowering the support of the conveyor.

b) Instability-assisted solvent-cast printing (ISCP)

The fluid extruded is a 25 $w_t\%$ solution of PLA (grade 4032D, Nature works LLC, molecular weight $M_w = 207 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) dissolved in dichloromethane (DCM) (Sigma-Aldrich), a volatile solvent. After mixing the PLA in the DCM in a 20 mL sealed glass bottle, the solution is stored for 48h for complete dissolution to occur. The apparent viscosity of the shear-thinning solution varies from 10 to 50 Pa·s depending on the pressure applied in the process [30]. The PLA solution is extruded at a speed V_t through a 30 μm diameter pre-pulled glass needle (WPI, Pulled glass 30 μm) held by a computer-controlled robot (I&J2200-4, I&J Fisnar), as illustrated in Supplementary Video 2. Die swell effect and volume loss through solvent evaporation result in a thread diameter d_t different from that of the needle. The deposition height H is varied in a range between 200 to 500 μm . The thread solidifies via fast evaporation of the solvent and is collected onto a microscope glass slide (Fisherbrand) which is translating at a constant speed of $V_p = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ using the same robotic system.

c) Imagery

The geometry (l_c , λ , d_t) of the instability patterns is characterized by optical microscopy (BX-61, Olympus). The damaged surface left on the fiber after the break of a sacrificial bond is observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) (JSM-7600F, JEOL. Ltd.) on a fiber sputtered with gold for 15s.

The process parameters are described by the slenderness H/d_t and the speed ratio V_t/V_p . We consider the latter equal to the length ratio $V_t/V_p = l_c/\lambda$ since the deposition point travels the distance l_c as the platform concurrently travels the distance λ . The geometry of the fiber is characterized by the wave number H/λ .

d) Batches production and Mechanical tests

Six batches of fibers are produced either by IFDM or by ISCP in order to perform mechanical tests using an electromechanical machine (Insight MTS 50KN) with a 1000 N load cell for fibers produced via IFDM and a 5 N load cell for the smaller fibers produced via ISCP. Mechanical tests are repeated seven times for each set of parameters. Settings relative to the production and to the tensile testing of the batches are listed in Table 1.

Table 1: Different settings used for fiber production and tensile tests

Batch		Geometrical		Speed		Fiber	Tensile test	
Index	Method	H (mm)	d_t (μm)	V_t (mm/s)	V_p (mm/s)	pattern	l_0 (mm)	tensile speed (mm · min ⁻¹)
A	IFDM	[5 - 16]	500	35	[35 - 160]	all	–	–
B	IFDM	[5 - 50]	500	35	70	alternating	85	500
C	IFDM	[5 - 50]	500	35	122.5	coiling	85	500
D	IFDM	10	500	35	[35 - 192.5]	all	35	500
E	ISCP	[0.25 - 1]	30	[2 - 8]	2	all	–	–
F	ISCP	0.4	30	5.3	2	coiling	10	24

Batches A and E are produced for geometrical considerations but are not mechanically tested. Batches produced via IFDM (B, C, D) are tested at the maximum speed of the machine (500 mm·min⁻¹), resulting in different strain rate depending of l_0 . Initial test length was chosen to be $l_0 = 85$ mm for batches B and C in order to have a minimum of 3 loops between the clamps when testing the fibers produced with the higher H (with longer λ). Batch D is produced with different V_p varying from 35 to 192 mm·s⁻¹ to obtain all types of patterns. Initial test length is set at $l_0 = 35$ mm, minimum length allowing the presence of 3 loops for alternating pattern fibers exhibiting the longer λ .

Batch F is produced via ISCP. Initial test length and tensile speed were chosen according to the standard ASTM-D3822 ($l_0 = 10$ mm, strain rate = 240 % · min⁻¹). A long-distance microscope system (Model K2 DistaMax, Infinity) is used to observe the behavior of the microfibers during tensile tests.

4.2.2 INTRODUCTION:

Natural materials are often assembled into hierarchical microstructures, thus achieving far superior mechanical properties compared to the intrinsic properties of their constituents [4, 5, 55-57]. Toughening mechanisms involving sacrificial bonds and hidden lengths [12] are found in many tough natural materials such as muscle [13], bone [5, 14], nacre [15], spider silk [16] and diatoms [17]. As defined in ref. [58], sacrificial bonds consist of chemical connections that break before the main structural molecular chain. This breakage simultaneously releases a so-called hidden length which then unfolds and carries the load. This hierarchical configuration contributes to the energy required for the stretching and fracture of the structural molecular chain. We seek to apply this molecular scale mechanism at the microscopic level by fabricating micro-structured fibers featuring sacrificial bonds.

The toughening effect of structural hierarchy in natural materials has been emulated [56] in material microstructure by machining engineering materials such as silica [4, 59], or Poly(methyl methacrylate) (PMMA) [60] into significantly tougher microstructures. The advent of three-dimensional (3D) printing technologies (e.g., fused deposition modeling (FDM), UV-assisted and solvent-cast printing [28, 29]) enabled new possibilities for tailoring the mechanical properties of micro-structured composite materials. For example, 3D scaffolds printed out of fugitive ink were used to create microvascular networks inside a neat epoxy matrix. The networks were then infiltrated by a nanocomposite (i.e., polymer systems reinforced with nanofillers) in order to achieve a hierarchical multiscale material with enhanced properties [61, 62]. The traditional FDM approach consists in depositing fused filaments in a layer-by-layer fashion [26]. The printing parameters must be precisely tuned: the velocity of the thread coming out of the printing head must match the relative velocity of the deposition platform; otherwise the deposited filament can stretch and break if the thread is too slow, or becomes unstable due to a known fluid mechanical instability if the thread is too fast. Liquid rope coiling, as this instability is known [31], occurs when a thread of viscous liquid falls onto a surface and buckles due to the compressive stress, leading to a pile of regular and circular coils, e.g., a thread of honey falling from a spoon onto a toast. By moving the substrate onto which the viscous thread is falling, a rich variety of squiggly instability patterns can be generated. Through experimental [7, 33, 46] and numerical [45, 63] studies, viscous, inertial, gravitational and, to a lesser extent, capillary forces

have been shown to influence the coiling frequency [6, 36]. A similar instability has been observed by using elastic rods [64, 65] instead of a viscous fluid, and helical polymeric fibers [48] have been produced with the liquid rope coiling by having a viscous cellulose solution fall into a moving coagulating bath.

In this article, the liquid rope coiling instability is adapted to melt and solvent cast printing approaches [51, 52] to produce microstructured fibers with a one-step process. In the instability-assisted fused deposition modeling (IFDM) approach, a filament of Poly(Lactic Acid) (PLA) is fused and extruded before cooling and solidifying in ambient air. In the instability-assisted solvent cast printing approach (ISCP), a solution of PLA in dichloromethane is extruded in ambient air and solidifies as the solvent evaporates. Both approaches can be schematized as in Figure 4-15: a polymeric filament is extruded at a speed V_t and collected on a platform placed at a distance H below which moves at a constant speed V_p . Velocity parameters are tuned such that $V_t > V_p$, in order to cause different fluid instabilities resulting in the coiling of the spun thread onto the deposition platform and generating different periodic winding patterns. Tuning of process parameters results in micro-structured fibers exhibiting a periodic pattern (characterized by its contour length l_c , its wavelength λ and filament diameter d_t shown in Figure 4-15b) and structural bonds at the points where the thread intersects itself, represented by the bonds α and β in the schematic. Bond strength is quantified via tensile tests as illustrated in Figure 4-15b. The sequence of breakage of sacrificial bonds and the corresponding tensile curve are illustrated in Figure 4-15c. The first two peaks correspond to the break of bonds α and β , respectively. The last peak corresponds to the breakage of the core fiber also referred to as the backbone in analogy with the terminology of polymer chemistry. The dramatic drop of the force after the break of bonds α and β corresponds to the unwinding of the coiled loop length, referred to as the hidden length. Once the hidden lengths corresponding to the bonds are extended, the force is applied on the unfolded backbone which breaks.

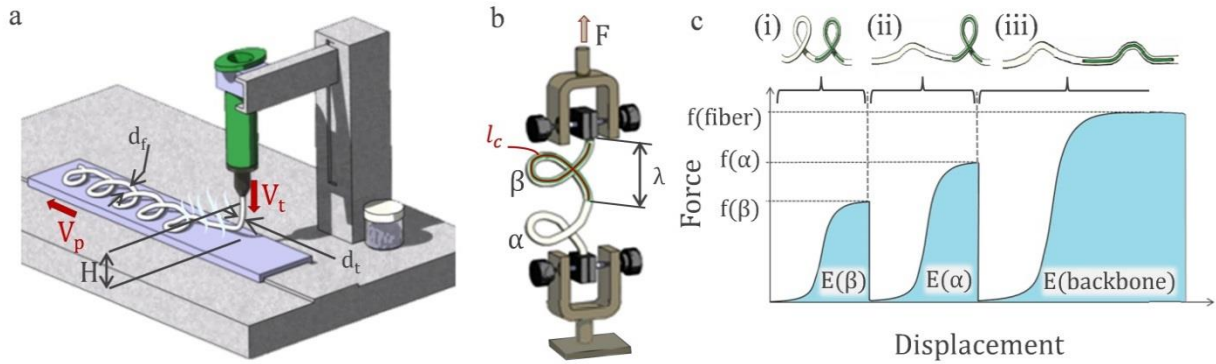


Figure 4-15: a) Schematic representation of the deposition process which variables are the deposition height H , thread diameter d_t , extrusion speed V_t , and platform speed V_p . The thread is coiled by a fluid instability and solidifies by solvent evaporation or polymer cooling. b) The produced fibers are characterized by a contour length l_c and a periodicity length λ . The behavior of fibers with sacrificial bonds (α , β) is characterized via tensile tests. c) Sacrificial bonds breakage and hidden length unfolding events are illustrated with a cartoon and result in specific saw-tooth tensile curve. First two peaks correspond to the breakage of bonds α and β when the force reaches their resistance value ($f(\alpha)$, $f(\beta)$). The drops of force correspond to the unfolding of loops. The last peak corresponds to the break of the backbone once the fiber has unfolded. The energy absorbed by the breakage of the bonds and unfolding of loops $E(\alpha)$ and $E(\beta)$ is added to the energy absorbed by the breakage of the unfolded backbone $E(\text{backbone})$.

4.2.3 FIBERS GEOMETRY

Fibers produced with both IFDM and ISCP for varying speed ratios V_t/V_p exhibit different patterns as shown in Figure 4-16a. The family portrait of the patterns resulting from both processes obtained with the same slenderness ratio ($H/d_t = 10$) are juxtaposed in order to underline their similarity despite more than one order of magnitude of scale *i.e.* for IFDM $d_t = 0.5$ mm; for ISCP, $d_t = 0.03$ mm. Straight fibers (—; also referred as catenary [33]), meandering (\blacktriangle), alternating (\blacksquare), coiling (\bullet), and overlapping (\blacklozenge) patterns are successively produced by increasing V_t/V_p as observed in previous macroscopic experiments using Newtonian fluid [7, 33, 46].

A process map (Figure 4-16b) inspired by the state diagram of ref. [33] is produced in order to understand and predict the pattern of deposition. The process map classifies the observed patterns with respect to the speed and height settings. The map can be divided in different zones dominated by one specific pattern. When $V_t/V_p < 1$, the platform stretches the thread which may either break or result in a thinner straight fiber. When the thread speed equals the platform speed (i.e., $V_t/V_p = 1$) the thread remains linear and gives rise to a simple straight fiber (Figure 4-16b; —). If the speed ratio V_t/V_p is slightly higher than one (Figure 4-16b; ▲) the accumulation of fluid induces a compressive force resulting in a bending instability; meandering patterns are thus produced. Speed ratios confined in a range between ~ 1.5 and ~ 2.5 may result in either coiling or alternating patterns (Figure 4-16b; ■). Alternating patterns, also called “figure of eight”, have been intensively studied in ref. [46]. For $V_t/V_p > 2.5$ the coiling motion of the thread is similar to the simple rope coiling instability observable with a motionless platform. Coiling patterns with distinct loops (Figure 4-16b; ●) are first produced. Upon increasing $V_t/V_p > 4$ an overlapping pattern is obtained with a superposition of loops (Figure 4-16b; ◆).

Observations of the geometry of instability patterns emphasize the robustness of the liquid rope coiling instability. In Figure 4-16c, the wave number H/λ calculated for fibers produced with parameters ensuring that the coiling motion occurs in the viscous regime (see Supplementary Material 1) is reported as a function of the speed ratio V_t/V_p . By considering only coiling patterns, H/λ increases linearly with V_t/V_p . This is the expected relationship for a Newtonian fluid coiling in the viscous regime [36]. Despite the many differences of scale and rheological properties between the processes implemented in this work and in the literature [7, 33, 46], the same deposition patterns are obtained with predictable wavelengths. Thus, by appropriately choosing the fabrication parameters, a predictable instability pattern can be selected.

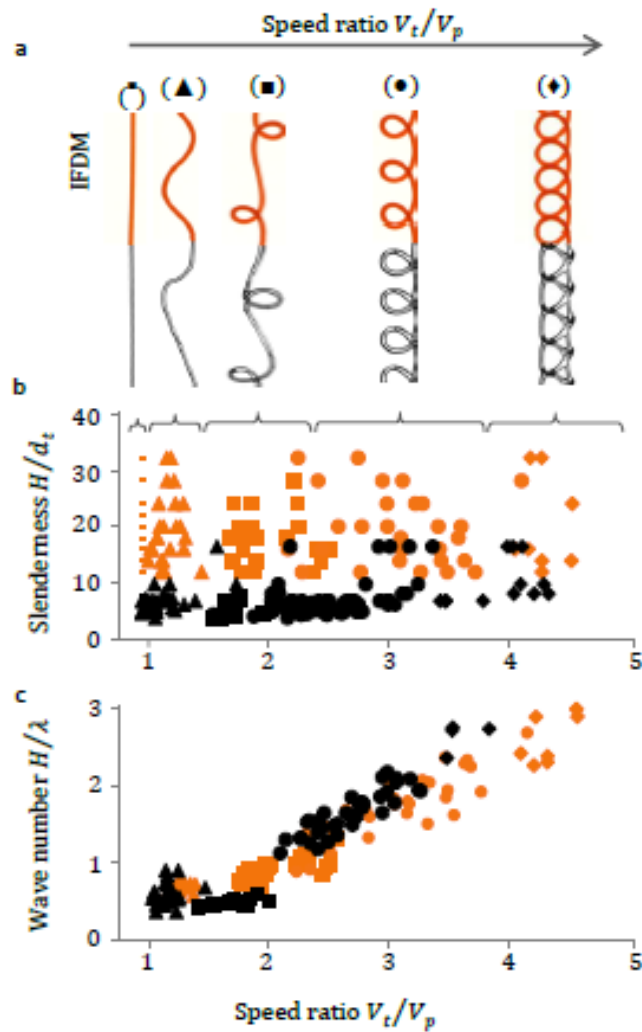


Figure 4-16: a). Photographs of PLA fibers resulting from batches A-IFDM (orange) and E-ISCP (black), produced for the same slenderness ($H/d_t = 10$). Straight fibers (○), meandering (▲), alternating (■) coiling (●) and overlapping (◆) patterns are successively produced by increasing the speed ratio from 1 to 5. b) Process map defining the zones of predominance of each pattern depending on process parameters. c) Wave number (H/λ) of coiling fibers as a function of the speed ratio V_t/V_p .

4.2.4 FIBERS MECHANICAL PROPERTIES:

Mechanical tensile tests were performed to observe the behavior of sacrificial bonds, to relate their strength to the process parameters, and to determine their effects on the mechanical properties of the structured fibers. The force F applied by the tensile machine does not result in pure axial stress and the overall extension of the whole fiber does not directly correspond to the local deformation of the material because of the squiggly shape of the fibers. In order to simplify the analysis, we define an apparent stress $\sigma^* = 4F/\pi d_f^2$ and an apparent strain as $\varepsilon^* = 100 * \Delta L/l_0$, where d_f is the mean diameter of the fiber backbone, ΔL the displacement of the clamps, and l_0 the initial length of the fiber between the clamps. Finally, the specific modulus of toughness U_T^* is calculated as the energy of deformation divided by the weight of the fiber. The value of U_T^* can be calculated by dividing the modulus of toughness (area under the apparent stress strain curve) by l_c/λ .

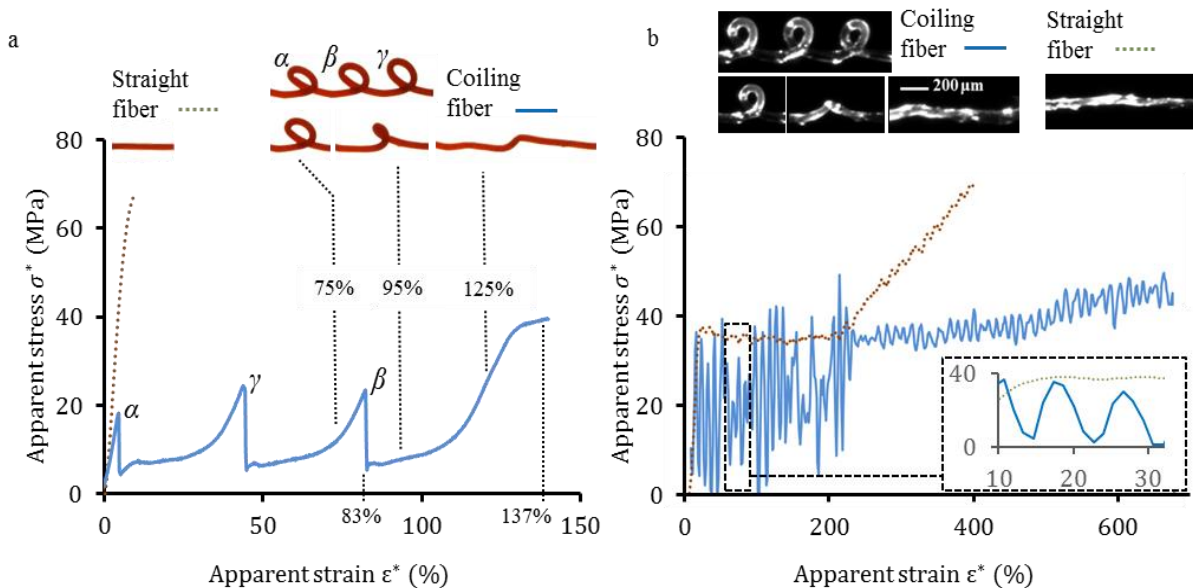


Figure 4-17: Tensile tests are performed on squiggly PLA fibers from: a) batch C-IFDM and b) batch F-ISCP. The sequences of sacrificial bond breakage and hidden length extension events are illustrated by photographs and result in specific saw-tooth curves (solid line) in the apparent stress strain plot. Representative tensile curves of straight fibers (dash line) act as benchmark for the two processes.

Representative tensile curves of a coiling pattern fiber made by IFDM and ISCP are shown in Figure 4-17 a and b respectively. The saw-tooth shape of the curve of the IFDM-made fiber (Figure 4-17) is associated with sacrificial bonds [17]. The events related to one bond are captured at the top of Figure 4-17a with a sequence of photographs depicting bond breakage and hidden length extension also visible in supplementary video 3. For example, at $\varepsilon^* = 75\%$, the bond β must transmit the force applied to the fiber. At $\varepsilon^* = 83\%$, the bond reaches the maximum stress it can hold (i.e. $\sigma^* = 22$ MPa) and breaks. The hidden length corresponding to the broken bond is thus exposed and its unfolding corresponds to the apparent stress drop. Around $\varepsilon^* = 125\%$, σ^* increases as the straightening of the hidden length becomes more resistant. Since the bond β was the last one intact, its release is followed by the tensioning and breakage of the backbone. The apparent ultimate strain of the fiber is then $\varepsilon^* = 137\%$. For the sake of comparison, the tensile test curve of a straight fiber produced at a speed ratio $V_t/V_p = 1$ is shown in green dotted line on Figure 4-17a. We notice that the backbone of the coiled fiber breaks at $\sigma^* = 40$ MPa whereas the straight fiber breaks at $\sigma^* = 66$ MPa. Similar observations can be made from Figure 4-17b which presents the tensile curve of a microscopic coiled fiber made by ISCP, containing 40 bonds. The inset emphasizes the saw-tooth behavior due to bond breakage, which is also illustrated in Supplementary video 4.

The remainder of the study focuses only on the tensile curves of fibers produced by IFDM because of the extremely small size of the ISCP-made fibers and the inherent vibrations in the test data. The evolution of bond strength with respect to the deposition height is presented in Figure 4-18a. A batch of fibers is produced by varying the deposition height H with a fixed velocity ratio $V_p/V_s = 2$ resulting in alternating patterns for varying slenderness H/d_t . The apparent strength of bonds σ^*_{Bonds} (open squares) and apparent ultimate strength of the backbone $\sigma^*_{Backbone}$ (solid squares) are reported in Figure 4-18a as well as the average ultimate strength $\sigma^*_{Straight}$ of a straight fiber acting as a benchmark (continuous line). It appears that σ^*_{Bonds} decreases with an increase of H/d_t . When the thread falls from greater H , it has more time to cool before it falls on itself, leading to a weaker bond being formed. At small heights $H/d_t < 55$, the backbone breaks at an apparent stress comparable to the sacrificial bonds, i.e., $\sigma^*_{Backbone} \approx \sigma^*_{Bonds}$.

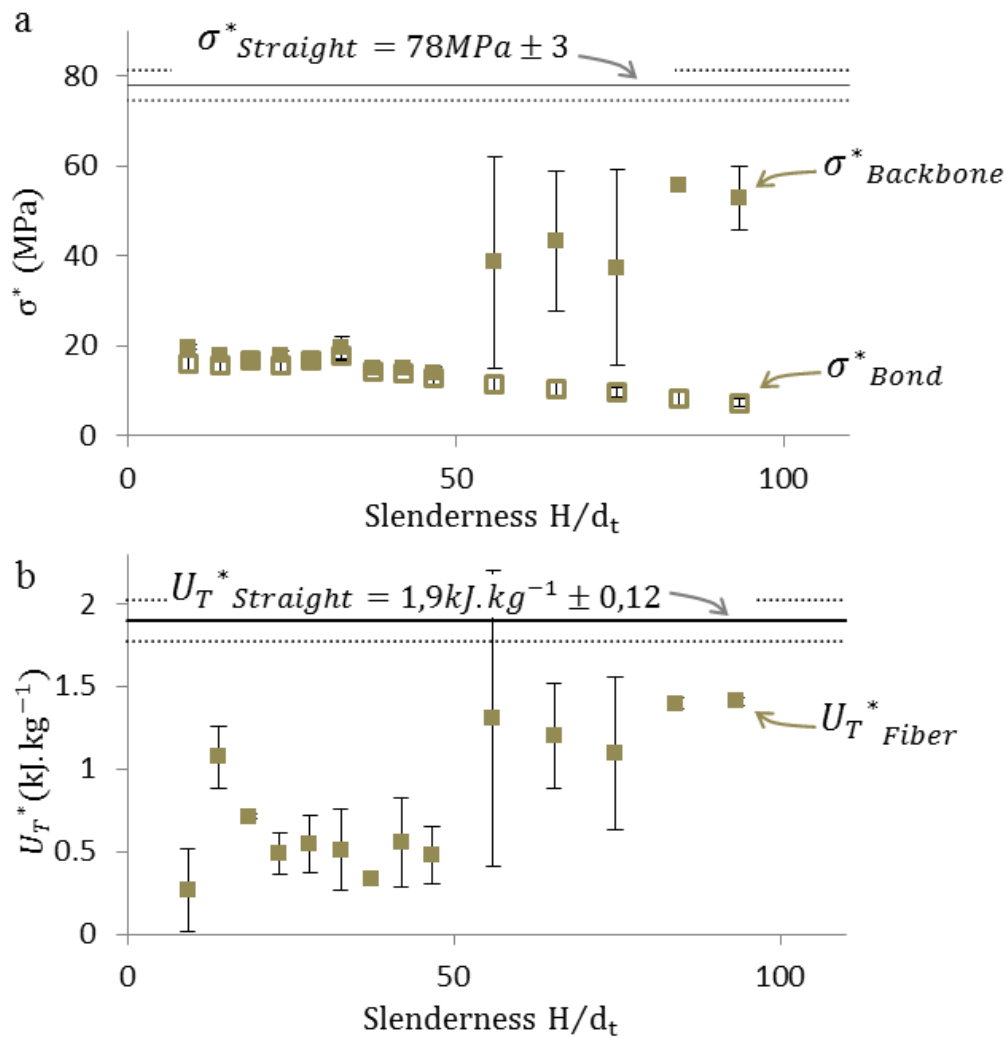


Figure 4-18: Influence of fall height on mechanical properties of alternating fibers: a) apparent stress of bonds (open symbols) and ultimate stress of fiber (solid symbols); b) specific toughness U_T^* . Apparent stress $\sigma^*_{straight}$ and specific toughness $U_T^*_{straight}$ of straight fibers (horizontal lines) are also reported in the graphs as a benchmark. The measures are obtained on fibers of batch D-IFDM and error bars plotted from the standard deviation on seven fibers.

For $H/d_t > 55$, the backbone resists larger apparent stress than the sacrificial bonds, however it only reaches 70% of the strength of the straight benchmark fiber $\sigma^*_{Straight}$.

The corresponding values of specific toughness $U_T^*_{Fiber}$ and $U_T^*_{Straight}$ calculated from the measurements performed on the same fibers are reported in Figure 4-18b. Similarly as for the ultimate strength of the backbone, the specific toughness is low for small slenderness ratio values and increases markedly until reaching 75% of $U_T^*_{Straight}$ for $H/d_t > 55$.

Varying H allows tailoring the strength of sacrificial bonds. However, at lower H/d_t bond breaking and hidden length release events can induce an early break of the backbone before the complete unfolding of the fiber. Such early breakage results in drops in terms of strain and ultimate strength, and in a shortfall in terms of toughness. Moreover, even when the backbone is fully unfolded, it is weakened by the breakage of sacrificial bonds and the fiber uncoiling resulting in a decrease of ultimate strength and toughness. Understanding the cause of early breakage is a key for further optimization of the fiber production. Some possible causes are illustrated in Figure 4-19.

A first possible cause is the stress concentration appearing at the site of a broken sacrificial bond. A small defect is observed in SEM images of a fiber produced via ISCP, taken before and after the breakage of a sacrificial bond (Figure 4-19a,b). A second possible cause is the cusp appearing at the top of the loop during the unfolding of IFDM-made fibers, as observed on bright field microscopy images taken just after the breakage of a bond, and during the unfolding event (Figure 4-19 c-e). For these fibers of larger diameter, the unfolding can lead to the formation of a cusp at the top of the loop due to a combination of bending and torsion. This phenomenon seems to be dependent on the mechanically tested specimen. It is not understood yet and requires further investigation.

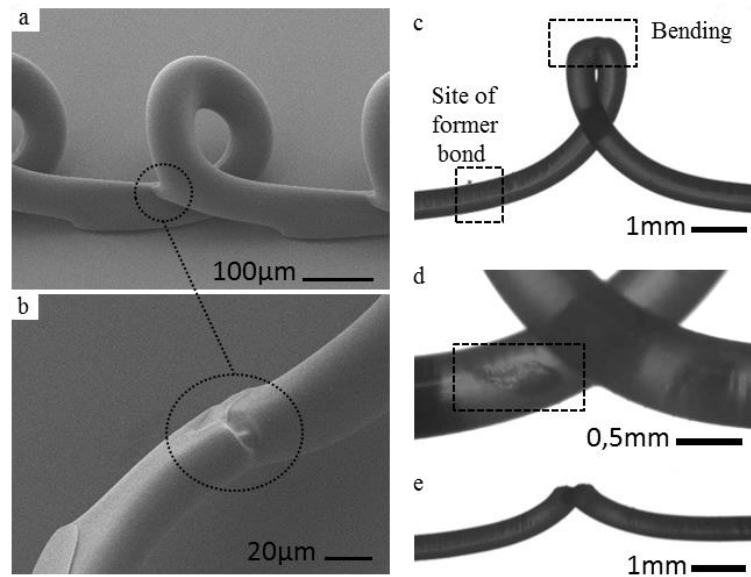


Figure 4-19: Illustration of the causes of early break of fibers produced via ISCP (a, b) and via IFDM (c, d, e): a) SEM photograph of a loop with a visible sacrificial bond; e) defect induced at the former place of the broken bond; c) bright field microscopy images of a loop just after a bond breakage; d) of the defect created at the place where the bond was formed; e) and of the loop at an advanced stage of the unfolding where the defect created at the top of the former loop is visible

Finally, we focus to tailor the mechanical properties of the fibers and improve their toughness by microstructuring the material. In Figure 4-20a, the specific toughness of fiber specimens with different instability patterns made by IFDM is reported. In Figure 4-20b, an Ashby plot [66] displays the apparent stiffness K_a , defined as $F/\Delta L$ at $\epsilon^* = 3\%$, and the specific toughness of the fibers for each instability pattern. Representative tensile curves for each pattern are shown in the Supplementary Material 2. By spanning the range of instability patterns through a variation of V_t/V_p , we seek to find the best pattern to maximize the toughness enhancement in comparison with average toughness of straight fibers $\overline{U_T^*}_{straight} = 1.6 \text{ kJ/kg}$. Although the scatter is large, it can be noticed on both plots of Fig.6a that coiling (●) and overlapping (◆) patterns result in lower specific toughness properties than the benchmark straight fiber (46% of $\overline{U_T^*}_{straight}$ in both cases).

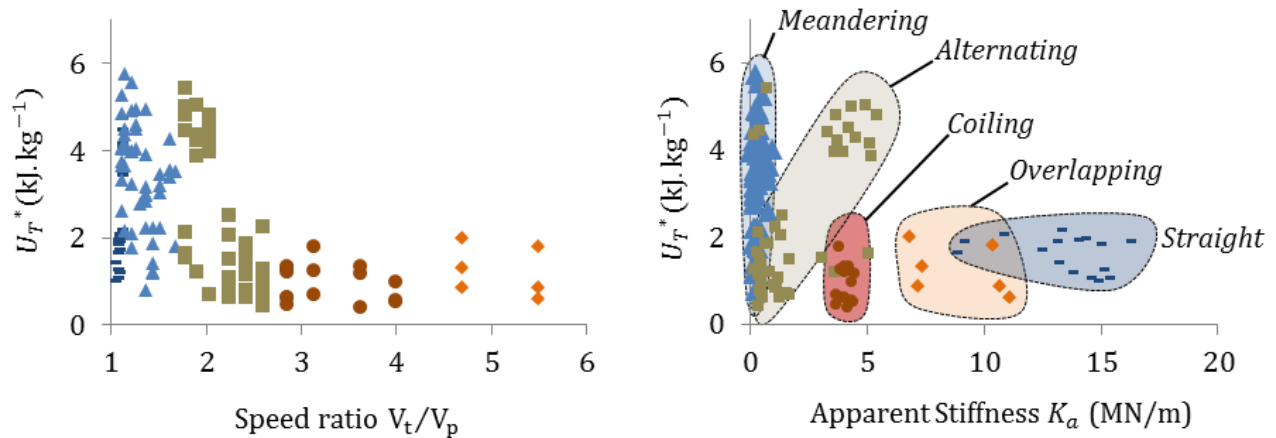


Figure 4-20: a) Plot of the specific toughness of fibers from batch D-IFDM ($H/d_t = 18$), depending on the speed ratio. Symbols represent the different instability patterns as defined in Fig.2. b) Ashby plot of U_T^* with respect to the apparent stiffness K_a of the fibers. Performances of each pattern are delimited by colored zones.

It is noteworthy that none of these fibers totally unfold before breaking due to the presence of small defects previously reported. Meandering patterns (\blacktriangle) provide the largest gain in toughness (nearly 200% of $\overline{U_{T^*}}_{straight}$) despite the fact that they do not feature sacrificial bonds. Therefore, their toughness enhancement in comparison to the benchmark straight fiber is only due to the energy necessary to straighten the fiber. It is noteworthy to mention that in ref [12], when stretching proteins of aggrecan, the energy necessary to break sacrificial bonds is little in comparison to the energy necessary to uncoil and stretch the hidden length. Although the sacrificial bonds do not absorb a large amount of energy, they still play an important role. Finally the Ashby plot (Figure 4-20b) highlights the possibilities of tailoring the mechanical properties of the produced fibers by choosing their instability pattern. The meandering fibers, which do not possess sacrificial bonds, have very low stiffness ($K_a < 1 \text{ MN/mm}$), implying that they necessitate large strain before absorbing energy. Alternating patterns (\blacksquare) have considerable toughness (150% of $\overline{U_{T^*}}_{straight}$), and their sacrificial bonds confer them significant rigidity ($3.5 \text{ MN/mm} < K_a < 5.5 \text{ MN/mm}$). Alternating patterns have the added benefit over coiled patterns to cancel any accumulation of torsion in the fiber through the unfolding of loops

of opposite handedness on each side of the fiber. We think that this reduced torsion contributes to their good mechanical performance.

4.2.5 CONCLUSION:

In summary, a fluid instability is harnessed and combined with two 3D printing techniques (IFDM, ISCP) in order to fabricate structured fibers featuring sacrificial bonds in a one-step process at different scales. Tensile tests confirm the presence of sacrificial bonds which strength is tailored by process parameters. The possible creation of a stress concentrator during the bond breakage or unfolding events weakens the backbone however, and can cause an early breakage of the fiber. For these reasons the processes can be improved: a compromise between creating strong bonds and degrading the fibers as well as a compromise between compliance (allowing unfolding without cusp or defect formation) and rigidity (increasing the amount of energy absorbed by plastic deformation during fiber unfolding) has to be found. The one-step characteristic of the proposed processes, the low energy required in ISCP (maximum pressure was 4.2 MPa), the facility to reproduce the IFDM (implemented from a simple commercial 3D-printer), are significant advantages for fast adoption. A better understanding of the causes of early breakage and an evaluation of the contribution in energy absorption of bonds breakage, loops unfolding and backbone stretching could allow further optimizing the processes and lead to many projects. The approach is adaptable to any materials which can be dissolved or melted to make it flow. Thus the process could be transposed to high performance materials such as polymer coated, Kevlar or even to the synthesis of coiled carbon nanotubes featuring sacrificial bonds. Additionally, electrical conductive materials (such as carbon nanotubes mixed in a dissolved PLA solution) could be used for the fabrication of extensometers, the distance travelling by electrons being longer and longer as the bonds break. Finally a composite material with memory alloys allowing to reform the coils after breaking is also imaginable.

4.3 Dossier d'informations supplémentaires

4.3.1 SUPPLEMENTARY 1:

Dimensionless numbers are defined in order to characterize and map the instability used to fabricate the fibers. The dimensionless height is defined as $\widehat{H} = H(g/\nu^2)^{1/3}$ [6], where g is the gravitational acceleration and ν the kinematic viscosity. Here, for batches A, D, E and F produced via IFDM and ISCP, the dimensionless height is $\widehat{H} \approx 0.08$ and the instability is occurring in the purely viscous regime [6]. For batches B and C, fibers are produced at different heights, and the dimensionless height is within the range: $0.02 < \widehat{H} < 0.2$. At these larger values, gravitational effects are more significant since the transition between viscous and gravitational regime occurs at the gravitational regime which starts at $0.08 \approx \widehat{H} \approx 0.2$ [6].

4.3.2 SUPPLEMENTARY 2 :

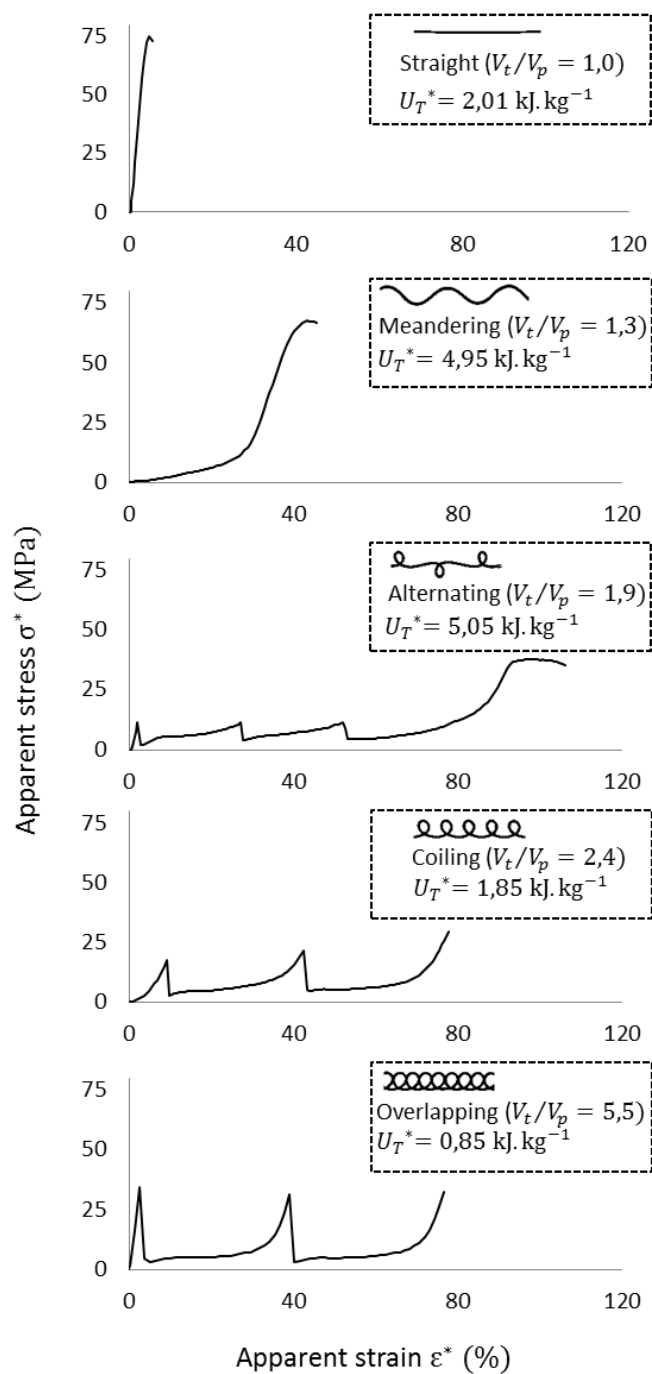


Figure 4-21 (supplementary): Representative tensile curves specific to each type of pattern for fibers produced by IFDM (from batch D). Specific toughness is the area under the curve divided by the weight of the fiber.

4.3.3 SUPPLEMENTARY VIDEOS :

Here are presented screen shots with the caption corresponding to the videos. Please found the video in the attached files.

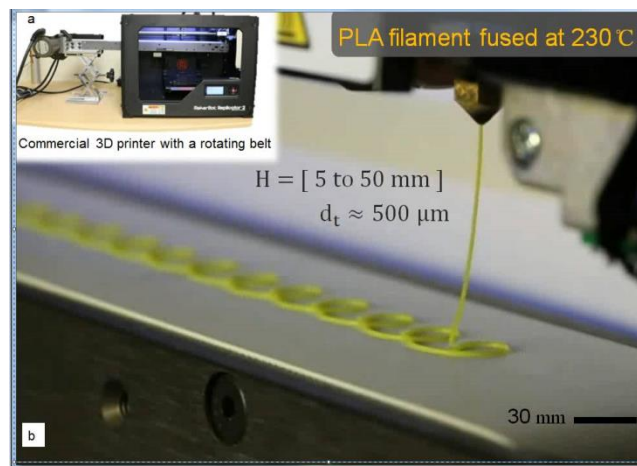


Figure 4-22: Supplementary Video 1: Video of the IFDM a) SetUp: a rotating belt is incorporated to a commercial 3D printer extruding fused PLA at a regular rate b) close up on the head printer, the filament coils mostly due to axial compressive forces

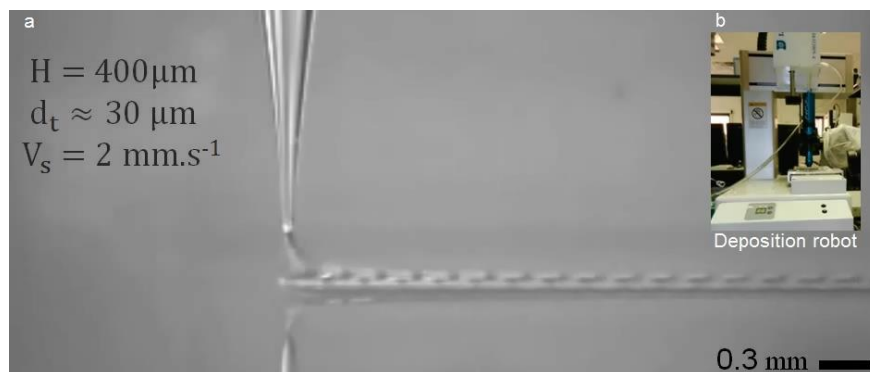


Figure 4-23: Supplementary Video 2: Video of the ISCP a) A glass needle is used to extrude a 30 μm diameter filament of aPLA solution which coils onto moving platform. b) SetUp : a computer controlled robot holds the syringe and controls the platform speed while an air operated dispenser tailors the extrusion speed

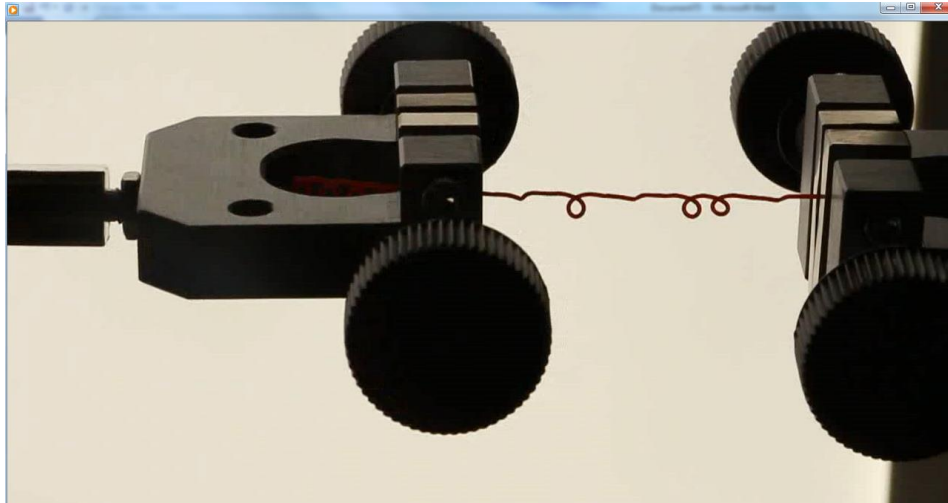


Figure 4-24: Supplementary Video 3: Video of tensile testing of IFDM-made fibers (Batch C). 4 of the 6 available bonds break before the backbone



Figure 25: Supplementary Video 4: Video of tensile testing of ISCP-made fibers (Batch F). Bonds break one after each other. The video is interrupted before the rupture of the backbone.

4.4 Contribution des co-auteurs

J'ai personnellement travaillé sur la fabrication de fibres par solvant cast printing assisté par instabilité fluïdique. J'ai donc réalisé les fibres de 30 μ m de diamètre, réalisé les tests de traction correspondant et implémenté les outils de dépouillement des données. S. Hosseini Rad développait en parallèle la fabrication de fibres par extrusion à chaud, avec du polystyrène fondu.

Même si les fibres fabriquées ne sont pas présentées dans l'étude, son travail a permis de visualiser ce qu'il se passait à une échelle macroscopique, de fournir des pistes d'études et d'implémenter les premiers travaux de comparaison des phénomènes à plusieurs échelles. J'ai ensuite travaillé avec L.Guthrie sur la fabrication des fibres de PLA avec une imprimante 3D, sur la réalisation de tests mécaniques et sur l'analyse et la correspondance des résultats. J'ai par la suite été le premier rédacteur de l'article, aidé par les nombreux retours et contributions des professeurs supervisant mon travail, Prof. M.Levesque, Prof. D.Therriault et Prof. Frédérick Gosselin, ce dernier étant à l'origine de l'idée originale de création de liens sacrificiels par mise à contribution d'une instabilité fluidique.

4.5 Discussion à propos de l'article

Cet article a d'abord démontré le contrôle du procédé puis l'efficacité et la précision de la création des liens sacrificiels directement lors du procédé de filage. De plus l'influence des paramètres sur la résistance des liens sacrificiels a été définie. Les défauts relatifs au bris des liens et à la flexion au sommet des boucles sont illustrés et doivent être mieux compris afin d'optimiser les propriétés mécaniques des boucles. Enfin les différents patrons de déposition permettent l'obtention de fibres aux propriétés différentes.

L'utilisation des fibres bouclant alternativement des deux côtés semble être à privilégier afin de réduire la torsion résultante de l'extension des fibres. L'avantage est à la fois mécanique puisque la fibre est moins sollicitée, et semble aussi pratique puisque la torsion sera à éviter dans la plupart des utilisations envisagées.

Le problème de flexion induite au sommet des boucles pourrait être réglé considérant des fibres plus fines (les microfibres de PLA ne semblaient pas avoir ce problème) ou tolérant plus de déformation.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

La maîtrise a permis de démontrer que les résultats issus des études sur l'instabilité fluidique et de celles sur concept de la machine à coudre fluidique étaient répétables à l'échelle microscopique et avec un filament polymérique dont la viscosité apparente change au cours de la déposition, à condition que les forces visqueuses dominent la cinétique d'écoulement. Le patron de déposition est contrôlé par les paramètres du procédé. Le nombre d'onde H/λ est proportionnel au rapport des vitesses. La longueur cachée peut être augmentée en augmentant la fréquence des boucles ou leur amplitude (en augmentant la hauteur de déposition). Les procédés utilisés permettent donc la production directe, rapide et précise de fibres bouclantes sur elles-mêmes.

La création de liens sacrificiels a été confirmée par les tests de traction. Il est attendu que la force des liens dépende du temps passé épuisé entre la sortie de l'aiguille et le bouclage du filament sur lui-même. Vitesses d'extrusion et hauteur de déposition sont donc les principaux paramètres influents sur la force des liens. Cela était difficile à confirmer avec les microfibres mais les tests sur les fibres extrudées à chaud ont permis de montrer la diminution de la force des liens avec l'augmentation de la hauteur.

Cependant la performance des systèmes de liens sacrificiels induit trop de défauts, dus au bris des liens eux même, à la flexion au sommet des boucles lors de leur dépliage ou à la torsion résultant de l'extension des boucles. Ce dernier défaut peut être annihilé par le choix de patrons dont les boucles sont déposées alternativement des deux côtés.

5.1 Travaux futurs

La majeure partie de l'absorption d'énergie ajoutée par le mécanisme des liens sacrificiels et de longueur cachée provient de l'extension des longueurs cachées. Cependant augmenter leur ratio en augmentant la fréquence des boucles se traduirait par une forte augmentation de la torsion au sein de la boucle. De plus le déroulement de la fibre dans un seul sens semble empêcher la plupart des utilisations pratiques. On souhaite donc s'attarder plus sur les patrons possédant des boucles alternativement des deux côtés de la fibre.

L'augmentation de l'absorption d'énergie peut se faire en rendant les boucles plus difficiles à déplier. Il faut cependant qu'elles puissent accepter la flexion imposée au début du déploiement des fibres. Puisque la plasticité des fibres semble rendre insignifiante la présence de liens sacrificiels, un compromis sur la rigidité semble nécessaire. L'emploi de nanotubes de carbone inséré dans la solution peut permettre de contrôler la rigidité des fibres finales.

L'augmentation de l'absorption d'énergie lors du déploiement des boucles peut aussi être réalisée en plaçant celles-ci dans une matrice, comme du polyuréthane. Quelques tests ont déjà montré que les boucles se déplaient malgré la matrice. Dans ce cas la matrice joue le rôle de second lien sacrificiel. On peut comparer le principe à celui utilisé dans la nature où des structures rigides (sulfate de calcium) sont structurées au sein d'une matière organique qui joue le rôle de liant (exemple de la nacre).

L'utilisation de la co-extrusion pourrait permettre d'avoir une structure plus caoutchouteuse sur l'extérieur et plus rigide à l'intérieure. Ainsi les défauts induits par le bris des liens déchireraient l'extérieur. La flexion au sommet des boucles serait plus facilement acceptée par la partie caoutchouteuse. La partie rigide résisterait plus au dépliage des boucles et reprendrait l'effort une fois la fibre étendue.

Finalement la modélisation des fibres pourrait permettre d'optimiser les propriétés des matériaux afin de limiter les défauts induits lors du mécanisme de rupture et d'extension des fibres tout en résistant suffisamment à la déformation pour absorber de l'énergie.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Ce mémoire rapporte l'utilisation d'une instabilité fluïdique comme un outil structurant des fibres polymériques en boucles afin de les doter de liens sacrificiels lors d'un procédé de déposition directe.

Dans un premier temps une solution de PLA dissout dans du DCM fut extrudé à travers des aiguilles de 200, 100 et 30 μ m de diamètre grâce à un robot de manipulation assisté d'un distributeur de pression.

Les aiguilles métalliques de 200 et 300 μ m étaient facilement manipulables. Cependant le diamètre des filaments ne leur permettait pas d'être suffisamment sec au moment d'atteindre la plateforme et s'étaient dessus. L'évaporation n'était pas homogène. Ces deux constats menaient à des fibres non circulaires. L'utilisation d'aiguilles de verre permis d'obtenir cette circularité. Cependant leur fragilité rendait les manipulations compliquées. Le contrôle de la géométrie des fibres ainsi que les premiers résultats des tests de traction étaient prometteurs puisque la présence de liens sacrificiels était claire. La poursuite du travail n'a pas permis d'obtenir de tendance claire sur l'influence des paramètres sur les résultats mécaniques. Le peu de répétabilité des résultats a été dans un premier temps expliqué par la présence aléatoire de défauts dans les fibres et par la difficulté à séparer le bruit des phénomènes réels en raison de la faiblesse des forces en comparaison de la gamme de mesure de la cellule de force (1%).

Dans un second temps des filaments de PLA chauffés ont été extrudés à travers un spinneret de 500 μ m de diamètre grâce à une imprimante 3D commerciale utilisée en dehors de ses fonctions habituelles.

Encore une fois la géométrie de déposition était bien contrôlé et très répétable tandis que les résultats mécaniques permettaient moins de conclusions malgré les différents essais d'optimisation. L'influence de la hauteur de déposition sur la force des liens est toutefois démontrée et les défauts entravant l'amélioration mécanique des fibres sont plus faciles à observer. Les défauts induits par la flexion au sommet des boucles ainsi que la présence de torsion dans les fibres étendues sont observés et illustrés.

Les pistes à explorer pour tenter de rendre plus efficace le procédé implémenté au long de cette maîtrise sont nombreuses. La mise au point d'une nouvelle version du procédé pourra s'appuyer

sur la mise au jour des défauts induits par les mécanismes de liens sacrificiels et de longueurs cachées. Enfin il faudra se souvenir que les liens sacrificiels permettent aux longueurs cachées de ne pas se déplier lorsque la fibre est faiblement sollicitée mais que c'est bien l'extension des fibres qui absorbera le plus d'énergie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Q. Zheng, "The effects of environmental conditioning on tensile properties of high performance aramid fibers at near-ambient temperatures," *Journal of Composite Materials*, vol. 45, pp. 1217-1231, 2011.
- [2] F. Vollrath and D. Porter, "Spider silk as a model biomaterial," *Applied Physics A*, vol. 82, pp. 205-212, 2006.
- [3] B. Francois, "Nacre from mollusk shells: a model for high-performance structural materials," *Bioinspiration & Biomimetics*, vol. 5, p. 035001, 2010.
- [4] D. Sen and M. J. Buehler, "Structural hierarchies define toughness and defect-tolerance despite simple and mechanically inferior brittle building blocks," *Sci. Rep.*, vol. 1, 2011.
- [5] C. K. C. Lieou, A. E. Elbanna, and J. M. Carlson, "Sacrificial bonds and hidden length in biomaterials: A kinetic constitutive description of strength and toughness in bone," *Physical Review E*, vol. 88, p. 012703, 2013.
- [6] N. M. Ribe, M. Habibi, and D. Bonn, "Liquid Rope Coiling," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 44, pp. 249-266, 2012.
- [7] S. Chiu Webster and J. R. Lister, "The fall of a viscous thread onto a moving surface: a 'fluid-mechanical sewing machine'," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 569, pp. 89-111, 2006.
- [8] J. M. Benyus, *Biomimicry*: William Morrow New York, 1997.
- [9] T. B. Institute. *Ask Nature*.
- [10] D. Zhu and F. Barthelat, "A Novel Biomimetic Material Duplicating the Structure and Mechanics of Natural Nacre," in *Mechanics of Biological Systems and Materials, Volume 2*, T. Proulx, Ed., ed: Springer New York, pp. 181-187, 2011
- [11] F. J. Vernerey and F. Barthelat, "Skin and scales of teleost fish: Simple structure but high performance and multiple functions," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 68, pp. 66-76, 2014.

- [12] G. E. Fantner, E. Oroudjev, G. Schitter, L. S. Golde, P. Thurner, M. M. Finch, P. Turner, T. Gutschmann, D. E. Morse, H. Hansma, and P. K. Hansma, "Sacrificial Bonds and Hidden Length: Unraveling Molecular Mesostuctures in Tough Materials," *Biophysical Journal*, vol. 90, pp. 1411-1418, 2006.
- [13] P. E. Marszalek, H. Lu, H. Li, M. Carrion-Vazquez, A. F. Oberhauser, K. Schulten, and J. M. Fernandez, "Mechanical unfolding intermediates in titin modules," *Nature*, vol. 402, pp. 100-103, 1999.
- [14] G. E. Fantner, T. Hassenkam, J. H. Kindt, J. C. Weaver, H. Birkedal, L. Pechenik, J. A. Cutroni, G. A. G. Cidade, G. D. Stucky, D. E. Morse, and P. K. Hansma, "Sacrificial bonds and hidden length dissipate energy as mineralized fibrils separate during bone fracture," *Nature materials*, vol. 4, pp. 612-6, 2005.
- [15] B. L. Smith, T. E. Schaffer, M. Viani, J. B. Thompson, N. A. Frederick, J. Kindt, A. Belcher, G. D. Stucky, D. E. Morse, and P. K. Hansma, "Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites," *Nature*, vol. 399, pp. 761-763, 1999.
- [16] N. Becker, E. Oroudjev, S. Mutz, J. P. Cleveland, P. K. Hansma, C. Y. Hayashi, D. E. Makarov, and H. G. Hansma, "Molecular nanosprings in spider capture-silk threads," *Nature materials*, vol. 2, pp. 278-83, 2003.
- [17] T. M. Dugdale, R. Dagastine, A. Chiovitti, P. Mulvaney, and R. Wetherbee, "Single Adhesive Nanofibers from a Live Diatom Have the Signature Fingerprint of Modular Proteins," *Biophysical Journal*, vol. 89, pp. 4252-4260, 2005.
- [18] D. Porter, J. Guan, and F. Vollrath, "Spider Silk: Super Material or Thin Fibre?," *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 1275-1279, 2013.
- [19] D. Papkov, Y. Zou, M. N. Andalib, A. Goponenko, S. Z. D. Cheng, and Y. A. Dzenis, "Simultaneously Strong and Tough Ultrafine Continuous Nanofibers," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 3324-3331, 2013.
- [20] A. E. Elbanna and J. M. Carlson, "Dynamics of Polymer Molecules with Sacrificial Bond and Hidden Length Systems: Towards a Physically-Based Mesoscopic Constitutive Law," *PLoS ONE*, vol. 8, p. e56118, 2013.

- [21] N. M. Pugno, "The "Egg of Columbus" for Making the World's Toughest Fibres," *PLoS ONE*, vol. 9, p. e93079, 2014.
- [22] P. G. R. Naturels, "Activite 5 Parade 3," in *RISKYDROGEO*, 2006.
- [23] J. R. McKee, J. Huokuna, L. Martikainen, M. Karesoja, A. Nykänen, E. Kontturi, H. Tenhu, J. Ruokolainen, and O. Ikkala, "Molecular Engineering of Fracture Energy Dissipating Sacrificial Bonds Into Cellulose Nanocrystal Nanocomposites," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, pp. 5049-5053, 2014.
- [24] Y. L. Yap and W. Y. Yeong, "Additive manufacture of fashion and jewellery products: a mini review," *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 9, pp. 195-201, 2014.
- [25] B. C. Gross, J. L. Erkal, S. Y. Lockwood, C. Chen, and D. M. Spence, "Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences," *Analytical Chemistry*, vol. 86, pp. 3240-3253, 2014.
- [26] S. S. Crump, "Apparatus and method for creating three-dimensional objects," ed: Google Patents, 1992.
- [27] J. Malda, J. Visser, F. P. Melchels, T. Jüngst, W. E. Hennink, W. J. A. Dhert, J. Groll, and D. W. Hutmacher, "25th Anniversary Article: Engineering Hydrogels for Biofabrication," *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 5011-5028, 2013.
- [28] S.-Z. Guo, F. Gosselin, N. Guerin, A.-M. Lanouette, M.-C. Heuzey, and D. Therriault, "3D Printing: Solvent-Cast Three-Dimensional Printing of Multifunctional Microsystems " *Small*, vol. 9, pp. 4090-4090, 2013.
- [29] L. L. Lebel, B. Aissa, M. A. E. Khakani, and D. Therriault, "Ultraviolet-Assisted Direct-Write Fabrication of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposite Microcoils," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 592-596, 2010.
- [30] S.-Z. Guo, M.-C. Heuzey, and D. Therriault, "Properties of Polylactide Inks for Solvent-Cast Printing of Three-Dimensional Freeform Microstructures," *Langmuir*, vol. 30, pp. 1142-1150, 2014.
- [31] G. Barnes and R. Woodcock, "Liquid Rope-Coil Effect," *American Journal of Physics*, vol. 26, pp. 205-209, 1958.

- [32] M. F. Tome and S. McKee, "Numerical simulation of viscous flow: Buckling of planar jets," *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, vol. 29, pp. 705-718, 1999.
- [33] S. W. Morris, J. H. P. Dawes, N. M. Ribe, and J. R. Lister, "Meandering instability of a viscous thread," *Physical Review E*, vol. 77, p. 066218, 2008.
- [34] M. Skorobogatiy and L. Mahadevan, "Folding of viscous sheets and filaments," *Europhys. Lett.*, vol. 52, pp. 532-538, 2000.
- [35] N. M. Ribe, M. Habibi, D. Bonn, and É. Stutzmann, "Instabilités de flambage dans les fluides visqueux - Du laboratoire au manteau terrestre," *Reflets phys.*, pp. 9-12, 2008.
- [36] M. Maleki, M. Habibi, R. Golestanian, N. M. Ribe, and D. Bonn, "Liquid Rope Coiling on a Solid Surface," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 214502, 2004.
- [37] J. O. C. a. a. B. R. M. a1, "Viscous fluid buckling of plane and axisymmetric jets," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 113, pp. 221-239, December 1981 1981.
- [38] L. Mahadevan, S. R. William, and D. T. S. Aravinthan, "Fluid 'rope trick' investigated," *Nature*, vol. 392, pp. 140-140, 1998.
- [39] G. I. Taylor, "Instability of jets, threads, and sheets of viscous fluid," in *Applied Mechanics*, M. Hetényi and W. Vincenti, Eds., ed: Springer Berlin Heidelberg, pp. 382-388, 1969.
- [40] L. Mahadevan and J. B. Keller, "Coiling of Flexible Ropes," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 452, pp. 1679-1694, 1996.
- [41] M. Habibi, S. H. Hosseini, M. H. Khatami, and N. M. Ribe, "Liquid supercoiling," *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 26, 2014.
- [42] M. H. Godinho, J. P. Canejo, L. F. V. Pinto, J. P. Borges, and P. I. C. Teixeira, "How to mimic the shapes of plant tendrils on the nano and microscale: spirals and helices of electrospun liquid crystalline cellulose derivatives," *Soft Matter*, vol. 5, pp. 2772-2776, 2009.

- [43] S. P. Shariatpanahi, A. Irajizad, I. Abdollahzadeh, R. Shirsavar, D. Bonn, and R. Ejtehad, "Micro helical polymeric structures produced by variable voltage direct electrospinning," *Soft Matter*, vol. 7, pp. 10548-10551, 2011.
- [44] N. M. Ribe, J. R. Lister, and S. Chiu-Webster, "Stability of a dragged viscous thread: Onset of "stitching" in a fluid-mechanical "sewing machine"," *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 18, 2006.
- [45] P.-T. Brun, N. M. Ribe, and B. Audoly, "A numerical investigation of the fluid mechanical sewing machine," *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 24, 2012.
- [46] R. L. Welch, B. Szeto, and S. W. Morris, "Frequency structure of the nonlinear instability of a dragged viscous thread," *Physical Review E*, vol. 85, p. 066209, 2012.
- [47] T. Han, D. H. Reneker, and A. L. Yarin, "Buckling of jets in electrospinning," *Polymer*, vol. 48, pp. 6064-6076, 2007.
- [48] B. Jia, L. Yu, F. Fu, L. Li, J. Zhou, and L. Zhang, "Preparation of helical fibers from cellulose-cuprammonium solution based on liquid rope coiling," *RSC Advances*, vol. 4, pp. 9112-9117, 2014.
- [49] D. Zhang, V. Kandagor, G. Bhat, E. Devaux, J. Hagewood, A. Rawal, S. Mukhopadhyay, C. J. Kuo, W. L. Lan, Q. Q. Ni, X. D. Jin, H. Xia, F. Liu, W. Oxenham, B. Ozipek, H. Karakas, Y. Imura, M. Jaffe, and R. M. C. Hogan, "Contributor contact details," in *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, D. Zhang, Ed., ed: Woodhead Publishing pp. ix-x, 2014.
- [50] A. C. Herczynski, Claude; Mahadevan, Lakshminarayanan, "Painting with Drops, Jets, and Sheets," 2011.
- [51] B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn, "Poly(lactic acid) fiber: An overview," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, pp. 455-482, 2007.
- [52] J. Ren, "Processing of PLA," in *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*, ed: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 142-207.
- [53] T. Giesa, N. M. Pugno, J. Y. Wong, D. L. Kaplan, and M. J. Buehler, "What's Inside the Box? – Length-Scales that Govern Fracture Processes of Polymer Fibers," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 412-417, 2014.

- [54] N. Othman, "Rheology and processing of poly(lactides) and their enantiomeric copolymers and blends," doctor oh philosophy, Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia, 2012.
- [55] U. G. Wegst, H. Bai, E. Saiz, A. P. Tomsia, and R. O. Ritchie, "Bioinspired structural materials," *Nature materials*, vol. 14, pp. 23–36, 2015.
- [56] Q. Chen and N. M. Pugno, "Bio-mimetic mechanisms of natural hierarchical materials: A review," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 19, pp. 3-33, 2013.
- [57] M. A. Meyers, J. McKittrick, and P.-Y. Chen, "Structural Biological Materials: Critical Mechanics-Materials Connections," *Science*, vol. 339, pp. 773-779, 2013.
- [58] A. E. Elbanna and J. M. Carlson, "Dynamics of Polymer Molecules with Sacrificial Bond and Hidden Length Systems: Towards a Physically-Based Mesoscopic Constitutive Law," *PLoS ONE*, vol. 8, p. 56118, 2013.
- [59] M. Mirkhalaf, A. K. Dastjerdi, and F. Barthelat, "Overcoming the brittleness of glass through bio-inspiration and micro-architecture," *Nature communications*, vol. 5, 2014.
- [60] F. Barthelat, "Nacre from mollusk shells: a model for high-performance structural materials," *Bioinspiration & Biomimetics*, vol. 5, p. 035001, 2010.
- [61] R. D. Farahani, H. Dalir, B. Aissa, M. A. El Khakani, M. Lévesque, and D. Therriault, "Micro-infiltration of three-dimensional porous networks with carbon nanotube-based nanocomposite for material design," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, pp. 1910-1919, 2011.
- [62] R. D. Farahani, M. Pahlavanpour, H. Dalir, B. Aissa, M. A. E. Khakani, M. Lévesque, and D. Therriault, "Manufacturing composite beams reinforced with three-dimensionally patterned-oriented carbon nanotubes through microfluidic infiltration," *Materials & Design*, vol. 41, pp. 214-225, 2012.
- [63] N. M. Ribe, J. R. Lister, and S. Chiu-Webster, "Stability of a dragged viscous thread: Onset of “stitching” in a fluid-mechanical “sewing machine”," *Physics of Fluids*, vol. 18, 2006.
- [64] M. K. Jawed and P. M. Reis, "Pattern morphology in the elastic sewing machine," *Extreme Mechanics Letters*, 2014.

- [65] M. K. Jawed, F. Da, J. Joo, E. Grinspun, and P. M. Reis, "Coiling of elastic rods on rigid substrates," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, pp. 14663-14668, 2014.
- [66] M. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*, 3rd ed. Burlington, Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 1999.
- [67] S. Keten, Z. Xu, B. Ihle, and M. J. Buehler, "Nanoconfinement controls stiffness, strength and mechanical toughness of [beta]-sheet crystals in silk," *Nature Materials*, vol. 9, pp. 359-367, 2010.
- [68] D. Porter and F. Vollrath, "Silk as a Biomimetic Ideal for Structural Polymers," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 487-492, 2009.
- [69] M. E. Launey and R. O. Ritchie, "On the Fracture Toughness of Advanced Materials," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 2103-2110, 2009.
- [70] D. Therriault, R. F. Shepherd, S. R. White, and J. A. Lewis, "Fugitive Inks for Direct-Write Assembly of Three-Dimensional Microvascular Networks," *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 395-399, 2005.
- [71] D. Therriault, S. R. White, and J. A. Lewis, "Chaotic mixing in three-dimensional microvascular networks fabricated by direct-write assembly," *Nature materials*, vol. 2, pp. 265-271, 2003.
- [72] J. Czyżewski, "Rapid prototyping of electrically conductive components using 3D printing technology," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 5281-5285, 2009.

ANNEXE A PHOTOGRAPHIE LAURÉATE DU CONCOURS "LE GÉNIE EN IMAGE",

Figure A-26: Photographie lauréate du concours "le génie en image", dans le cadre des *13èmes journées de la recherche* organisées par l'école polytechnique de Montréal, intitulée « Machine à tricoter du fluide»

L'ingénierie de haute précision doit souvent composer avec les effets de la nature comme contraintes. Au contraire, nous mettons celle-ci à notre avantage afin de microstructurer des fibres de 30 μm de diamètre. Le phénomène mis en jeu est esthétique et commun : lorsqu'un filament visqueux tombe sur un support, comme du miel tombant d'une cuillère, il s'enroule sur lui-même et forme un empilement de boucles. Dans notre procédé, le réceptacle est mis en mouvement afin d'obtenir des boucles. Le liquide utilisé est un polymère dissout qui gardera la forme donnée par l'instabilité. Celle-ci est contrôlée par le débit du fluide et la vitesse de la plateforme. Les fibres obtenues sont inspirées des mécanismes reconnus pour donner de bonnes propriétés mécaniques à la soie d'araignée. Les contacts générés aux nœuds des boucles sont solides et jouent le rôle de liens sacrificiels, absorbants de l'énergie en se brisant lors de tests de traction. La photo de boucles déposées sur le chat d'une aiguille (Figure A-26) est un clin d'œil au nom de «machine à coudre de fluide» (liquid sewing machine) donné au mécanisme de dépôt. Elle rend compte de l'échelle du procédé, de sa régularité ainsi que sa précision.

ANNEXE B VIDEO NEW MECH

La vidéo (libre de droit) a été mise en ligne par une des organisatrices du concours, sous le titre « *2nd Place: Creation of sacrificial bonds by a viscous flow instability* »

La conférence NewMech a pris place en octobre 2013 à Boston. En plus des conférences, les organisateurs organisent annuellement le concours « *Gallery of Mechanics* » promouvant la communication scientifique par media vidéo.

Participer ne pouvait qu'être une expérience enrichissante. Nous avons souhaité créer une vidéo qui montrerait le concept de la création des liens sacrificiels dans sa globalité. Une partie des images était déjà enregistrée. D'autres séquences m'ont demandé de retourner dans le laboratoire. L'acquisition récente d'une caméra focale longue distance m'a permis de filmer les bris des liens sacrificiels. C'est finalement le montage qui fut le plus difficile. Un ami possédant des logiciels vidéo adéquat m'a permis d'apprendre plus vite. Les nombreuses modifications suivant les réunions avec prof. Gosselin ont finalement abouties sur une belle seconde place.

ANNEXE C ARTICLE 2: CREATION OF SACRIFICIAL BONDS BY VISCOUS FLOW INSTABILITY

Passieux Renaud, Therriault Daniel, Gosselin Frédéric (2013), soumis pour la conférence IMECE 2013 (octobre 2013)

C.1. PRÉSENTATION ARTICLE

Ce papier a été rédigé dans le cadre de la conférence annuelle de l'ASME pour la session de novembre 2014 qui se déroulera à Montréal. L'IMECE (International Mechanical Engineering Congress and Exposition) est une conférence qui se concentre sur « les défis actuels techniques, sur les mises à jour de la recherche et sur les innovations de rupture qui façonnent l'avenir du génie ». Elle se divise en plusieurs sections, dont la section « biomimetic material » à laquelle a été soumis cet article.

La première version devait être soumise au début du mois de février 2014, soit un an après le début de la maîtrise. Il présente donc les résultats obtenus à ce moment-là, centrés sur la fabrication de microfibrilles grâce au procédé utilisant un solvant à évaporation rapide.

La première section présente une revue de littérature autour des différents concepts utilisés pour le projet. Une seconde section explique comment l'instabilité fluide est mise à profit dans un procédé de microfabrication pour donner une structure bouclante aux fibres, résultante en la formation de liens sacrificiels dont l'existence sera confirmée par la forme en dent de scie, caractéristique des fibres contenant de tels mécanismes. La troisième section montre la similarité des patrons obtenus à une microéchelle avec les patrons précédents répertoriés dans la littérature. La comparaison porte sur la forme des patrons mais aussi sur la relation entre les paramètres et le patron de déposition ainsi que sur la fréquence de rotation du filament. La section suivante montre les courbes de tractions caractéristiques de trois différents patrons, les fibres droites, les fibres bouclées sans création de liens sacrificiels et les fibres bouclées présentant des liens sacrificiels. La possibilité de créer des liens sacrificiels avec le procédé présenté est donc démontrée. Cependant l'amélioration des fibres en ténacité n'est pas obtenue et nécessite une meilleure optimisation. Il est important de noter la faible importance de l'énergie absorbée par les liens sacrificiels relativement à l'énergie absorbée par la déformation plastique des fibres. Enfin la présence de liens sacrificiels diminue la déformation des fibres à la rupture, et donc la quantité d'énergie absorbée par déformation plastique.

C.2. CORPS DE L'ARTICLE

ABSTRACT

The multiscale structure of spider silk is widely studied because of its superior mechanical properties. Its high tenacity allows the absorption of the kinetic energy of fast and large preys. The mechanism of sacrificial bonds enhances the stretchability and toughness of spider capture-silk. With this in mind, we fabricate microstructured fibers with sacrificial bonds using the dragged viscous thread instability. A thread of viscous liquid flowing towards a perpendicular moving platform buckles repetitively and creates different periodical patterns. A solution of 25% polylactid acid (PLA) dissolved in the dichloromethane (DCM) is extruded from a 30 μ m diameter needle onto a moving platform. By decreasing the speed ratio between the thread extrusion speed and the platform moving speed, we obtain different instability patterns: catenary, meandering, alternating (loop falling on alternate sides of the main thread), and coiling (all the loops falling on the same side). The spatial frequency of the periodical patterns linearly increases with the speed ratio until overlapping occurs. When the thread loops on itself, it welds and fuses with itself to form a bond which solidifies as the solvent evaporates and the thread dries. Different fiber patterns are tested in an electromechanical tensile machine and their performance are compared to a straight fiber. Sacrificial bonds require significant energy to break (i.e., ranging between 0 to 110% of the yield value of a straight fiber). Finally by controlling the instability parameters, we are able to tailor the mechanical properties of the resulting fibers such as its breaking strain, rigidity and toughness which could lead to different protective wear applications.

INTRODUCTION

Spider capture silk outperforms most synthetic materials in its unique combination of strength and elasticity which makes it one of the toughest materials known [16, 67]. This property has made it a popular source of bioinspiration, leading material engineers to mimic its structure in an attempt to reproduce its mechanical properties[68]. Spider silk owes its properties to its hierarchical structure. It confers them properties very different from their bulk state [56, 69]. For instance, the protein chains in capture silk coil like helical springs. Each loop of a coiled protein chain is linked to its neighbors by many hydrogen bonds. To stretch the chain, coils must be unwound and the hydrogen bonds must be broken one after another. These sacrificial bonds [14] in

the molecular structure of the material greatly increase the energy required to stretch and break a strand of spider silk. Pugno's fibers outweigh their bulk properties thanks to a structure involving friction forces [21].

The advent of 3D-printing technologies opens new possibilities for tailoring the mechanical properties of microstructured composite materials. 3D-printing technology can be used with a variety of materials including fugitive organic ink [70, 71], UV-curable material [28], solvent-cast material [28] and electrically conductive material [72].

With direct write 3D-printing technology, the printing parameters must be tuned precisely: the velocity of the jet coming out of the nozzle must match the velocity of the printing head (or the moving substrate) otherwise the deposited filament can stretch and break if the jet is too slow or become unstable due to the liquid rope coiling instability [6] if the jet is too fast. When a thin stream of viscous fluid is flown towards a surface, it buckles and coils to form different patterns. A commonplace example of this phenomenon is a thread of honey buckling and wiggling as it falls onto a toast. By moving the substrate onto which the viscous thread is falling, a rich variety of instability patterns can be created as the thread buckles repetitively. This “fluid mechanical sewing machine” [7] has been studied experimentally [7, 33, 46] and numerically [44, 45]. Depending on the relative importance of the physical processes at play, the instability can be dominated by viscous, inertial or gravity forces with surface tension playing a minor role only in smaller threads [6]. When the dimensionless fall height $\hat{H} = Hg^{1/3}v^{-2/3}$ is small, the viscous forces dominate over inertia and gravity [38]. The ease with which these instability phenomena can be studied with tabletop experiments and because they are amenable to many forms of modeling explain in part why researchers gave them this much attention [6].

Whereas in conventional 3D-printing—as well as most engineering applications—great care is taken to avoid instabilities, in this study we seek to take advantage of a fluid flow instability. We show that we can use the liquid rope coiling instability with a non-Newtonian polymeric solution at microscopic scales in order to develop a novel approach for the solvent-cast 3D-printing of thermoplastics[28]. Fiber patterns are generated by the liquid rope coiling instability and upon evaporation of the solvent solid polymer fibers are fabricated. Under the right conditions, fibers with sacrificial bonds can be obtained with interesting mechanical properties analogous to spider silk.

The paper is organized as follows. The experimental method to fabricate fibers, to analyze their geometry and to test their mechanical properties is presented. Then the results of these analyses are discussed. Some of the possibilities offered by this project are also discussed to conclude the present study.

EXPERIMENTALS METHODS

The polymeric solution is created by dissolution of poly(lactic) acid (PLA 4032D, Natureworks LLC), a polymer derived from natural resources, in dichloromethane (DCM, Sigma-Aldrich), a solvent. A 25 wt% concentration of polymer is chosen because it is the most suitable concentration for 2D printing [30].

The syringe filled with the polymeric solution is manipulated by a computer controlled robot (I&J2200-4, I&J Fisnar) with an arm moving in the z- and y-axes (Figure C-27(a)). The x-motion control is provided by the motorized platform of the robot. The full range of vertical z-direction is 50 mm with steps of 0.025 mm whereas the resolution is 0.050 mm in both horizontal x- and y- directions. Thus the liquid is pushed through a $30 \pm 20 \mu\text{m}$ diameter pre-pulled glass needle (TIP30TW1LS01 WPI). The injected stream of solution hits a 75 by 25mm microscope glass slide (J.Melving Freed Brand) on the robot's moving platform. One batch of 20 fibers, 70mm in length, is thus deposited on one slide without releasing the pressure. In this work we maintain the platform speed at 2mm/s and vary only two parameters. The jet speed is changed by varying the pressure from 100 to 5000 KPa and the nozzle height from the glass slide is directly controlled by the robot set point from 0.25 to 1mm. We run through the whole range of both parameters in order to map the occurrence of each pattern.

Once exposed to air, the solvent evaporates. After a few hours an optical microscope is used for the geometrical analysis. We measure the loop amplitude A, the resulting fiber diameter D_f , the periodicity wavelength λ and the curvilinear fiber length L_s in one period (Figure C-27 (b)). Knowing the dry fiber diameter D_f , the density of PLA and that of the solution, the fluid thread diameter, we are able to recalculate D_t :

$$\rho_{\text{PLA}} * D_f^2 = \frac{m_{\text{PLA}}}{m_{\text{Solution}}} * (\rho_{\text{PLA}} * D_f^2 + \rho_{\text{DCM}} * (D_t^2 - D_f^2))$$

To measure the velocity ratio between the fluid jet and the platform, we assume that it is equal to the length ratio:

$$\frac{L_s}{\lambda} = \frac{v_t t}{v_p t} = \frac{v_t}{v_p} \quad (1)$$

where t is the time to displace the robot by one wavelength.

Once the geometry of the fibers is characterized, their mechanical properties are evaluated with an electromechanical tensile machine (MTS insight) using a 5 Newton load cell. Appropriate mechanical grips (Lightweight from TESTRESOURCES) are used to avoid fibers sliding. The distance L_0 between the grips is 10mm. The tensile machine is position-controlled. The setpoint is a ramp of 10 mm/min so that we obtain a strain rate of 1 mm/mm/min initially.

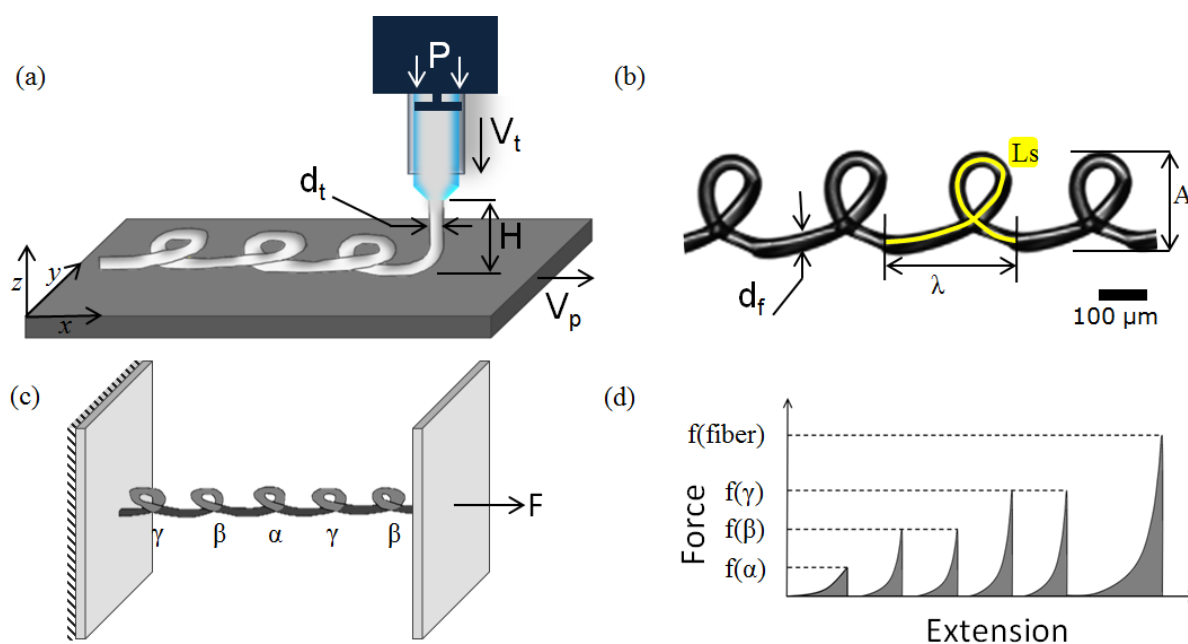


Figure C-27: Schematic representation of the fabrication and testing of microstructured fibers. (a) A solution of PLA dissolved in DCM is injected at velocity v_t through a $d = 30 \mu\text{m}$ diameter needle from a distance H above a platform moving at speed $v_p = 2 \text{ mm/s}$. (b) When exposed to ambient air, the solvent evaporates, leaving behind a solid polymer fiber. (c) Uniaxial tensile tests are performed to characterize the microstructured fibers. (d) With the right parameters, the loops formed by the instability can create sacrificial bonds which break sequentially upon extension

GEOMETRICAL RESULTS

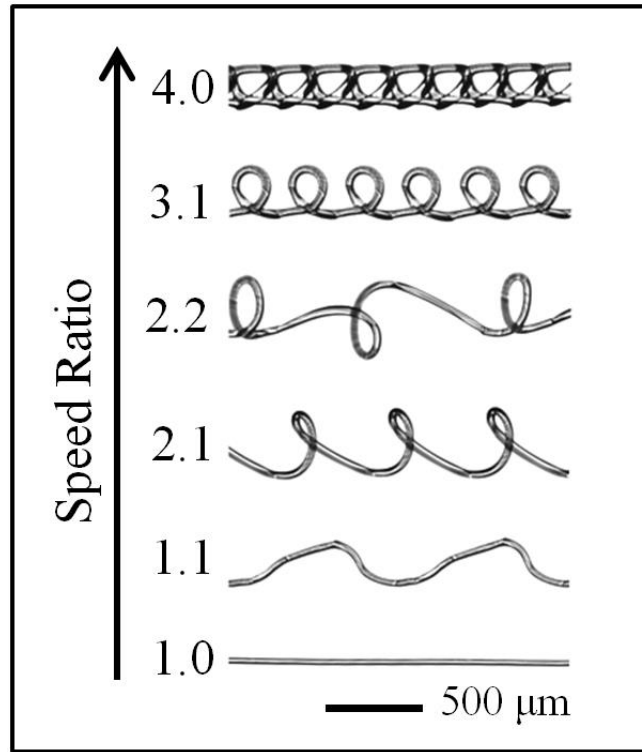


Figure C-28: Typical fiber patterns obtained as the speed ratio is varied. For a given height of $H = 400\mu\text{m}$ we can obtain different kinds of patterns by increasing the liquid thread speed and thus the speed ratio v_t/v_p . Some representative fiber patterns are shown: $v_t/v_p = 1$, catenary; $v_t/v_p = 1.1$, meandering; $v_t/v_p = 2.1$, 3D-coiling; $v_t/v_p = 2.2$, alternating; $v_t/v_p = 3.1$, flat-coiling; and $v_t/v_p = 4.0$, overlapping.

The different kinds of patterns obtained in this study are shown in Figure C-28. The height is maintained at $H = 400\mu\text{m}$ and the speed ratio varies from 1 to 4.5, only by increasing the pressure. When the moving platform moves faster than the liquid thread flows, i.e. when the speed ratio is less than one, the fiber breaks. When the speed ratio is equal to one, we obtain catenary fibers ($v_t/v_p = 1$ in Figure C-28). When the liquid thread speed is slightly higher than that of the platform, meandering patterns are obtained ($v_t/v_p = 1.1$ in Figure C-28). There is a range of speed ratios where the instability results alternatively in alternating patterns ($v_t/v_p = 2.2$ in Figure C-28) or in coiling patterns. The second case is a three-dimensional transition between meanders and loops and is labeled 3D-coiling pattern ($v_t/v_p = 2.1$ in Figure C-28). By increasing the speed ratio further, we first obtain coiling patterns with very circular and planar loops. This pattern is

labeled flat-coiling ($v_t/v_p = 3.1$ in Figure C-28). At higher ratios the loops exhibit multiple contacts. Then we speak about overlapping patterns ($v_t/v_p = 4$ in Figure C-28).

In the situation where the speed ratio is inferior to one, the platform pulls and stretches the fluid thread similarly to a spinning process. It leads to thinner fibers and can eventually break the thread. The situation with a speed ratio equal to one corresponds to a liquid thread speed matching that of the platform.

It is the ideal situation for traditional 3D-printing process since a regular catenary fiber is obtained. When the thread speed is slightly superior to that of the platform, there is an accumulation of fluid compressing the thread and resulting in buckling-like instability. Then the liquid thread oscillates from side to side of the straight trajectory in a meandering pattern. At higher speed ratios the platform speed is relatively slow. Then the motion of the thread in the needle reference frame is similar to a stationary liquid rope coiling effect. The motion of the platform causes a translated coiling state[46] , with loops on one side of the main straight trajectory only.

The boundary between meandering and coiling patterns is blurry. The circularity of thread motion can be broken in this zone and then lets place to a figure of eight motion studied previously [46]. Interestingly, despite length scales 100 times smaller and the use of a non-Newtonian polymeric solution, the types of patterns observed here are the same as those previously identified in macroscopic experiments with Newtonian fluids [6, 33, 46]. Fiber patterns do not depend solely on the speed ratio. We repeat the experiment spanning through a range of speed ratios for different heights of the needle above the platform from $H = 300 \mu\text{m}$ to $H = 1000 \mu\text{m}$. Thus the dimensionless height H/d_t value varies from 4 to 16. The scanned parameter space is shown in Figure C-29 with different symbols indicating the different instability patterns described in Figure C-28.

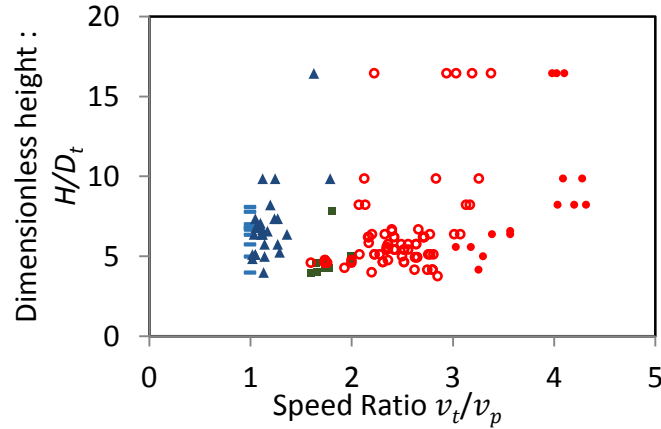


Figure C-29: Processing parameter map of instability patterns: ■, catenary; ▲ meandering; ■, alternating; ●, coiling; ●, overlapping.

When incrementing from low to high speed ratios for a fixed dimensionless height, we always obtain the same sequence of instability patterns: catenary, meandering, coiling and then overlapping patterns, with a blurry zone between meandering and coiling patterns where alternating patterns can appear. Nevertheless, when we increase the dimensionless height, the previously described sequence is shifted to higher speed ratios i.e., at higher process height a higher thread speed is required to obtain the same pattern.

The instability wavelength is measured for all fibers. The variation of the spatial frequency H/λ in function of the speed ratio is shown in Figure C-30. The linear trend shows that the spatial frequency is proportional to the speed ratio. Here, because of the size of the experiment and the high viscosity of the polymeric solution, the dimensionless fall height $\hat{H} = Hg^{1/3}v^{-2/3} < 0.09$ is small and the instability is in the viscous regime [6]. Thus, the frequency of coiling is expected to be proportional to $f \propto v_t/H$. The wavelength of the pattern left on the moving platform is thus expected to vary as $\lambda \propto v_p H/v_t$ [44] as is observed in Figure C-30.

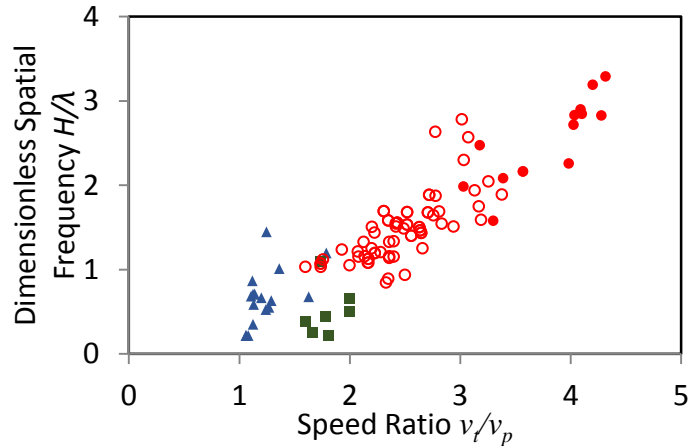


Figure C-30: Variation of the spatial frequency of the instability in function of the speed ratio for the following patterns: ▲, meandering; ■, alternating; ○, coiling; ●, overlapping. The present data was collected from fibers made with a process height varying from 0.25 to 1 mm and with a 30 μ m needle diameter.

MECHANICAL RESULTS

Tensile tests are performed to bring out the creation of solid bonds and their behaviour under stress (Figure C-31 (a)). The measured force F is scaled by the area of the cross section of the circular fiber $S = \pi d^2/4$. The specific force F/S in the straight fiber corresponds to the uniaxial stress, but not in the complicated patterns since there, the stress state is three-dimensional. The engineering strain is calculated based on the initial fiber length, $(l - l_0)/l_0$, and is not necessarily the real microscopic deformation of the material but a macroscopic deformation in percentage of the initial fiber length. A representative tensile test on straight single fibers is shown in Figure C-31 (a) and forms a benchmark curve. The process is repeated with fibers presenting coiling patterns with inexistent or weak bonds in Figure C-31 (b) and with solid bonds in Figure C-31 (c).

On the benchmark curve (Figure C-31 (a)), three distinct parts are observable. The first domain is elastic. The Young modulus is 2300 MPa and the elastic strain is negligible (2%). The second part corresponds to a constant-stress deformation resulting from the molecular alignment. It occurs at a stress of 40MPa and leads to a strain of 200%. Finally the molecules are aligned and their strength induces the third part of the benchmark curve.

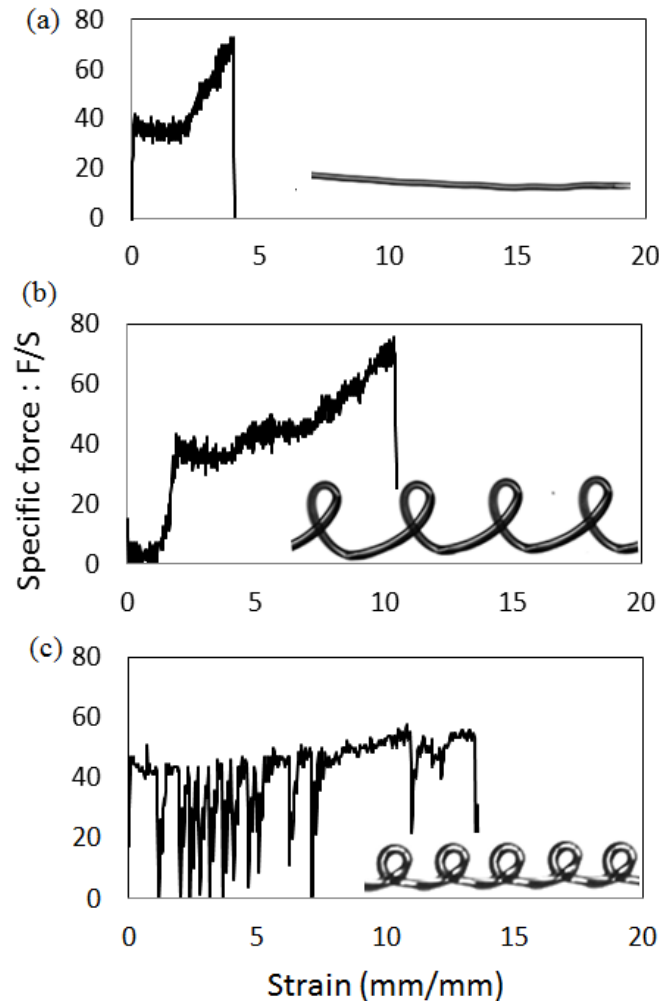


Figure C-31: Representative tensile curves. Tensile tests are done with a strain rate of 1mm/mm/min initially. The specific force is calculated as the ratio between the applied force and the circular section of the fiber. It is plotted as a function of engineering strain for three representative fibers: (a) benchmark catenary fiber; (b) 3D-coiling with no bonds; (c) flat-coiling pattern with sacrificial bonds.

The necessary force to extend it results in a third part. The slope coefficient is then 66MPa. This part contributes to 200% of strain. The final strain of the fiber is then 400%.

For the coiling pattern fabricated at low speed ratio (Figure C-31), the first part of the tensile test consists in unwinding the fiber up to a strain of 1. It necessitates a certain amount of force similarly to stretching a coiled spring. Once unwound, the fiber shows the same behavior as a

straight fiber despite the torsion it carries. The breaking strain of the coiled pattern divided by the velocity ratio is almost equal to the breaking strain of the benchmark straight fiber. Once unwound, the coiled fiber forms a straight fiber.

Finally, a fiber with a coiling pattern fabricated at a higher speed ratio exhibits solid bonds (Figure C-31c). The tensile test of this fiber reveals a negligible elastic strain. The load is quickly exerted on bonds which break one after another. When a bond breaks, the hidden length of fiber in the loop is released and the specific force drops suddenly. These events can be seen on the plot of Fig.5c as the narrow downward peaks. As the strain is increased after a bond break, the fiber unwinds and the specific force rises until another bond breaks. They break one after another. The break of bonds occurs before or at the same time as molecular alignment. Once all the bonds are broken and all the hidden length contained in the loops is released, the force is carried by the resulting straight fiber. The resistance of this fiber is diminished as compared with the benchmark fiber and there is no third part on the tensile test.

Finally the coiling fiber exhibits enhanced breaking strain in comparison with the straight fiber. This improvement is proportional to the speed ratio in the best of cases. Moreover the sacrificial bonds bring an additional energy absorbing mechanism. By improving strain without reducing resistance, we hope to improve the toughness properties of our microstructured fibers.

CONCLUSION

“Rope coiling effect” occurs when the platform speed is slower than the fluid thread speed because of a compression of the fluid column. In typical processes this known fluid instability is usually avoided. Here, on the contrary, it is used as an asset to govern the fabrication. Because of the combination between the small scale of this fabrication process with the high solution viscosity, the instability is in a viscous regime. We obtain the same geometrical patterns as the ones found in previous studies done at larger scale with Newtonian fluids and the theoretical proportionality between spatial frequency of coiling and speed ratio is found too. When the liquid thread coils on itself, one part can fuse with another at the node points. Depending on the speed ratio and the dimensionless height, this bond can be more or less important and becomes solid once the solvent evaporates. Furthermore the loop’s hidden length is added to the fiber length once unwound. Thus the breaking strain is increased by the release of this hidden length and is proportional to the speed

ratio in the best cases. Nevertheless, the break of solid bonds can diminish the fiber resistance and provoke an anticipated failure.

An optimization on both dimensionless height and speed ratio parameters would allow obtaining a compromise between bond resistance and final strain. Increasing the final strain without decreasing the resistance would enable us to tailor tough and stretchable microfibers. Such fibers could be used as the basic lightweight energy absorber microcomponent for fabricating energy absorbing lanyards in safety harnesses, turbofan blade containment structures for aircrafts, or ballistic protection. Combination of different fibers in a textile material or in a reinforced composite could also be considered to tailor properties further.

C.3. DISCUSSIONS RELATIVES À L'ARTICLE DE DÉCLARATION

Le comportement hautement plastique des microfibres de PLA, qui est dû à la fois à leur micro diamètre et au procédé de filage à sec (voir section 2.4.1), permet d'absorber une très grande quantité d'énergie. L'ajout potentiel d'énergie absorbée par le bris des liens sacrificiels est relativement peu important par rapport à l'énergie absorbée intrinsèquement par la fibre. De plus cet ajout est modéré par la fragilité résultante des défauts induits par le bris des liens.

Si les résultats présentés montrent que les liens sacrificiels et les longueurs cachées permettent une augmentation de l'extension des fibres, ils ne permettent pas l'augmentation remarquable de la ténacité spécifique.

Il ressort de cette première partie de maîtrise que le contrôle du patron de déposition en utilisant une instabilité fluide à l'échelle microfluidique et avec une solution polymérique, durcissant pendant la dépose est un objectif atteint. L'existence de liens solides est aussi démontrée. L'obtention d'un effet positif sur la ténacité des fibres n'est pas atteinte. Pour que le rôle des liens sacrificiels soit plus conséquent, il est nécessaire de considérer des fibres plus rigides.