

Une fibre auxiliaire souple pour l'enroulement élasto-capillaire d'une fibre fonctionnelle dure

Paul Grandgeorge¹, Sébastien Neukirch¹ & Arnaud Antkowiak¹

Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 7190, Institut Jean Le Rond d'Alembert
paul.grandgeorge@upmc.fr

Résumé. Les forces capillaires que développent les gouttes liquides peuvent être suffisantes pour plier des structures élastiques flexibles, ou même enrouler des fibres, pourvu que celles-ci soient assez fines. Ce “treuil” élasto-capillaire permet la création d'une fibre hybride ultra-extensible. Si de telles fibres hybrides pouvaient transporter de l'information, elles formeraient d'excellents connecteurs étirables. Mais qu'elle soit photonique ou électronique, l'information est habituellement envoyée dans des matériaux à haut module d'Young, comme les métaux ou le verre. Ces matériaux fonctionnels étant trop durs, ce ne sont probablement pas des candidats viables pour l'enroulement élasto-capillaire. À une fibre fonctionnelle *a priori* trop rigide pour être enroulée dans une goutte, nous apposons une fibre auxiliaire plus épaisse, mais très élastique (faible module d'Young). La rigidité à la flexion de cette nouvelle fibre composite (fibre fonctionnelle + fibre auxiliaire élastique) sera alors pilotée par celle de la fibre dure. Son périmètre, quant à lui, sera hérité de celui de la fibre auxiliaire épaisse. Nous montrerons qu'un paysage énergétique favorable à l'enroulement élasto-capillaire est ainsi rétabli.

Abstract. Capillary forces acting at the surface of a liquid drop can be strong enough to bend elastic structures, or even spool fibers, if these are thin enough. This elasto-capillary auto-spool allows us to fabricate hybrid ultra-extensible fibers which, if they could convey information, would be excellent stretchable connectors. But information, may it be photonic or electronic, usually travels through hard materials (high Young's modulus) such as metals or glass. These functional materials being too stiff, they are probably not viable candidates for the in-drop auto-spool. Here, we restore the elasto-capillary spooling of a functional stiff fiber by affixing a thick soft elastomer auxiliary beam to it. This new composite fiber undergoes the in-drop spooling. Indeed, its cross section's perimeter is inherited by the auxiliary beam, whereas its bending rigidity mainly depends on that of the stiff fiber. This strategy provides an energetically favorable landscape for the in-drop auto-spool.

1 Introduction

Aux petites échelles, les forces capillaires peuvent être utilisées pour plier des structures élastiques et différentes études ont montré comment l'on peut façonner des microstructures grâce à l'utilisation de la tension de surface, pourvu que les modules d'Young ou les épaisseurs de structures élastiques mis en jeu soient assez faibles [1,2,3,4,5].

Par ailleurs, la mécanique des gouttes sur fibres a largement été étudiée sous l'angle de la mouillabilité et de la capture de brouillard [6,7,8,9], mais récemment, trouvant son inspiration dans les toiles d'araignée [10,11,12], l'élasto-capillarité s'est introduite dans ces systèmes de gouttes sur fibres. Une microfibre élastique peut s'enrouler dans une goutte liquide, ce qui lui confère une très grande extensibilité (jusqu'à 50'000%). En effet, la goutte joue alors le rôle de treuil microscopique au gré des extensions/compressions de la fibre [2,13,14,15].

Ce mécanisme d'enroulement nécessite de fines fibres et jusqu'à maintenant, des fibres de $\sim 10\mu\text{m}$ de diamètre et de module d'Young de $\sim 10\text{ MPa}$ pouvaient être enroulées au sein de gouttes liquides.

Cette nécessité d'avoir recours à des fibres aussi fines et souples restreint la gamme des matériaux candidats à l'enroulement élasto-capillaire. Les métaux, par exemple, intéressants pour leur conductivité électronique, sont très durs (modules d'Young de quelques dizaines de GPa) [16] et leur emploi imposerait une finesse dramatique des fibres (quelques centaines de nanomètres pour s'enrouler dans une goutte d'huile silicone). Pour contourner cette limite, nous introduisons ici l'utilisation d'une fibre auxiliaire souple et épaisse en supplément de la fibre fonctionnelle dure. Nous montrerons comment cette technique permet de restaurer un paysage énergétique favorable à l'enroulement élasto-capillaire de fibres *a priori* trop rigides.

2 Enroulement élasto-capillaire d'une fibre simple

Nous nous intéressons ici à une goutte liquide posée sur une fibre comme décrit en figure 1-gauche. La fibre a une section circulaire de rayon a , un module d'Young E et une longueur totale L . Par ailleurs, la goutte liquide étant significativement plus grande que la fibre, elle est considérée sphérique et de volume $\frac{4}{3}\pi R^3$ [17]. On note respectivement γ , γ_{SL} et γ_{SV} les énergies spécifiques d'interface entre la goutte et l'air, la fibre et la goutte et entre la fibre et l'air. Du fait de la forte affinité entre la fibre et la goutte (i.e. $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$), les forces compressives de tension de surface aux ménisques (points A et B) peuvent être suffisantes pour plier la fibre au sein de la goutte, et même de l'y enrouler. Le poids de la goutte la tire vers le bas et un angle d'équilibre β se dessine donc entre la fibre et l'axe horizontal.

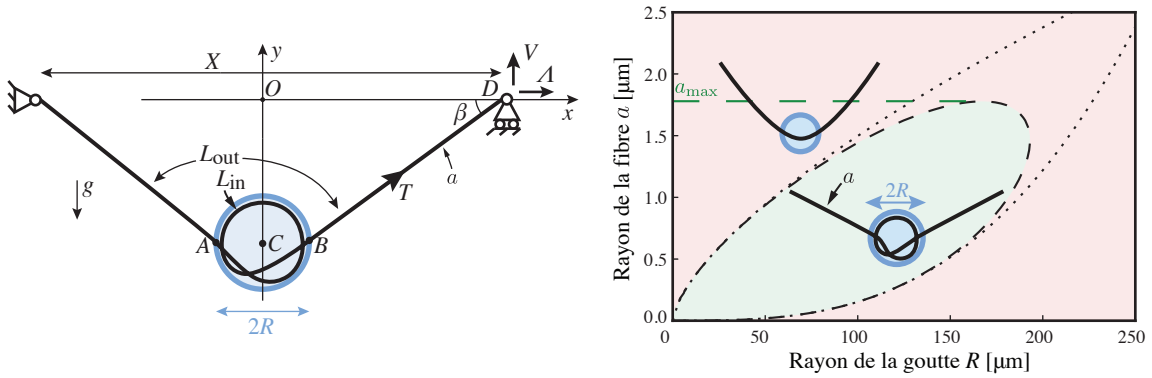


Figure 1. Gauche - Enroulement d'une fibre cylindrique de rayon a dans une goutte de rayon R . Le poids de la goutte la tire vers le bas, mais les forces de tension de surface aux ménisques (A et B) s'y opposent : il en découle un angle d'équilibre β décrit par les équations (4) et (5). **Droite** - Représentation graphique de l'inégalité (6) pour une goutte d'huile silicone ($\gamma = 21$ mN/m, $\rho g = 9600$ N/m³) posée sur une fibre (module d'Young $E = 1$ GPa dans cet exemple). Pour qu'une fibre s'enroule dans une goutte, il faut donc que celle-ci soit assez grande (limite élasto-capillaire décrite par la courbe en pointillés supérieure), mais un poids de goutte excessif peut entraver l'enroulement (limite gravito-capillaire décrite par la courbe en pointillés inférieure où $4/3\pi\rho g R^3 < 2 \times 2\pi a \gamma$) [7]. La zone verte des systèmes "enroulables" est bornée par un rayon de fibre maximal a_{\max} explicité dans l'équation (7).

Nous étudions maintenant la relation entre les composantes de la force externe Λ et V , les forces de tension de surface et d'autres paramètres pour que le système soit à l'équilibre. Pour ce faire, nous dressons la liste des contributions à l'énergie potentielle totale \mathcal{V} du système dans une configuration d'enroulement de la fibre. Tout d'abord, les énergies d'interface mises en jeu sont $2\pi a \gamma_{SV} L_{\text{out}}$ et $2\pi a \gamma_{SL} L_{\text{in}}$, où L_{in} et L_{out} sont respectivement les longueurs de fibres à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte (avec $L_{\text{in}} + L_{\text{out}} = L$). Ce modèle ne prenant pas la faible déformation de la goutte en compte, son énergie de surface (liquide-vapeur) ajoute un terme $4\pi R^2 \gamma_{LV}$ à \mathcal{V} , qui est constant et donc écarté. L'énergie de flexion de la fibre au sein de la goutte s'écrit rigoureusement $\frac{1}{2} EI \int_0^{L_{\text{in}}} \kappa^2(s) ds$, où I est le moment quadratique de la section de la fibre ($I = \pi a^4/4$) et s l'abscisse curviligne de la fibre. Ici, la courbure locale $\kappa(s)$ est considérée constante et égale à $1/R$. L'énergie potentielle de pesanteur de la goutte s'écrit mgy_C , avec C le centre de gravité de la goutte et $m = \frac{4}{3}\pi\rho R^3$, ρ étant la densité du liquide et g l'accélération de gravité terrestre. Finalement, le travail de la force externe Λ s'écrit $-\Lambda X$ où $X \approx L_{\text{out}} \cos \beta$. Avec $\gamma = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ (liquide parfaitement mouillant) et $L_{\text{in}} = L - L_{\text{out}}$, l'énergie potentielle totale du système s'écrit, aux termes constants près :

$$\mathcal{V}(\beta, y_C, L_{\text{out}}) = \left(2\pi\gamma - \frac{1}{2} \frac{EI}{R^2} - \Lambda \cos \beta \right) L_{\text{out}} + mgy_C \quad (1)$$

et les trois variables de \mathcal{V} sont liées par la relation $L_{\text{out}} \sin \beta = -2y_C$ qui traduit de la position verticale du point D . On utilise donc :

$$\mathcal{L} = \mathcal{V} - V (2y_C + L_{\text{out}} \sin \beta) \quad (2)$$

pour écrire l'équilibre du système lorsque $(\partial\mathcal{L}/\partial L_{\text{out}}, \partial\mathcal{L}/\partial\beta, \partial\mathcal{L}/\partial y_C) = \mathbf{0}$. Ici, V est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de position verticale du point D et est donc interprété comme la force de réaction verticale du support à l'extrémité droite de la fibre. L'équilibre s'écrit :

$$\Lambda \cos \beta + V \sin \beta = 2\pi a \gamma - \frac{1}{2} \frac{EI}{R^2} \quad (3a)$$

$$V = \frac{mg}{2} \quad (3b)$$

$$V \cos \beta = \Lambda \sin \beta \quad (3c)$$

La dernière équation témoigne de l'alignement de la force externe au point D , $\Lambda \mathbf{e}_x + V \mathbf{e}_y$, sur l'angle β , la fibre à l'extérieur de la goutte ne subit donc pas de contrainte de cisaillement mais uniquement une tension $T = \Lambda \cos \beta + V \sin \beta$. Ainsi, les deux premières équations de (3) peuvent être réécrites :

$$T = 2\pi a \gamma - \frac{1}{2} \frac{EI}{R^2} \quad (4)$$

$$mg = 2T \sin \beta \quad (5)$$

Pour des paramètres mg, a, γ, EI et R donnés, les équations (4)-(5) indiquent l'angle β auquel aura lieu l'enroulement élasto-capillaire. Une condition pour qu'un tel enroulement ait lieu est $\beta < \frac{\pi}{2}$, qui peut se réécrire $T > \frac{mg}{2}$ ou encore :

$$2\pi a \gamma > \frac{\pi E a^4}{8R^2} + \frac{2}{3} \pi \rho g R^3 \quad (6)$$

L'équation (6) montre que les ménisques doivent exercer une force supérieure au poids de la goutte ajoutée à une force de flexion. La figure 1-droite donne une représentation graphique de cette inégalité en indiquant, pour un jeu de paramètres donnés, quelles fibres s'enrouleront dans des gouttes selon leurs rayons respectifs. Il en découle une taille de fibre maximale au-delà de laquelle aucune goutte ne permettra l'enroulement élasto-capillaire. Ce rayon maximum est donné par la relation :

$$a_{\text{max}} = 2.78 \gamma^{5/7} (\rho g)^{-2/7} E^{-3/7} \quad (7)$$

Cette relation théorique est confrontée aux résultats expérimentaux dans la figure 3 (zone verte du diagramme de phase). La théorie et l'expérience y présentent un bon accord.

3 Enroulement élasto-capillaire assisté par une fibre auxiliaire souple

L'enroulement élasto-capillaire permet donc la confection de fibres ultra-extensibles grâce au stockage automatique de grandes longueurs de fibre au sein de la goutte. Cette caractéristique mécanique extrême pourrait être d'intérêt dans le domaine de l'électronique étirable, où les connecteurs électriques extensibles sont recherchés. Mais les matériaux électriquement conducteurs sont habituellement durs ($E \sim 100$ GPa) et l'équation (7) prédit alors que pour qu'une fibre puisse être enroulée au sein d'une goutte d'huile silicone, son rayon ne doit pas dépasser quelques centaines de nanomètres. La difficulté de fabrication de telles fibres et l'écroulement quadratique de la conductivité avec le rayon d'une fibre sont dissuasifs, une alternative est ici proposée.

Nous utilisons le système décrit dans la figure 2-gauche où une fibre auxiliaire souple et épaisse est apposée à la fibre fonctionnelle (de rayon a). Cette fibre auxiliaire a un module d'Young E_{soft} et une section transversale rectangulaire de hauteur h_{soft} et de largeur w_{soft} . Il en résulte donc une fibre composite

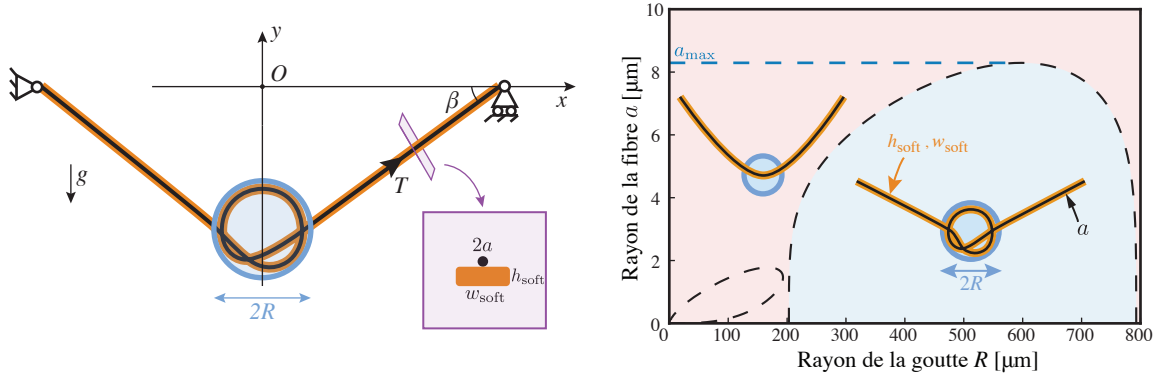


Figure 2. **Gauche** - Fibre cylindrique de rayon a apposée à une fibre auxiliaire souple (de section rectangulaire : hauteur h_{soft} , largeur w_{soft}) s'enroulant dans une goutte liquide de rayon R . La fibre composite (fibre cœur+fibre auxiliaire) hérite du grand périmètre de la fibre auxiliaire, mais sa rigidité à la flexion dépend principalement de celle de la fibre cœur. **Droite** - Représentation graphique de l'inégalité (9) (languette bleue) pour une goutte d'huile silicone ($\gamma = 21$ mN/m, $\rho g = 9600$ N/m³) posée sur une fibre composite composée d'une fibre cœur de rayon a et de module d'Young $E = 1$ GPa pour cet exemple, et d'une fibre auxiliaire en polyvinylsiloxane pour laquelle $w_{\text{soft}} = 190$ μm , $h_{\text{soft}} = 65$ μm , $E_{\text{soft}} = 200$ kPa. La petite languette près de l'origine est celle représentée à la figure 1-droite. L'artefact de la fibre auxiliaire souple permet donc d'enrouler des fibres cœur beaucoup plus grosses (plus grand a). Le rayon de fibre cœur 'enroulable' maximal a_{max} est explicité dans l'équation (10).

dont le périmètre de la section est hérité de la fibre auxiliaire ($a \ll h_{\text{soft}}, w_{\text{soft}}$). Dans cette configuration, l'énergie potentielle totale du système s'écrit :

$$\mathcal{V} = \left[2\gamma (h_{\text{soft}} + w_{\text{soft}}) - \Lambda \cos \beta - \frac{1}{2R^2} (EI + E_{\text{soft}}I_{\text{soft}}) \right] L_{\text{out}} + mgy_C \quad (8)$$

que nous minimisons de la même façon que dans la section précédente pour déterminer la configuration d'équilibre. La condition pour que la fibre composite s'enroule au sein d'une goutte est alors :

$$2\gamma (h_{\text{soft}} + w_{\text{soft}}) > \frac{1}{2R^2} (EI + E_{\text{soft}}I_{\text{soft}}) + \frac{2}{3}\pi\rho gR^3 \quad (9)$$

avec $I_{\text{soft}} = \frac{1}{12}w_{\text{soft}}h_{\text{soft}}^3$. La région des systèmes goutte sur fibre composite enroulable définie par cette inégalité est représentée en bleu dans la figure 2-droite où elle est comparée à la région de systèmes enroulables pour une fibre simple (sans fibre auxiliaire). Pour cette nouvelle configuration, pour une fibre auxiliaire donnée, la région des fibres composites enroulables est encore bornée par un rayon de fibre dure maximale défini par :

$$a_{\text{max}} = E^{-1/4} \left(0.51(P_{\text{soft}}\gamma)^{5/3}(\rho g)^{-2/3} - 1.27 E_{\text{soft}}I_{\text{soft}} \right)^{1/4} \quad (10)$$

Cette nouvelle limite supérieure théorique du rayon de la fibre dure est aussi comparée aux résultats expérimentaux dans la figure 3 (région bleue). Les fibres auxiliaires sont réalisés en polyvinylsiloxane (PVS shore 8 - Zhermack) avec $w_{\text{soft}} = 190$ μm , $h_{\text{soft}} = 65$ μm , $E_{\text{soft}} = 200$ kPa. La loi de puissance $a_{\text{max}} \propto E^{1/4}$ de l'équation (10) semble en accord avec l'expérience, mais la théorie pourrait être raffinée pour rectifier l'erreur systématique d'un facteur 2 entre le modèle et l'expérience.

Il est à noter que le PEDOT :PSS (poly(3,4-éthylendioxythiophène) polystyrène sulfonate, appelé PEDOT dans la figure 3) est un polymère conducteur d'électricité qui a pu être enroulé au sein de gouttes d'huiles silicone tout en gardant sa conductivité grâce à la stratégie de la fibre auxiliaire souple. Les fibres de PEDOT :PSS ont été fabriquées suivant la méthode décrite par Okuzaki *et al.* [18].

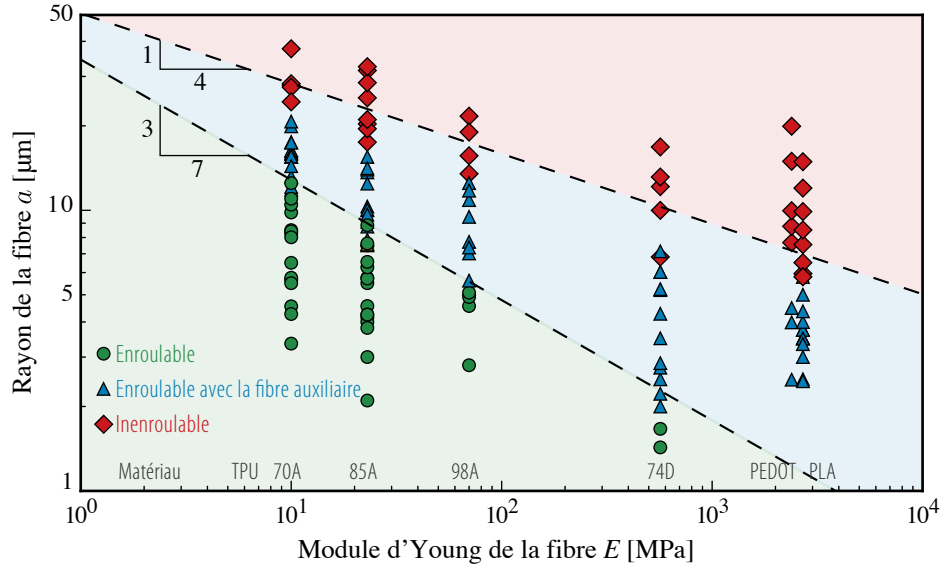


Figure 3. Les fibres “enroulables” et “inenroulables” de différents matériaux dans la goutte d’huile silicone optimale correspondante ($\gamma = 21 \text{ mN/m}$, $\rho g = 9600 \text{ N/m}^3$). Les fibres composites sont composées d’une fibre cœur (rayon a et module d’Young E) et d’une fibre auxiliaire de PVS ($w_{\text{soft}} = 190 \text{ } \mu\text{m}$, $h_{\text{soft}} = 65 \text{ } \mu\text{m}$, $E_{\text{soft}} = 200 \text{ kPa}$). La limite théorique entre la fibre simple enroulable et la fibre composite est donnée par l’équation (7) tandis que la limite théorique entre la fibre composite enroulable et “inenroulable” est donnée par l’équation (10). Les fibres de PEDOT :PSS et de PLA (acide polyactique) fabriquées ici, ne sont pas assez fines pour s’enrouler seules mais à l’aide de la stratégie de la fibre auxiliaire souple, des fibres microniques ont été enroulées au sein de gouttes d’huiles. La loi de puissance théorique $a_{\text{max}} \propto E^{-1/4}$ semble appropriée pour décrire la frontière entre la région enroulable avec fibre auxiliaire et inenroulable mais l’erreur systématique d’un facteur 2 montre que ce modèle simple pourrait être raffiné.

4 Conclusion

Nous avons montré que dans les systèmes de goutte sur fibre, les forces capillaires de compression qu’exercent les ménisques peuvent être suffisantes pour enrouler une fibre, pourvu qu’elle soit assez fine. Pour un liquide de tension de surface et de densité donnés, nous avons déterminé le rayon maximal d’une fibre pour qu’elle soit candidate à l’enroulement élasto-capillaire en fonction de son module d’Young. Sans changer la nature de la goutte, cette limite peut être dépassée en apposant une fibre auxiliaire souple et épaisse à la première fibre. En effet, le périmètre mouillé par la goutte liquide de cette nouvelle fibre composite est alors hérité principalement de la fibre auxiliaire, tandis que la rigidité à la flexion reste comparable à celle de la fibre cœur (dure) seule. Les forces capillaires peuvent alors l’emporter sur celles de résistance élastique à la flexion et du poids de la goutte - l’enroulement élasto-capillaire est rétabli. Cela nous a permis de fabriquer une fibre composite conductrice d’électricité ultra-extensible en apposant une fibre de PVS à une fibre du polymère conducteur PEDOT :PSS.

Remerciements

Nous remercions Natacha Krins et Régis Wunenburger pour leur précieux soutien expérimental. Le présent travail a été financé par les bourses ANR-09-JCJC-0022-01, ANR-14-CE07-0023-01 et ANR-13-JS09-0009. Nous remercions aussi l’appui financier de ‘La Ville de Paris - Programme Émergence’ et du CNRS (bourse PEPS-PTI), ainsi que l’aide aux voyages de la Royal Society, par le biais des ‘International Exchanges Scheme’ (bourse IE130506).

Références

1. A. E. Cohen and L. Mahadevan, “Kinks, rings, and rackets in filamentous structures,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 100, no. 21, pp. 12141–12146, 2003.
2. B. Roman and J. Bico, “Elasto-capillarity : deforming an elastic structure with a liquid droplet,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 22, no. 49, p. 493101, 2010.
3. R. Syms, E. Yeatman, V. Bright, and G. Whitesides, “Surface tension-powered self-assembly of microstructures - the state-of-the-art,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 12, no. 4, pp. 387 – 417, 2003.
4. A. Antkowiak, B. Audoly, C. Jossierand, S. Neukirch, and M. Rivetti, “Instant fabrication and selection of folded structures using drop impact,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 26, pp. 10400–10404, 2011.
5. B. Andreotti, O. Baumchen, F. Boulogne, K. E. Daniels, E. R. Dufresne, H. Perrin, T. Salez, J. H. Snoeijer, and R. W. Style, “Solid capillarity : when and how does surface tension deform soft solids?,” *Soft Matter*, vol. 12, pp. 2993–2996, 2016.
6. J. Bico, B. Roman, L. Moulin, and A. Boudaoud, “Adhesion : Elastocapillary coalescence in wet hair,” *Nature*, vol. 432, no. 7018, pp. 690–690, 2004.
7. É. Lorenceau, C. Clanet, and D. Quéré, “Capturing drops with a thin fiber,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 279, no. 1, pp. 192 – 197, 2004.
8. C. Duprat, S. Protiere, A. Y. Beebe, and H. A. Stone, “Wetting of flexible fibre arrays,” *Nature*, vol. 482, no. 7386, pp. 510–513, 2012.
9. A. Sauret, A. D. Bick, C. Duprat, and H. A. Stone, “Wetting of crossed fibers : Multiple steady states and symmetry breaking,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 105, no. 5, p. 56006, 2014.
10. F. Vollrath and D. T. Edmonds, “Modulation of the mechanical properties of spider silk by coating with water,” *Nature*, vol. 340, pp. 305–307, 1989.
11. S. Jung, C. Clanet, and J. W. M. Bush, “Capillary instability on an elastic helix,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 18, pp. 3225–3228, 2014.
12. F. Vollrath, “Spider webs and silks,,” *Scientific American*, vol. 266, no. 3, pp. 70–76, 1992.
13. R. D. Schulman, A. Porat, K. Charlesworth, A. Fortais, T. Salez, E. Raphael, and K. Dalnoki-Veress, “Elastocapillary bending of microfibers around liquid droplets,” *Soft Matter*, pp. –, 2017.
14. H. Elettro, S. Neukirch, F. Vollrath, and A. Antkowiak, “In-drop capillary spooling of spider capture thread inspires hybrid fibers with mixed solid–liquid mechanical properties,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, vol. 113, no. 22, pp. 6143–6147, 2016.
15. H. Elettro, F. Vollrath, A. Antkowiak, and S. Neukirch, “Coiling of an elastic beam inside a disk : A model for spider-capture silk,” *International Journal of Non-Linear Mechanics*, vol. 75, pp. 59 – 66, 2015.
16. M. Ashby and Y. Bréchet, “Designing hybrid materials,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 19, pp. 5801 – 5821, 2003.
17. B. J. Carroll, “The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and laplace excess pressure in drop-on-fiber systems,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 57, pp. 488–495, 12 1976.
18. H. Okuzaki and M. Ishihara, “Spinning and characterization of conducting microfibers,” *Macromolecular rapid communications*, vol. 24, no. 3, pp. 261–264, 2003.