

Impression 3D et 4D de matériaux composites à fibres de carbone continues : des applications structurelles au morphing de structures

3D and 4D printing of continuous carbon fibre composites: from structural applications to morphing

G.Chabaud¹, M.Castro¹ et A.Le Duigou¹

¹ : Polymer and Composites, CNRS UMR 6027 - IRDL
Université Bretagne Sud

Centre de recherche C.Huygens, Rue de Saint-Maudé, F-56100 Lorient Cedex 3
e-mail : guillaume.chabaud@univ-ubs.fr, mickael.castro@univ-ubs.fr et antoine.le-duigou@univ-ubs.fr

Résumé

La fabrication additive de composites utilisant des fibres de renfort continues en vue d'applications structurelles est un champ d'étude émergeant. Cependant, des informations manquent encore concernant les relations entre le process et les propriétés induites ainsi que sur la durabilité de ces structures notamment vis-à-vis de l'humidité.

L'humidité, régulièrement traitée comme un inconvénient dans la littérature sur les matériaux composites, peut cependant être utilisée comme un avantage afin de développer des actionneurs dits hygromorphes capables de se déployer grâce à l'absorption d'humidité. Ces matériaux sont de plus en plus étudiés dans la littérature et leur principe est basé sur une microstructure bilame, inspirée d'actionneurs hydrauliques naturels tel que l'écaille de pomme de pin, conduisant à un gradient de déformation hygroscopique dans la structure et à une déformation hors-plan.

L'objectif de ce travail est d'étudier la sensibilité à l'humidité de matériaux composites renforcés de fibres de carbone continues élaborés par fabrication additive afin d'envisager leur utilisation en environnement sévère puis d'utiliser ces matériaux afin de développer des actionneurs hygromorphes multi-stimulables (température et humidité) avec un actionnement contrôlable grâce à un chauffage électro-induit utilisant le caractère conducteur des fibres de carbone.

Abstract

Additive manufacturing with continuous fiber reinforcements aims to create high performance parts and open up applications field for structural composites. However, information lacks regarding relationship between additive manufacturing process and induced properties and although about durability of those structure especially in a moist environment.

Humidity, often considered as a drawback in the literature about composites structures, can also be used as an advantage to develop hygromorph actuators able to modify their shape in response to moisture sorption. Those materials are increasingly being studied and their principle is based on a bilayer microstructure inspired from natural hydraulic actuators such pinecone scale leading to a differential hygroscopic expansion and thus out-of-plane morphing.

Aim of this work is to study hygro-sensitivity of continuous carbon fiber composites developed thanks to additive manufacturing and to use those materials to develop new multi-stimulable hygromorph actuators (temperature and humidity) with electro-heating induced thanks to conductive behavior of carbon fibers.

Mots Clés : Impression 3D, Fibres continues, Impression 4D, Matériaux électro-actifs, Biomimétisme

Keywords : 3D printing, Continuous fiber reinforcement, 4D printing, Electro-active materials, Biomimicry

1. Introduction

La technologie de FFF (Fused Filament Fabrication) est un procédé de fabrication additive fonctionnant par extrusion de matière fondue et permettant de développer des pièces à géométries complexes à moindre coût et plus rapidement qu'avec des méthodes d'élaboration conventionnelles [1]. Cependant, les pièces fabriquées grâce à ce process présentent de faibles propriétés mécaniques nécessitant l'ajout de différents types de fibres de renfort (fibres courtes, nano-fibres, fibres

continues) [2–4] . L'étude de matériaux composites imprimés renforcés de fibres continues est en pleine expansion mais cependant des informations manquent concernant la caractérisation de leur durabilité vis-à-vis de l'humidité en vue de leur application en milieu extérieur (accastillage marin...).

Par ailleurs, l'impression 4D est un sujet de recherche émergeant tirant parti de l'impression 3D afin d'ajouter de la fonctionnalité aux matériaux imprimés en 3D en leur permettant de modifier leurs propriétés dans le temps en réponse à une stimulation extérieure [5,6]. Différentes stimulations environnementales ont été étudiées dans la littérature, notamment l'actionnement thermique de polymères à mémoire de forme (SMP) [7]. L'humidité, rarement étudiée dans le cas des matériaux composites intelligents, présente cependant un potentiel d'actionnement nettement plus intéressant du fait de la forte déformation hygroscopique des matériaux sensibles aux variations d'humidité. Dans la littérature, de plus en plus de matériaux composites actionnés grâce à la variation d'humidité sont étudiés, notamment les matériaux composites renforcés de fibres naturelles, appelés hygromorphes biocomposites [8,9]. Cependant, ces matériaux souffrent d'un manque de contrôle de l'actionnement ce qui peut limiter leur application. Dans la littérature, le contrôle de la teneur en eau d'actionneurs hygro-sensibles a été étudié, notamment dans le cas de matériaux à base de papier, et ont montré que la déformation hygroscopique pouvait être contrôlée par effet Joule grâce à l'addition d'une encre conductrice [10,11].

Ainsi, ces travaux visent à développer de nouveaux actionneurs hygromorphes élaborés grâce à des matériaux composites composés de fibres de carbone continues renforçant une matrice de polyamide. Dans un premier temps, la relation entre le process et les performances mécaniques résultantes a été étudiée via une étude de la microstructure induite de ces matériaux. La sensibilité de ces matériaux aux variations d'humidité a ensuite été étudiée, notamment via une mesure de l'évolution des propriétés hygromécaniques de ces structures. Dans un second temps, ces matériaux ont été utilisés afin de développer un nouveau chemin d'actionnement tirant parti du caractère hygro-sensible de la matrice polyamide ainsi que du caractère conducteur des fibres de carbone continues afin d'induire un couplage entre impulsion électrique, chauffage par effet Joules et cinétique de désorption d'eau. Ce travail présentera l'étude de ces couplages avec notamment l'étude de l'influence de l'impulsion électrique sur le chauffage électro-induit, sur la variation de teneur en eau et sur l'actionnement hygroscopique associé.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Impression et design des éprouvettes

L'imprimante 3D utilisée dans cette étude est une MarkTwo fournie par Markforged® et pilotée par une interface open-source (Eiger.io). Les filaments sont composés de fibres de carbone continues enrobées de polyamide (PA6-I) et sont également fournis par Markforged®. Deux bobines de filaments sont utilisées durant l'impression, une de PA6 vierge et une de PA6-I renforcée de fibres de carbone continues. Par la suite, les éprouvettes imprimées de fibres de carbone continues seront appelées cCF/PA.

L'architecture des éprouvettes d'impression 4D est directement inspirée d'actionneurs naturels et structurés en bilame. La couche active d'un point de vue hygroscopique est constituée de PA6 pur tandis que la couche passive est constituée d'une couche de polyamide (PA6-I) renforcée de fibres de carbone continues. Un degré de liberté a été laissé dans la structure afin de permettre la courbure de l'éprouvette. Le rapport d'épaisseur entre les couches a été optimisé suivant le modèle analytique de Timoshenko permettant de maximiser la variation de courbure ΔK . Les équations associées à ce modèle sont données en équation 1 et 2.

$$\Delta K = \frac{\Delta\beta \Delta C f(m, n)}{t} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$f(m, n) = \frac{6(1+m)^2}{3(1+m)^2 + (1+mn)\left(m^2 + \frac{1}{mn}\right)} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec $m = \frac{t_p}{t_a}$ et $n = \frac{E_p}{E_a}$ où E_p et E_a représentent respectivement les modules d'Young en humidité des couches passives et actives. $\Delta\beta$ représente le différentiel de coefficient d'expansion hygroscopique entre les couches actives et passives, ΔC la variation de teneur en eau entre l'état sec et saturé et t l'épaisseur totale de l'éprouvette. Ainsi, l'épaisseur de la couche active t_a a été fixée à 0.125 mm tandis que l'épaisseur de la couche passive t_p a été fixée à 0.1 mm pour un rapport d'épaisseur de 0.8.

2.2 Essais de traction sur composites

Les propriétés en traction ont été étudiées suivant deux patterns d'impression, une orientation longitudinale des fibres et une orientation transverse. Les essais de traction ont été effectués suivant la norme ASTM D3039. Les dimensions des éprouvettes sont de 100 mm x 15 mm x 1 mm avec un taux de fibre mesuré par analyse thermogravimétrique de 22,6%. Des talons constitués de polyamide renforcés de fibres de verre collés avec de la Loctite 406 ® ont été utilisés. Le comportement mécanique a été mesuré sur une machine de traction Instron 8803 avec une cellule de 50 kN et des jauges de déformation Kyowa KFGS-10-120-C1 11. La vitesse de traverse utilisée est de 1 mm/min et le module de traction a été mesuré dans une gamme de déformation entre 0.025% et 0.1%. Les essais ont été effectués à température et humidité ambiante, soit 23°C et 50% d'humidité relative (HR).

2.3 Conditionnement

Les éprouvettes ont été séchées sous vide à 60°C jusqu'à l'atteinte d'un régime stationnaire. Elles ont ensuite été stockées jusqu'à saturation dans des chambres à humidité contrôlée par des solutions saturées d'hydroxyde de potassium (KOH), de chlorure de magnésium (MgCl₂), de chlorure de sodium (NaCl) et de sulfate de potassium (K₂SO₄) afin d'atteindre des environnements avec 9, 33, 75 et 98% HR respectivement. Tous les échantillons ont été conditionnés à 23°C.

2.4 Observations microscopiques

La microstructure des filaments imprimables ainsi que des pièces imprimées a été étudiée grâce à un microscope optique (Olympus BX51) avec différents grossissements (x5, x10, x20). Un traitement d'image a été effectué grâce au logiciel ImageJ afin de déterminer le taux de porosité. Les porosités ont été colorées manuellement, les images ont ensuite été binarisées et la quantité de noir calculée logiciellement avec un échantillonnage de dix images.

3. Résultats et discussions

3.1 Analyse de la microstructure

Dans un premier temps, la microstructure des filaments imprimables a été étudiée par une observation au microscope optique. Une vue en coupe de ces filaments a été effectuée afin d'étudier la répartition des fibres, le taux de porosité ainsi que la forme globale du filament avant l'impression. Une observation en coupe d'une éprouvette imprimée a également été effectuée afin d'observer les modifications causées à la microstructure par le processus d'impression. Ces images sont présentées en Fig 1.

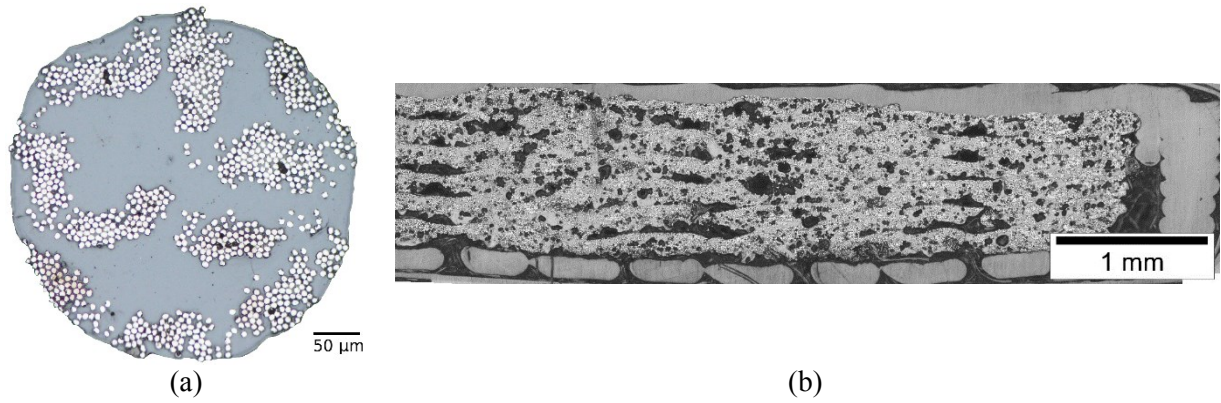


Fig 1. Vue en section d'un filament avant impression (a) et vue en section d'une éprouvette après impression (b)

Tel qu'observé en Fig 1.a, les filaments présentent une section quasi-circulaire avec un diamètre moyen de $379 \pm 10 \mu\text{m}$. Les fibres sont dispersées de manière hétérogène dans le filament avec l'apparition d'agglomérats de fibres conduisant à des zones riches en fibre et, en conséquent, des zones riches en matrice affectant l'homogénéité de la microstructure du composite après impression. De plus, les zones riches en fibre conduisent à des zones peu imprégnées conduisant à une porosité interne au filament de $1,85 \pm 0,3 \%$.

Suite à l'étude de la microstructure du filament, l'étude de l'influence du process sur la microstructure d'une pièce imprimée a été effectuée sur la section d'une éprouvette et est présentée en Fig 1.b. Après impression, une augmentation importante du taux de porosité a lieu ($15,1 \pm 0,4\%$ de porosité après impression). Ces porosités sont principalement localisées entre les filaments imprimés dû à un défaut de contact entre ces derniers lors de l'impression. D'autres porosités sont également situées entre les couches dû au manque de température et de pression au cours du process ainsi qu'au sein même des couches possiblement lié aux défauts de mouillage dans les zones riches en fibre, l'hétérogénéité de la section du filament imprimable ou encore par la perte d'un composant tiers.

Ainsi, l'impression 3D induit de nombreux défauts dans la structure imprimée qui doivent être pris en compte dans le dimensionnement de structure. De plus, du fait de la sensibilité à l'humidité de la matrice polyamide utilisée dans ces matériaux, l'apparition de porosités peut affecter le transport de l'eau dans la structure, affectant sa durabilité en milieu humide.

3.2 Impression 3D : Évolution des propriétés hygro-mécaniques en milieu humide

L'évolution de la teneur en eau d'éprouvettes de PA pur imprimées ainsi que de composites renforcés de fibres de carbone continues a été étudiée lors du conditionnement à différents niveaux d'humidité (9%, 33%, 50%, 75% et 98% d'humidité relative). L'évolution de cette teneur en eau est représentée en Fig.2. L'isotherme de sorption des deux matériaux suit le modèle de Park exprimé par l'équation 3 [12] et affiché en lignes pointillées en Fig 2.

$$C = \frac{Ab_L a}{1 + b_L a} + sa + \frac{K_C s^n a^n}{n} \quad (\text{Eq. 3})$$

Où C représente la teneur en eau, a l'activité de l'eau, A et b_L des constantes liées à l'adsorption de Langmuir, s le coefficient de solubilité de Henry, K_C la constante d'équilibre liée à la formation d'amas de molécules d'eau et n le nombre de molécules d'eau par amas. Ce modèle décrit une absorption d'eau tri-phasique typique des matériaux poreux. Pour une faible activité ($a < 0,1$) la sorption suit une adsorption dite de Langmuir où l'eau se lie par liaison hydrogène sur les sites les plus sensibles à l'humidité, à savoir les groupements amide non liés. À plus haute activité, ($0,1 < a < 0,6$), l'eau se diffuse dans les micro-cavités (volumes libres, microporosité) et se dissout au sein de

la matrice polymère en suivant une sorption linéaire dite de Henry. Enfin, à haute activité ($a > 0,6$), des agglomérats de molécules d'eau apparaissent dans la structure, suivant une sorption dite de Flory-Huggins.

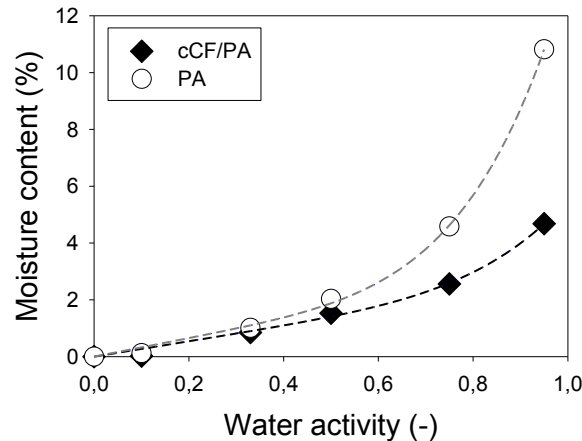


Fig 2. Evolution de la teneur en eau pour des pièces imprimées de cCF/PA et de PA en fonction de l'activité de l'eau (lignes en pointillées représentent le modèle de Park associé aux sorptions)

Ainsi, une teneur en eau d'environ 11% est atteinte pour le PA pur tandis que les éprouvettes de cCF/PA présentent une teneur en eau d'environ 5% dû au caractère inerte des fibres de carbone vis-à-vis de la sorption d'eau. Conséquemment à la sorption d'eau et notamment à la formation des agrégats de molécules d'eau dans la structure, les éprouvettes de PA et de cCF/PA subissent un gonflement hygroscopique représenté en Fig 3. Le gonflement de ces éprouvettes a été étudié dans trois directions, la direction X suivant le sens d'impression (sens longitudinal), la direction Y dans le sens transverse au trajet d'impression et la direction Z dans la direction hors-plan.

Dans le cas des éprouvettes de cCF/PA, le gonflement dans le sens des fibres est négligeable. Une anisotropie du gonflement est observée entre les directions transverses et les directions hors plan liée à la microstructure du composite (distribution de porosités, distribution de renforts). Dans le cas du polyamide pur, le gonflement est homogène entre les sens longitudinaux et transverse mais un faible écart est observé concernant les propriétés hors plan. Également, du fait de la plus forte teneur en eau observée dans le cas du polyamide mais également du coefficient de déformation hygroscopique plus important, le gonflement subi par le PA pur est plus important que celui subi par le cCF/PA.

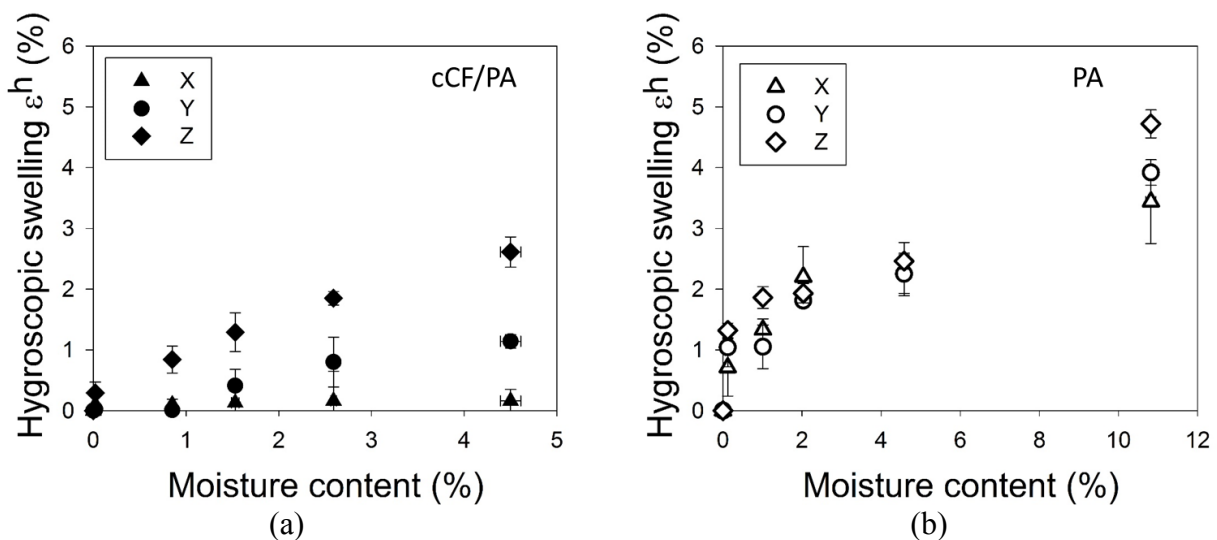


Fig 3. Gonflement hygroscopique du cCF/PA (a) et du PA (b) imprimés dans les directions x,y,z en fonction de la teneur en eau

Suite à la saturation des éprouvettes en milieu humide, l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la teneur en eau a été mesurée pour du cCF/PA dans le sens des fibres (cCF/PA L) et dans le sens transverse aux fibres (cCF/PA T) ainsi que dans le cas du PA imprimé. Ces résultats sont présentés en Fig. 4 et montrent, pour le cCF/PA L, une chute des propriétés mécaniques (-25%) entre l'état sec (teneur en eau $\approx 0\%$) et après saturation à 98% HR (teneur en eau = 4,5%) est observée mais reste à nuancer avec les écart types. La baisse de propriétés suite à la sorption d'eau peut être expliquée par la plastification de la matrice mais reste limitée par l'anisotropie des fibres. Les propriétés transverses d'un stratifié étant davantage dépendantes de celles de la matrice, une chute drastique des propriétés (-45%) du cCF/PA T est observée dans la même gamme d'absorption d'humidité. Cette plastification intervient également dans la chute des propriétés du PA vierge (-78%) présenté en Fig 4.b.

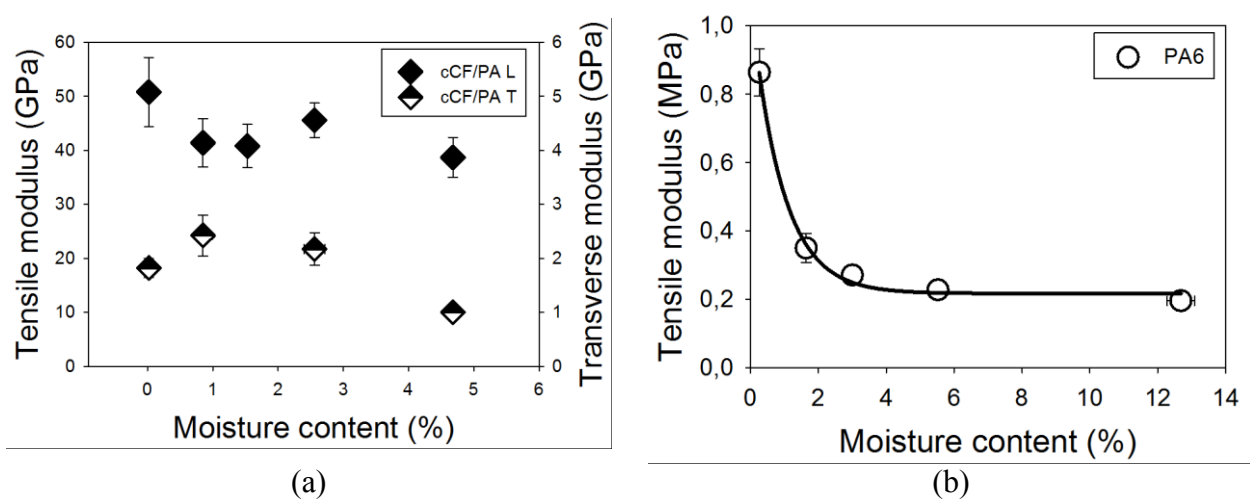


Fig 4. Module de traction longitudinal et transverse du cCF/PA (a) et module de traction du PA (b) en fonction de la teneur en eau

Ainsi, le caractère hygro-sensible de ces matériaux imprimés a été démontré par l'étude de la sorption d'eau ainsi que du gonflement hygroscopique. Cependant, l'absorption d'eau a montré également un effet sur la durabilité du matériau avec une baisse des propriétés mécaniques globales lié à l'absorption d'humidité. Cependant, ce caractère hygro-sensible peut également être utilisé afin de développer des matériaux hygromorphes en vue d'applications en actionnement passif.

3.3 Impression 4D : Actionnement hygromorphe passif

Les matériaux étudiés dans ce travail sont des hygromorphes avec une architecture bilame bio-inspirée de la microstructure des écailles de pommes de pins et formés de deux couches présentant une variation d'hygro-sensibilité. La structure est composée d'une couche de PA6 et une couche cCF/PA présentant toutes deux une différence de gonflement hygroscopique comme montré ci-dessus (Fig 3). Le rapport d'épaisseur a été optimisé grâce au modèle de Timoshenko. Lors de l'exposition à un milieu humide, l'asymétrie entre les couches du bilame va conduire à un gradient de déformation hygroscopique dans la structure permettant la courbure hors plan du bilame.

L'étude de l'actionnement hygromorphe a été effectuée sur un bilame lors de la phase de sorption. La Fig 5.a montre l'évolution de la forme de l'éprouvettes lors de son conditionnement en milieu humide (9, 33, 50, 75, 98% HR). À l'état sec, les échantillons présentent une courbure importante puis se redressent lors du conditionnement en milieu humide. Cette différence de forme est traitée par analyse d'image et à cette variation de forme est associée une variation de courbure ΔK qui est la différence entre la courbure initiale et la courbure lors du conditionnement. La variation de courbure

au cours de l'actionnement à diverses humidités relatives est représentée en Fig 5.b et montre une évolution non linéaire au cours du temps. La variation de courbure à saturation est de $0.088 \pm 0.011 \text{mm}^{-1}$ pour les échantillons stockés à 98%HR ce qui est comparable aux actionneurs hygromorphes à base de fibres naturelles, de papier ou encore d'hydrogel [11,13,14]. Le temps d'actionnement (environ 12h) est cependant lent comparé à ces actionneurs dû au caractère lent et diffusif de la sorption d'eau dans ces structures. Également, l'actionnement hygromorphe passif souffre d'un manque de contrôle de la réponse qui peut être une limite dans certaines applications, c'est pourquoi un nouveau chemin d'actionnement couplant stimulation électrique, thermique et hygroscopique a été étudié permettant de contrôler la teneur en eau ainsi que la courbure résultante.

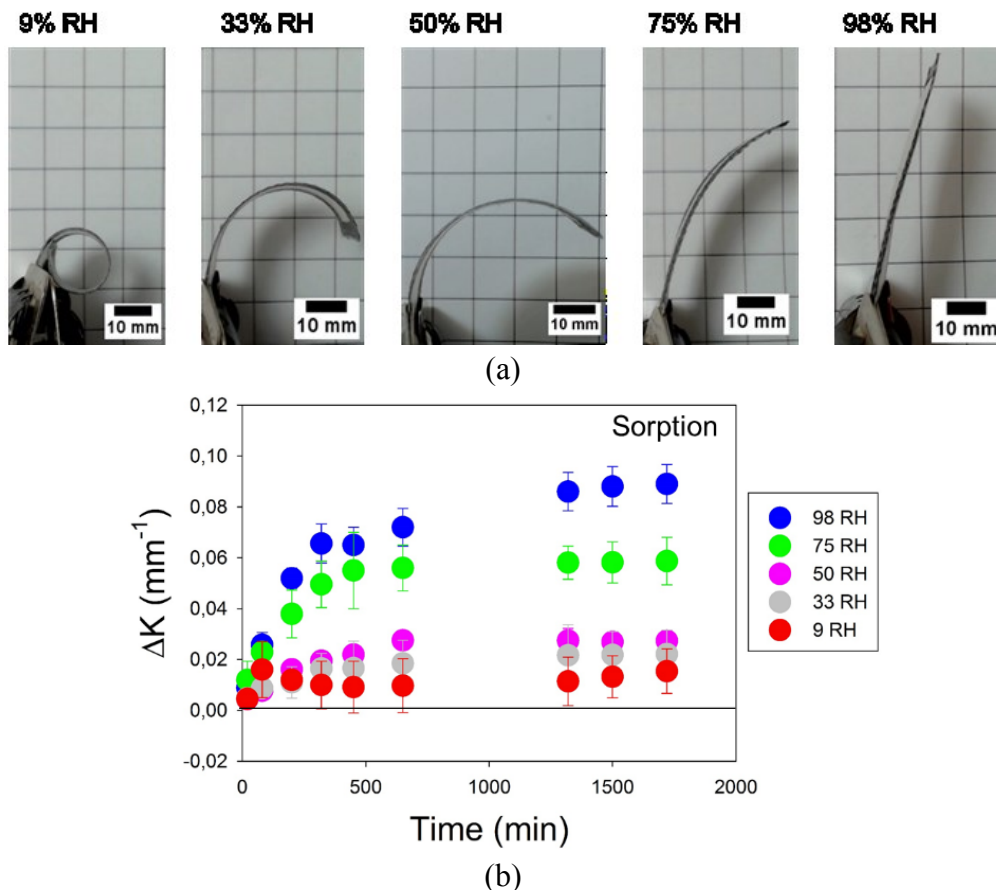


Fig 5. Images de l'évolution de la forme du bilame au cours d'un conditionnement d'un état sec (9%HR) à un état humide (98%HR) (a) et évolution de la courbure relative à différents niveau d'humidité (b).

3.4 Impression 4D : Actionnement électro-thermo-hygromorphe actif

L'actionnement électro-thermo-hygromorphe tire avantage du caractère conducteur des fibres de carbone afin d'appliquer un chauffage électro-induit dans la structure par effet Joule. Dans ce but, deux voltages ont été étudiés (10 et 15V) correspondant à des puissances électriques étudiées dans la littérature [11,15] et leur influence sur la montée en température a été investigué. La répartition de la température lors de l'actionnement a été observée via une caméra thermique (Fig. 6.a) et montre une répartition hétérogène de la température dans l'échantillon entre les bras et la tête (Fig. 6.b) lié au fait que le courant suive le chemin le plus court. L'application du courant conduit à une élévation de température stabilisée après 30 secondes d'actionnement dans toute la structure et pour tous les voltages avec une température moyenne de $37.2 \pm 3.1 \text{ }^\circ\text{C}$ et $23.4 \pm 1.7 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les éprouvettes

soumises respectivement à 15 et 10V. Cette différence de température suit l'effet Joule où la quantité de chaleur émise par l'échantillon dépend de la puissance électrique injectée et donc de la tension utilisée. Cependant, les températures demeurent faibles et en dessous des températures de transition vitreuse des matériaux utilisés (environ 50°C pour le PA6 et 135°C pour le PA6-I) conduisant à une déformation thermique négligeable dans ces structures.

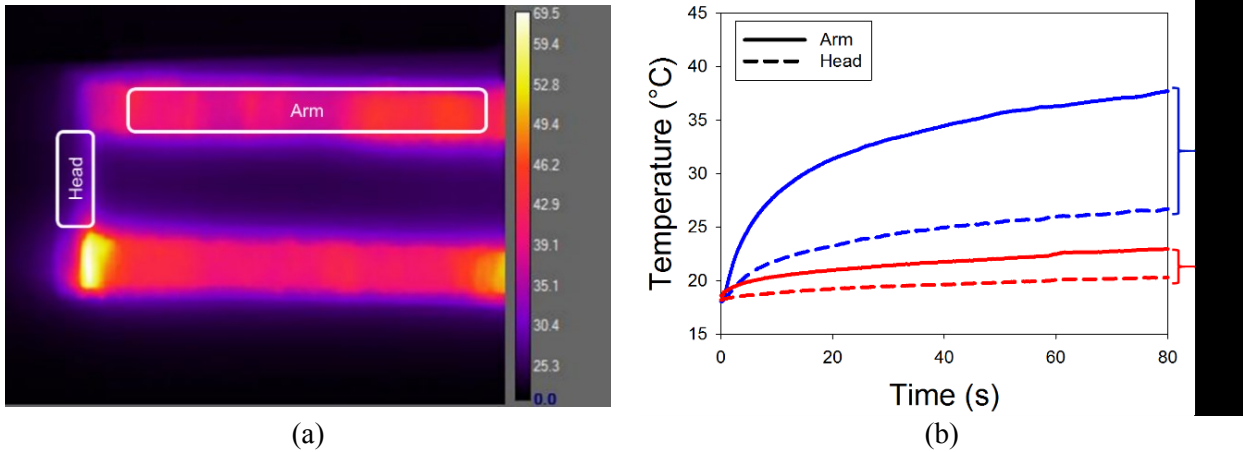


Fig 6. Image de caméra thermique d'un échantillon soumis à une tension de 15V (a) et évolution de la température moyenne dans les différentes zones de l'échantillon lors de l'actionnement pour des éprouvettes soumises à des tensions de 15 et 10V (b).

Des éprouvettes ont été séchées par chauffage électro-actif après avoir été conditionnées à 98%HR jusqu'à saturation. L'effet de la tension induite sur la courbure de la pièce a été quantifié (Figure 7.a, b) et montre pour les deux voltages une diminution en exponentielle décroissante de la courbure jusqu'à atteindre une stabilisation après 30 minutes. L'actionnement a ainsi été accéléré 10 fois pour les éprouvettes électro-thermo-hygro activées comparé à l'activation hygromorphe passive. Les échantillons soumis à une tension de 15V permettent de retourner à l'état sec obtenu de manière passive. Les éprouvettes soumises à un actionnement à 10V présentent une courbure résiduelle ($\delta K = 0.021 \pm 0.008 \text{ mm}^{-1}$). Cette courbure résiduelle est due à une désorption incomplète lors de l'actionnement électro-induit causé par une température de chauffe moins élevée et en conséquence une cinétique de désorption plus lente. Ainsi, il apparaît que la puissance électrique apportée au système permet de contrôler la teneur en eau et la courbure finale de l'éprouvette.

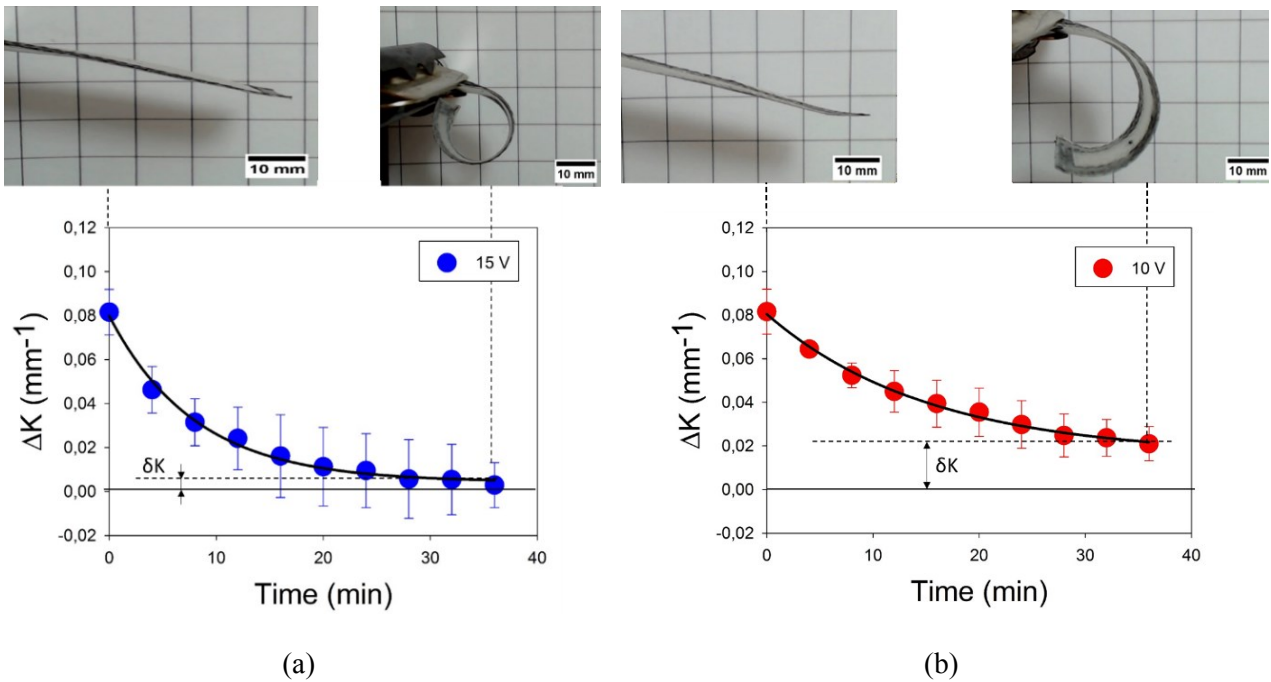


Figure 7. Évolution de la courbure relative pour des éprouvettes soumises à des tensions de 15V (a) et 10V (b) et ajusté à un modèle en exponentielle décroissante $R^2 = 0.987$ et $R^2=0.996$ pour 15 et 10V respectivement)

Conclusion

L'impression 3D de composites est un domaine d'étude en pleine expansion, notamment via l'étude de l'ajout de fibres de renfort continues. De plus, l'impression 4D de matériaux composites est une technologie également de plus en plus étudiée, notamment au travers des fortes déformations hygroscopiques rencontrées pour les matériaux composites hygro-sensibles.

L'influence du process d'impression sur les propriétés induites a été montrée avec une forte augmentation de la porosité ainsi qu'une distribution des porosités principalement situées entre les filaments imprimés. En vue de l'étude de la durabilité des matériaux, l'influence de la prise d'humidité sous diverses conditions (9-98%HR) sur les propriétés mécaniques a été étudiée. Une absorption d'eau de 5% pour les composites et de 10% pour le PA a été mesurée et a conduit à une déformation hygroscopique importante. Dans le cas du composite, un gonflement orthotropique a été observé avec une déformation maximale d'environ 3% dans la direction hors plan. Ce gonflement est également accompagné d'une chute des propriétés mécaniques (-25% pour les propriétés longitudinales et -75% pour les propriétés transverses) lié à différents mécanismes d'endommagements tel que la plastification de la matrice ou encore la dégradation de l'interface fibre-matrice.

Ce travail a également eu pour objectif d'utiliser le caractère hygro-sensible de ces matériaux afin de développer des actionneurs hygromorphes structurels basés sur la différence de déformation hygroscopique entre le composite ainsi que le PA vierge. Ces matériaux présentent une réponse autonome importante ($\Delta K = 0.088 \pm 0.011 \text{ mm}^{-1}$) lors du conditionnement en milieu humide (98HR). Cependant, l'actionnement présente une réponse lente (300 minutes) et un manque de contrôle qui exclut les applications nécessitant un contrôle précis de la réponse. De ce fait, l'ajout d'un autre stimulus, le chauffage électro-induit, a été utilisé afin de contrôler la teneur en eau de la structure ainsi que la courbure résultante lors de la phase de désorption. Une étude a été effectuée sur le couplage entre la stimulation électrique, le chauffage induit ainsi que la désorption d'eau résultante pour deux voltages différents, à savoir 10 et 15V. Cette étude a permis de montrer qu'il était possible d'accélérer la désorption avec un facteur 10 ainsi que de contrôler la réponse en connaissant le voltage

appliqué. Ce résultat ouvre ainsi la voie au développement de structures déployables à plus grande échelle et également au contrôle de la déformation hygroscopique de matériaux présentant une plus grande sensibilité à l'humidité tel que les composites renforcés de fibres végétales.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier la région Bretagne ainsi que le CNRS (AAP « Biomimétisme ») pour le soutien financier.

Références

- [1] R. Bogue, 3D printing: the dawn of a new era in manufacturing?, *Assem. Autom.* 33 (2013) 307–311. doi:10.1108/AA-06-2013-055.
- [2] H.L. Tekinalp, V. Kunc, G.M. Velez-Garcia, C.E. Duty, L.J. Love, A.K. Naskar, C.A. Blue, S. Ozcan, Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing, *Compos. Sci. Technol.* 105 (2014) 144–150. doi:10.1016/j.compscitech.2014.10.009.
- [3] M.L. Shofner, K. Lozano, F.J. Rodríguez-Macías, E. V. Barrera, Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 3081–3090. doi:10.1002/app.12496.
- [4] R. Matsuzaki, M. Ueda, M. Namiki, T.-K. Jeong, H. Asahara, K. Horiguchi, T. Nakamura, A. Todoroki, Y. Hirano, Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation, *Sci. Rep.* 6 (2016) 23058. doi:10.1038/srep23058.
- [5] S. Tibbits, 4D printing: multi-material shape change, *Archit. Des.* (2014) 116–121.
- [6] A. Mitchell, U. Lafont, M. Ho, C. Semprimoschnig, Additive manufacturing — A review of 4D printing and future applications, *Addit. Manuf.* 24 (2018) 606–626. doi:10.1016/j.addma.2018.10.038.
- [7] Q. Ge, A.H. Sakhaei, H. Lee, C.K. Dunn, N.X. Fang, M.L. Dunn, Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–11. doi:10.1038/srep31110.
- [8] A. Le Duigou, M. Castro, R. Bevan, N. Martin, 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality, *Mater. Des.* 96 (2016) 106–114. doi:10.1016/j.matdes.2016.02.018.
- [9] D. Correa, A. Papadopoulou, C. Guberan, N. Jhaveri, S. Reichert, A. Menges, S. Tibbits, 3D-Printed Wood: Programming Hygroscopic Material Transformations, *3D Print. Addit. Manuf.* 2 (2015) 106–116. doi:10.1089/3dp.2015.0022.
- [10] M. Amjadi, M. Sitti, High-Performance Multiresponsive Paper Actuators, *ACS Nano.* 10 (2016) 10202–10210. doi:10.1021/acsnano.6b05545.
- [11] M.M. Hamed, V.E. Campbell, P. Rothemund, F. Güder, D.C. Christodouleas, J.F. Bloch, G.M. Whitesides, Electrically Activated Paper Actuators, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 2446–2453. doi:10.1002/adfm.201505123.
- [12] G.S. Park, Transport Principles—Solution, Diffusion and Permeation in Polymer Membranes, *Synth. Membr. Sci. Eng. Appl.* (1986) 57–107. doi:10.1007/978-94-009-4712-2_3.
- [13] A. Le Duigou, S. Requile, J. Beaugrand, F. Scarpa, M. Castro, Natural fibres actuators for smart bio-inspired hygromorph biocomposites, *Smart Mater. Struct.* 26 (2017). doi:10.1088/1361-665X/aa9410.
- [14] L. Ionov, Biomimetic hydrogel-based actuating systems, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 4555–4570. doi:10.1002/adfm.201203692.
- [15] C. Yang, B. Wang, D. Li, X. Tian, Modelling and characterisation for the responsive performance of CF/PLA and CF/PEEK smart materials fabricated by 4D printing, *Virtual Phys. Prototyp.* 12 (2017) 69–76. doi:10.1080/17452759.2016.1265992.