

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Sur la modification du PLA en vue de son application pour filet d'exclusion

SIMON KNOCH
Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie chimique

Janvier 2020

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Sur la modification du PLA en vue de son application pour filet d'exclusion

présenté par **Simon KNOCH**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Abdellah AJJI, président

Jason Robert TAVARES, membre et directeur de recherche

Marie-Josée DUMONT, membre et codirectrice de recherche

Gérald CHOUINARD, membre et codirecteur de recherche

Nick VIRGILIO, membre

DÉDICACE

À ma Zifoulinette.

REMERCIEMENTS

Un grand merci à tout ceux qui ont pris part, de près ou de loin, à cette maîtrise.

Des remerciements chaleureux à mes directeurs de recherche, Jason Robert Tavares, pour sa promptitude et son optimisme qui furent d'une grande aide pour aller de l'avant. À Gérald Chouinard, qui a su apporter l'aspect technique de pratiques agricoles aussi méconnues qu'intéressantes et a permis à ce travail d'atteindre une dimension pratique bienvenue. À Marie-Josée Dumont, pour son expertise et ses critiques très appréciées et constructives.

Merci à tout les techniciens et associés de recherche, dont Sébastien Chénard, Anic Desforges, Daniel Pilon, Martine Lamarche, Gino Robin, Claire Cerclé et Richard Silverwood pour leur travail pertinent ou leurs conseils ponctuels. Mikaël Larose et Francine Pelletier sont de même à remercier pour leurs retours et partages passionnants.

Remerciements spéciaux à Matthieu pour tout son temps passé à récurer des vis d'extrudeuse et à Yahya pour ses impressions de qualité suisse. De même, milles mercis à Gabriel Artero qui m'a parfaitement assisté dans les travaux pas toujours très épanouissants.

Merci au groupe du laboratoire PhotoSel, nommément Wendell mon cher, Mélanie pour ses éclairs au chocolat, Cristina pour sa crème à café, David pour sa source d'ouverture, Faezeh pour ses questions pertinentes, Alessio pour sa biomimétique intrinsèque, Charles pour son ardeur, Hamed pour sa vision des échecs, Sergio pour ses toritos, à Pauline pour ses bourguignons, et puis bien sur à Urlich, Alice, Martin, Jeanne, David, Somayeh et Gaowen pour les gâteaux et toutes les conversations passés dans le bureau qui coule.

Enfin, sincères remerciements aux soutiens financiers, le Ministère de l'Agriculture, de la Pêche et de l'Alimentation, le CREPEC, les Producteurs de Pomme du Québec et l'Association des producteurs de fraises et framboises du Québec. La participation de Dubois Agrinovation dans ce projet était de même très apprécié, ainsi que la disponibilité de Texinov pour les échantillons.

RÉSUMÉ

L'agriculture contemporaine fait usage de grandes quantités de pesticides de synthèse pour contrôler les dégâts causés par les ravageurs. Bien que l'efficacité soit avérée pour permettre de nourrir une population grandissante, cette pratique entraîne de nombreux effets négatifs sur l'environnement, qui se répercutent ensuite sur les cultures et sur la biosphère, comprenant l'humain. Dans cette optique, la réduction de l'usage de composés actifs de synthèse est une voie à suivre pour permettre une production agricole pérenne sur le long terme. Pour permettre cette réduction, l'usage de méthodes innovatrices et efficaces est nécessaire dans l'industrie agricole. La technique dite d'exclusion, utilisant un filet de polymère drapé sur les cultures pour empêcher les ravageurs d'atteindre les plantes, se sont révélés efficaces et économiquement viables pour un bon nombre de cas autour du globe. Au Canada, et particulièrement au Québec, la pomme est une culture modèle de par sa sensibilité aux ravageurs ce qui entraîne un nombre d'interventions phytosanitaires élevé. Ainsi, le présent projet tend à l'amélioration de filets d'exclusion pour la protection de la pomme.

Deux caractéristiques des filets d'exclusion sont discutées dans ce mémoire. D'une part, le fait que les filets traditionnels soient produits en plastique pétrosourcé donne un angle d'attaque pour améliorer l'impact environnemental de cette méthode. L'usage de polymère biosourcé est ainsi discuté, pour tenter de réduire la consommation de plastiques provenant de ressources non renouvelables. D'autre part, l'humidité présente dans l'environnement favorise le développement de maladies fongiques sur les pommes, comme la tavelure du pommier. Ainsi, le deuxième angle d'attaque du projet se fixe pour but d'augmenter l'hydrophobicité du polymère biosourcé, avec pour hypothèse que cela réduira la prévalence des maladies fongiques dans les cultures protégées par des filets d'exclusion.

Les méthodes proposées pour augmenter l'hydrophobicité du matériau sont la déposition chimique de vapeur photoinitiée (PICVD), et une méthode de texturation de surface dénommée « dip-dip-dry » (DDD). La première technologie exempte de solvant permet la déposition d'un film organique sur les substrats, et ainsi de changer les propriétés de surface par modification des composés chimiques superficiels. La seconde méthode utilise la texturation, c'est-à-dire la rugosité de surface, pour produire des échantillons hydrophobes sans en changer la composition chimique. Les modifications seront analysées grâce à des caractérisations de goniométrie, en microscopie électronique à balayage, par tests mécaniques et par mesure de la masse des échantillons en fonction du temps.

Le polymère biosourcé choisi après étude des candidats, l'acide polylactique (PLA), a été traité avec succès grâce aux deux méthodes brièvement décrites ci-dessus, en utilisant des

stratégies différentes : modification de la chimie de surface ou modification de la rugosité. Trois types d'échantillons en PLA ont été utilisés pour poursuivre les expérimentations : des plaques, des filets commerciaux et des filets imprimés en 3D. Les plaques ont principalement été testées avec la méthode DDD, pour étudier l'effet de la cristallinité du matériau et du système de solvants utilisé. Une augmentation maximale d'angle de contact statique de presque 100%, de $\sim 72^\circ$ à $\sim 145^\circ$, stable dans le temps a été obtenue. Les deux sortes de filets ont été soumis au traitement DDD et PICVD, entraînant des augmentations notables de l'hydrophobicité de chaque échantillon, dans la plupart des cas combiné à une chute des propriétés mécaniques (élongation à la rupture et force maximale en tension). Cette réduction des propriétés physiques est un des aspects importants à améliorer pour une continuité du projet.

Finalement, une méthode de rétention de molécules dans les structures hydrophobes créées par DDD a été abordée. Le limonène a servi de modèle de molécule bioactive et bénigne pour l'environnement, à piéger dans les structures hiérarchiques créées sur le PLA. Ce concept pourrait être sujet à de futurs développements pour améliorer l'efficacité des filets d'exclusion et autres équipements agricoles liés.

ABSTRACT

Contemporary agriculture uses large amounts of synthetic pesticides to reduce yield losses induced by pests and pathogens. Despite these methods' significant efficiency to feed a growing human population, they induce severe degradation of the environment, which affects the biosphere including humans. To allow a sustainable form of agriculture that maintains the quality and quantity of biodiversity, a reduction in the use of active ingredients use should be targeted. In that context, innovative and efficient methods need to be developed and implemented for industrial agriculture. Exclusion techniques, whereby a polymeric net is draped over a crop, create a physical barrier between pests and plants and have demonstrated their phytosanitary and economically beneficial outcomes. In Canada, and particularly in Québec, apples are widely grown and are a pests-sensitive crop. Therefore, the present project targets the improvement of exclusion nets to protect this culture.

Two features of exclusion nets are discussed in this document. On one hand, the considerable use of traditional fossil fuel derived polymers is an aspect to change in order to reduce the environmental impact of the studied phytosanitary strategy. The use of biobased polymer is hence envisioned to reduce fossil resource consumption. On the other hand, humidity levels within the netted environment favors fungus development on apples, such as apple scab. Therefore, this thesis proposes methods to increase the hydrophobicity of the biobased polymer, with the hypothesis being that this modification will reduce the disease incidence on netted crops.

Proposed methods to modify biopolymer wettability are a solvent-free photoinitiated chemical vapor deposition (PICVD), and a method to increase surface roughness, named dip-dip-dry (DDD). PICVD leads to organic thin film deposition on the substrates, hence modifying surface chemical compounds, whereas DDD uses texturation, i.e. surface roughness, to yield hydrophobic samples without modifying surface chemistry. Modifications are analysed with goniometry, by scanning electron microscopy, by mechanical tests and mass evolution over time.

After biosourced polymer candidates overview and study, polylactic acid (PLA) was chosen and treated using the methods briefly discussed before. Two strategies were used : surface chemistry modification and roughness modification. Three PLA substrates were used during the experiments : sheets, commercial nets and 3D printed nets. The sheets were mostly used with the DDD treatment to study crystallinity and solvent system effects on treated PLA. The static contact angle were in that case brought from $\sim 72^\circ$ to a maximum of $\sim 145^\circ$ (+100%increase) with remarkable time stability. Two kinds of nets were submitted to PICVD

and DDD, rising the hydrophobicity of each samples with, for most of all, a reduction in the mechanical properties (elongation at break and maximum tensile force). This physical properties damage would be an important aspect of further project development.

Finally, a molecular retention method, using the DDD-created structures to trap molecules while maintaining hydrophobicity is discussed. Limonene served as an environmentally benign bioactive substance to be retained in the hierarchical structures on the surface of PLA samples. This concept could be an interesting route for improving exclusion efficiency of agricultural nets, or other related equipments.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xix
LISTE DES ANNEXES	xxi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Contexte	1
1.2 Définitions et Éléments de la problématique	2
1.2.1 Utilisation de pesticides de synthèse en agriculture	2
1.2.2 Utilisation de ressources fossiles en agriculture	3
1.2.3 Développement fongique dans les filets	4
1.2.4 Objectifs de recherche	5
1.2.5 Plan du mémoire	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	6
2.1 Filets d'exclusion	6
2.1.1 Contexte	6
2.1.2 Caractéristiques générales	7
2.1.3 Manufacture	8
2.1.4 Usage	9
2.1.5 Cahier des charges pour le développement du matériau	11
2.2 Acide polylactique	12
2.2.1 Les biopolymères et choix du PLA	12

2.2.2	Production et mise en forme du PLA	14
2.2.3	Propriétés du PLA	17
2.2.4	Processus de cristallisation	19
2.2.5	Modifications	21
2.2.6	Modifications de surface	23
2.2.7	Mélanges PLA/poly(3-hydroxybutyrate)	25
2.2.8	Mélanges PLA/molécules biosourcées et/ou bio-actives	26
2.2.9	Fin de vie et analyse du cycle de vie du PLA	30
2.2.10	Usage du PLA en agriculture	32
2.3	La mouillabilité	34
2.3.1	Propriétés de mouillage	34
2.3.2	Les angles de contact dynamiques	35
2.3.3	L'hydrophobicité	36
2.3.4	Modifications de surface de polymères	37
2.4	Méthodes utilisées	39
2.4.1	Déposition chimique de vapeur photo-initiée	39
2.4.2	Cristallisation induite par solvant du PLA	42
2.4.3	Objectifs spécifiques	42

CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : DIP-DIP-DRY : SOLVENT-INDUCED TUNING OF POLYLACTIC ACID SURFACE PROPERTIES

3.1	Introduction	43
3.2	Experimental	46
3.2.1	Materials	46
3.2.2	PLA samples preparation	46
3.2.3	Solvent-induced treatment (DDD)	47
3.2.4	Characterization	47
3.3	Results and discussion	48
3.3.1	Polymer and solvents systems	48
3.3.2	S-I treatments of amorphous samples (QM)	49
3.3.3	Mechanism	52
3.3.4	S-I treatments of partially crystalline samples (CM and CSM)	54
3.3.5	Wetting phenomena	56
3.3.6	Solvent loss over time	58
3.4	Conclusion	59

CHAPITRE 4	ARTICLE 2 : SURFACE MODIFICATION OF PLA NETS INTENDED FOR AGRICULTURAL APPLICATIONS	61
4.1	Introduction	62
4.2	Experimental	64
4.2.1	Materials	64
4.2.2	Methods	65
4.2.3	Characterization	65
4.3	Results and discussion	67
4.3.1	Treatment effects on surface characteristics	67
4.3.2	Treatments effect on mechanical properties	68
4.3.3	Rain simulator	70
4.3.4	Limonene release over time	72
4.4	Conclusion	73
CHAPITRE 5	DISCUSSIONS GÉNÉRALES	75
5.1	Tests de mélanges PLA/PHBV, PLA/Limonène et PLA/PHBV/Limonène	75
5.2	Amélioration de la technique DDD	77
5.3	Robustesse des structures créés par DDD	80
5.4	DSC sur DDD	82
5.5	Relargage de limonène, TGA	83
5.6	Impression FDM de filets	88
5.7	Expérimentations inabouties	88
CHAPITRE 6	CONCLUSION	90
6.1	Synthèse des travaux	90
6.2	Limitations et solutions possibles	92
6.3	Liste de contribution	95
RÉFÉRENCES	96
ANNEXES	120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Exemple de déploiements de filet d'exclusion rencontrés dans la littérature scientifique [5, 8].	10
Tableau 2.2	Propriétés communes décrivant les polymères utilisés en filet d'exclusion. Le nylon est décrit par les propriétés du polyamide 6 [5].	11
Tableau 2.3	Comparatif de propriétés des candidats de polymères biosourcés pour fabrication de filet d'exclusion. Les propriétés sont présentées très succinctement pour faire ressortir les données pertinentes [5, 34, 37].	13
Tableau 2.4	Comparatif entre le polymère modèle, le HDPE, et le candidat biosourcé, le PLA [5].	14
Tableau 2.5	Présentation des paramètres standards utilisé en extrusion de PLA [41]. Les acronymes reprennent la nomenclature de la Figure 2.3.	17
Tableau 2.6	Commentaire sur les mélanges de PLA les plus courants. L'amélioration 'biodégradabilité' exprime un taux de biodégradation plus rapide pour le mélange que pour le PLA pur [35].	22
Tableau 2.7	Exemples relevés de la littérature sur l'usage de molécule biosourcées non modifiées en additif au PLA.	28
Tableau 2.8	Comparaison entre les filets d'exclusion Filbio® PLA et polyamide [138].	33
Table 3.1	Sample identification for all treatment conditions tested, showing which S-I treatments is applied on different initial surface states. Identification has the form 'Surface state'-'Pair#' (e.g. QM2 identifies a QM substrate first treated with ACTN as a solvent, then DIW as the coagulant).	46
Table 3.2	Solvent acronyms used in the DDD treatment.	47
Table 3.3	Hansen solubility parameters of PLA and the various compounds employed [209]. PLA is the reference for calculation of the RED and solvent behaviour considerations.	53
Table 4.1	Net sample identification and dimensions. The number of nodes is explained in Figure D.1.	66
Table 4.2	Drop behaviour on substrates tilted at 60° with low impact energy (fall height 1 cm) (see supplementary material for videos (unpublished)).	72
Tableau 5.1	Pourcentage de cristallinité mesurés sur les échantillons de plaque de PLA avec le test DSC.	85

Tableau 5.2	Résultats des tests TGA et de pesée sur filet FDM. Ces échantillons ont été imprimés à l'IRDA.	85
-------------	--	----

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Deux types d'installation de filets d'exclusion sur pommiers à l'Institut de Recherche et Développement en Agroenvironnement (IRDA), Saint-Bruno-de-Montarville, Québec.	1
Figure 2.1	Photographie de filets d'exclusion manufacturé A) en tissage plat, B) en tissage anglais et C) en tricot. Adapté de [22], Copyright 2008 Sergio Castellano, sous licence CC BY-NC 4.0.	8
Figure 2.2	Représentation de A) isomères de l'acide lactique et ses dimères (lactides)	15
Figure 2.3	Illustration d'une vis d'extrudeuse, dans sa forme la plus simple [41].	16
Figure 2.4	Taux de croissance des sphérulites de PLA en fonction de la température et du pourcentage d'isomère D dans le PLLA (pourcentage d'isomère mineur : A=0,4% ; B=2,1% ; C=3,4% ; D=6,6%). Reproduit avec permission de [50]. Copyright 1998 American Chemical Society.	20
Figure 2.5	Illustration de deux méthodes de traitement hydrophobe de PLA solide. Le procédé A) fait intervenir la dopamine qui se polymérise à la surface du PLA, pour ensuite adhérer à des micro- et nanoparticules de PS et de silicate (adapté avec permission de [64], Copyright 2017 American Chemical Society. Le procédé B) active le PLA par enzyme, puis induit une réaction avec des composés AKD pour rendre la surface hydrophobe [65].	24
Figure 2.6	Structure du squelette des PHAs. Avec R=CH ₃ , le PHB est obtenu, et le PHB combiné à des unités avec R=C ₂ H ₅ , le PHBV est obtenu.	25
Figure 2.7	Résultats d'ACV sur différents polymères selon des critères variables. L'unité (pourcentage d'impact) est une fraction de l'impact maximal trouvé dans la catégorie. B-PET=PET biosourcé ; PVC=polychlorure de vinyle ; PLA-NW=PLA produit par NatureWorks Co. ; PLA-G=PLA général ; PHA-G=PHA à partir de maïs ; PHA-S=PHA à partir de canne de maïs ; GPPS=polystyrène tout usage ; PC=polycarbonate. Reproduit avec permission de [125]. Copyright 2010 American Chemical Society.	31
Figure 2.8	Illustration du comportement de mouillage statique de l'eau sur une surface.	35
Figure 2.9	Illustration des angles de contact avançant et reculant, ainsi que de l'angle de glissement lors de mesure dynamique.	36

Figure 2.10	Exemple d'une surface superhydrophobe rencontrée dans la nature : le pétale de rose. Reproduit avec permission de [151]. Copyright 2008 American Chemical Society.	37
Figure 2.11	Photographie MEB de la surface du filet de PP (A) non traitée et (B) immergée pendant 10 secondes dans un mélange 50% cyclohexane/ 50% heptane à 80 °C. (C) Photographie du textile de PP avant traitement, où l'on voit que la surface est relativement très hydrophobe (CA ~133°). Adapté avec permission de [159]. Copyright 2015 American Chemical Society.	39
Figure 2.12	Illustration schématique de la couche organique déposée par PICVD sur coupon de silicium avec le gas de synthèse comme précurseur. Reproduit avec permission de [163]. Copyright 2017 American Chemical Society.	41
Figure 3.1	Illustration of (A) Cassie-Baxter wetting state, leading to the lotus effect ; (B) Cassie impregnated wetting state, leading to the petal effect ; (C) Wenzel wetting state is the fully impregnated Cassie-Baxter wetting state. Blue represents water, white represents air pockets trapped between the surface and the liquid, other colors are for solid materials (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).	44
Figure 3.2	XRD scans of representative samples.	50
Figure 3.3	SEM imaging of pertinent structures of QM samples (scale bar =10 μm) and dynamic contact angle measurement of quenched mirror (QM) samples, following treatments as per Table 3.2. The dark dashed line represents the native static contact angle of PLA (72°).	50
Figure 3.4	Schematic illustration of the swelling-coagulation mechanism involved in the DDD method.	52
Figure 3.5	SEM imaging with increasing magnification of acetone swelled, water coagulated PLA samples with different initial surface state.	55
Figure 3.6	SEM imaging of pertinent structures of CSM samples (scale bar=10 μm) and dynamic contact angle measurement of sanded crystalline mirrors (CSM) samples, following treatments as per Table 3.2. The dark dashed line represents the native static contact angle of PLA (72°).	57
Figure 3.7	A) Image sequence showing a no-loss mass transport of a 5 μL water drop from QM2 to QM1 surfaces; B) A 7 μL water drop on a 90° inclined QM1 sample, illustrating the petal effect.	58

Figure 3.8	Mass percentage evolution of QM samples, attributed to solvent evaporation in vacuum.	58
Figure 4.1	SEM imaging of the substrates subjected to the various surface treatments. Scale bar is 10 μm . The inserts show the corresponding WCA values.	68
Figure 4.2	Mechanical properties of the substrates subjected to the various surface treatments. Illustrative stress-strain curves are depicted, with an inserted table of the average values and standard deviation of the maximum tensile force (F_{max}) and the elongation at F_{max} point (ϵ_{Fmax}) of the samples.	69
Figure 4.3	Effect of the surface treatments on the substrates on water penetration through the mesh inclined at A) 10° and B) 60° , expressed in percentage of the water ingress without mesh.	71
Figure 4.4	Effect of the surface treatments on the substrates on limonene release by evaporation in air.	73
Figure 5.1	Résultats mécaniques en tension du PLA, PLA/PHBV, PLA/Limonène et combinaison. Ces échantillons ont été produits dans un mélangeur.	75
Figure 5.2	Résultats mécaniques en tension du PLA et PLA/Limonène et combinaison. Ces échantillons ont été produits dans une extrudeuse.	76
Figure 5.3	Courbes A) TGA et B) DSC des échantillons produits par extrusion.	77
Figure 5.4	Photographies MEB d'une surface de PLA traité par DDD, suivi de l'évaporation d'une solution de (B) paraffine et (C) colophane.	79
Figure 5.5	Angle de contact des surfaces de PLA traités à la méthode DDD, en fonction du nombre de cycles d'abrasion et de la pierre utilisée. La nomenclature des échantillons reprend les éléments utilisés en section 3.2.4. P1 désigne la pierre 1, relativement lisse (H18) comparé à la pierre 2 (P2 sur la figure, H22).	81
Figure 5.6	Angles de contact dynamiques de surface de PLA traités au DDD modifié pour simuler une utilisation répétée du bain de coagulation.	83
Figure 5.7	Courbes DSC des différents substrats utilisé en chapitre 3. La nomenclature est reprise de la section 3.2.4.	84
Figure 5.8	Courbes TGA des échantillons imprimés en PLA, sujets ou non aux différents traitements. FDM-as : FDM non traité; FDM-DDD : FDM traité au DDD; FDM-limo : FDM trempé dans le limonène; FDM-DDD-limo : FDM traité au DDD et trempé dans le limonène (tests TGA effectués le 28.08 et le 29.09).	86

Figure 5.9	Masse relative attribuée au solvant d’immersion (cf. légende) en fonction du temps. Les composants d’interaction dispersif, polaire et d’interaction hydrogène sont exprimés en $\text{MPa}^{0,5}$ et la masse volumique M_{vol} des composés est en g/mol	87
Figure 5.10	Masse relative de limonène après 1300 minutes dans les échantillons de PLA imprimés avec filaments commerciaux à l’IRDA (IRDA-), à Polytechnique avec des filaments extrudés à Polytechnique (Poly-) et à Polytechnique avec des filaments commerciaux (New-Poly-).	87
Figure 5.11	Analyse A) DSC (1 ^{er} cycle de chauffe) d’échantillon imprimé par FDM non traité (FDM-as) et traité au DDD (FDM-DDD), et B) DRX d’un échantillon FDM-as.	88
Figure 6.1	Résumé graphique de l’article présenté en Chapitre 3.	90
Figure 6.2	Images SEM avec insertion de gouttes déposées sur les surfaces avant et après traitement (voir Chapitre 4).	91
Figure 6.3	Illustration de la méthode développée d’incorporation de limonène	91
Figure A.1	Résultat illustration la réponse d’un polymère fictif relativement proche d’un PLA plastifié. à un test de tension. E =module d’élasticité, σ_{max} =force maximale en tension, ϵ_b =élongation à la rupture.	120
Figure B.1	Courbes TGA et dT du limonène pur (LIM pur) et d’un échantillon FDM seulement trempé dans l’acétone (sans coagulation à l’eau).	121
Figure C.1	Supplementary XRD scans.	122
Figure C.2	SEM imaging of all treatments on quenched mirror (QM) samples. Scale bar is $1 \mu\text{m}$	123
Figure C.3	SEM imaging of MQ samples swelled with ethyl acetate, highlighting examples of damages. Scale bar is $1 \mu\text{m}$	124
Figure C.4	SEM imaging with increasing magnification of two QM7 sample surfaces.	125
Figure C.5	SEM images of amorphous PLA samples (QM) swelled (A, B) 2 minutes in acetone, (C) 3 hours in acetone. All samples are coagulated 10 minutes in water. Red circles indicates PLA structures grown below the flat topography.	125
Figure C.6	SEM imaging of the cross-section of samples, (A) microtomed sanded crystalline PLA swelled in acetone and coagulated in methanol (CSM3); (B) microtomed amorphous PLA swelled in acetone and coagulated in water (QM2); fractured amorphous PLA swelled in acetone and coagulated in water (QM2).	126

Figure C.7	SEM imaging of increasing magnification of QM8 sample swelled in acetonitrile, coagulated in water.	126
Figure C.8	SEM imaging of surface structures grown with several organic solvent (10 minutes swelling bath unless 5 minutes for chloroform, 10 minutes coagulation), with increasing magnification.	127
Figure C.9	SEM imaging of (left) Non treated annealed sample (AM0); (center) Acetone swelling, water coagulation (AM2); (right) Ethyl acetate swelling, methanol coagulation (MA6). Scale bar is 1 μm	128
Figure C.10	SEM imaging with increasing magnification of CM sample swelled in ETAC and coagulated in methanol.	128
Figure C.11	SEM imaging of all treatments on sanded crystalline mirror (CSM) samples. Scale bar is 1 μm	129
Figure C.12	SEM imaging showing cell like structures and polymer spheres at the surface of MCS1, MCS2 and MCS3 samples. Green circles highlight presence of PLA spheres upon solvent induced treatment, blue circles indicate cell like structures. Scale bar is 10 μm	129
Figure C.13	SEM imaging of surface state of CSM6 sample (ETAC-MetOH treated) with increasing magnification, highlighting the absence of pronounced cell-like structures.	130
Figure C.14	Weight percentage evolution of CSM samples, imparted to solvent evaporation under vacuum conditions.	130
Figure D.1	Pictures of substrates with different surface treatment. Nodes are indicated with green circles.	131
Figure D.2	Dynamic scanning calorimetry curves of Fil-as and Fil-DDD samples, showing the high crystallinity of the commercial nets. The absence of cold crystallization peak indicates a relatively highly crystalline PLA. Melting peak positions shifts suggest a change in the crystalline phases of the PLA upon DDD treatment.	132
Figure D.3	TGA curves of fused deposition modelled (FDM) PLA samples treated with DDD. The crosses are drawn to point out 270 $^{\circ}\text{C}$. All samples were tested after 48 hours in vacuum and room temperature.	132

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACA	Angle de Contact Avancant
ACD	Angle de Contact Dynamiques
ACN	Acétonitrile
ACTN	Acétone
ACR	Angle de Contact Reculant
ACV	Analyse du Cycle de Vie
CA	Angle de Contact
CM	<i>Crystalline Mirror</i> [Miroir Cristallin]
CSM	<i>Crystalline Sanded Mirror</i> [Miroir Cristallin Sablé]
DDD	Dip-Dip-Dry
DER	Différence d'Énergie Relative
DIW	Eau distillée
DRX	Diffraction à Rayons X
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
FDM-	<i>Fused Deposition Modelling</i> [Dépôt de Fil Fondu]
Fil-	Filet Commercial Filbio®
F_{max}	Force maximale en tension
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HAC	Hystérèse d'Angle de Contact
HDPE	Polyéthylène Haute Densité
HSP	Paramètres de Solubilité de Hansen
LI	Lutte Intégrée
Limo	Limonène
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
PA	Polyamide
PBAT	Polybutylène adipate- <i>co</i> -téréphtalate
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PHA	Polyhydroxyalkanoate
PHB	Poly(3-hydroxybutyrate)
PHBV	Poly(3-hydroxybutyrate)- <i>co</i> -valérate
PICVD	Déposition Chimique de Vapeur Photo-initiée

PLA	Acide Polylactique
PP	Polypropylène
QM	<i>Quenched Mirror</i> [Miroir Trempé]
SCA	Angle de Contact Statique
S-I	<i>Solvent-induced</i> [Induit par Solvant]
T_g	Température de Transition Vitreuse
TGA	Analyse Thermogravimétrique
T_m	Température de Fusion
UV	Ultraviolet
ϵ_b	Élongation à la rupture
ϵ_{Fmax}	Élongation à la force maximale
γ	Tension de surface
σ_{max}	Contrainte maximale en tension
θ	Angle de contact de l'eau

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Définition des propriétés mécaniques	120
Annexe B	Analyses TGA complémentaires	121
Annexe C	Informations supplémentaires de l'article 1	122
Annexe D	Informations supplémentaires de l'article 2	131

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

L'utilisation massive de pesticides dans certaines cultures est une pratique à remettre en question pour des raisons écologiques et sociales. Des solutions pratiques ressortent d'expériences de terrain, comme les filets d'exclusion. En intégrant une barrière physique entre les cultures et les ravageurs (voir Figure 1.1), il est possible de réduire l'utilisation de pesticides en conservant une qualité et un rendement optimal. Dans le présent projet, la pomiculture est prise comme situation modèle, du fait de sa sensibilité aux ravageurs et de sa présence importante dans l'Est du Canada. Le filet d'exclusion en polymère venant draper les cultures pour les protéger, il peut aussi être déployé dans d'autres cultures - de légumes ou petits fruits. Aujourd'hui majoritairement constitué de plastique provenant de ressources fossiles, le présent projet tend au développement d'un filet d'exclusion en polymère biosourcé. Aussi, pour réduire le développement fongique associé à l'eau présente sur les plantes cultivées sous filet, des traitements de surface sont employés pour rendre le polymère biosourcé hydrophobe, diminuant ainsi l'entrée d'eau dans le système.



Figure 1.1 Deux types d'installation de filets d'exclusion sur pommiers à l'Institut de Recherche et Développement en Agroenvironnement (IRDA), Saint-Bruno-de-Montarville, Québec.

1.2 Définitions et Éléments de la problématique

1.2.1 Utilisation de pesticides de synthèse en agriculture

L'agriculture contemporaine est le résultat de l'expansion drastique d'une pratique vieille d'environ 9000 ans [1], mais aujourd'hui dans une phase critique de son développement. Au cours du dernier siècle, la production agricole a été grandement augmentée grâce à l'expansion des surfaces cultivées, à l'intensification des cultures et dans une plus grande mesure à l'augmentation des rendements agricoles [2]. En effet, de nombreux développements technologiques souvent regroupés sous l'appellation Révolution Verte ont permis de relever des défis agricoles de taille, comme l'usage de fertilisants, la sélection de lignées à haute productivité ou la mise en pratique massive de l'irrigation. En revanche, ces pratiques rendent les monocultures de grande échelle vulnérables aux ravageurs et pathogènes. En effet, contrairement à des cultures traditionnelles diversifiées, l'unicité génétique et développementale des monocultures favorise le développement soudain et massif de ravageurs, entraînant des pertes catastrophiques de rendement [3]. De plus, on observe des répercussions dramatiques sur l'environnement : érosion et dégradation des terres arables, eutrophisation des milieux aquatiques, réduction de la quantité et de la composition de la biodiversité [4].

Ce changement de système agricole a entraîné un grand besoin de **produits phytosanitaires de synthèse** pour lutter contre les **ravageurs** de culture. La vente de tels pesticides a été multipliée par 15-20 sur la période 1960-2004, et leur application est utilisée de par le monde pour tout type de culture [5]. De plus, la quantité est encore aujourd'hui en constante expansion, avec entre autre l'accès nouveau à ces phytosanitaires chimiques par des pays en émergence comme la Chine ou l'Inde [6].

Un pesticide chimique idéal impactant seulement la population de ravageurs concernée n'existe pas. Au contraire, l'épandage d'un pesticide va, en plus d'atteindre les autres animaux non concernés, se transférer dans les sols et les cours d'eau. Ainsi la composition et la quantité de la biodiversité dans son ensemble sont impactées par les pesticides. De plus, la résistance des ravageurs aux pesticides induite par leur utilisation fréquente oblige les utilisateurs à augmenter les doses pour garder une efficacité constante. Enfin, les échanges internationaux et le changement climatique entraînent le transport accidentel de ravageurs et leur migration interrégionale, augmentant encore les ravages liés à des espèces s'adaptant facilement et rapidement [3]. La Food and Agriculture Organization (FAO) classe ces menaces transrégionales comme une urgence à combattre pour assurer la sécurité alimentaire mondiale [7].

Ainsi il faut trouver des solutions appropriées de phytoprotection impactant d'une moindre manière la biosphère. Les **filets d'exclusion** sont une option à considérer pour éloigner les ravageurs [8], mais sont pour l'instant une source supplémentaire de consommation de ressources fossiles en agriculture.

1.2.2 Utilisation de ressources fossiles en agriculture

L'agriculture s'étend sur 38% de la surface terrestre exempte de glace et d'eau (en 2011 [9]). Cette surface correspond approximativement à la totalité des terres arables de qualité, le reste n'étant pas ou moins propice à la culture. Deux catégories d'impacts environnementaux sont discernables : l'impact d'expansion et l'impact d'intensification. Le premier fait référence aux dérèglements causés par l'expansion territoriale de l'agriculture, avec un remplacement au cours du temps de 70% des prairies, 50% de la savane, 27% des forêts tropicales et 45% des forêts de feuillues en zone tempérée pour soutenir la demande en produits agricoles. D'un autre côté, l'impact d'intensification fait référence aux dommages causés par l'usage massif de produits de synthèses et l'augmentation de l'irrigation comme de la consommation d'énergie. L'agriculture est responsable d'environ 35% des émissions de gaz à effet de serre mondiales [9]. Ces émissions proviennent en grande partie de la déforestation, de l'usage de fertilisants et des élevages, émissions sur lesquelles l'homme a un contrôle limité car venant de processus biochimiques. En revanche, dans le cycle de vie d'un produit agricole comme la pomme, la production et l'application de fertilisants et de pesticides, l'irrigation et la récolte sont les étapes les plus consommatrices d'énergie [10]. Cette énergie est aujourd'hui majoritairement issue de ressources fossiles, sous forme de carburant pour les machines agricoles ou pour produire l'énergie nécessaire à la synthèse des molécules d'intérêt.

Ainsi, développer des solutions pour **réduire l'utilisation de pesticides** de synthèse permettrait de limiter la consommation en ressources fossiles de l'agriculture. Moins d'épandages, donc moins de produits à synthétiser et moins de carburant alloué au transport et à la pulvérisation. Dans cette optique, les filets d'exclusion sont une des nombreuses solutions disponibles pour réduire la dépendance aux pesticides tout en gardant des récoltes de qualité. Ainsi, il a été démontré théoriquement que l'utilisation de filets d'exclusion, dans le cas modèle de la pomme, est efficace pour diminuer l'impact écologique d'exploitations [11] en réduisant l'usage de pesticides.

En revanche, aujourd'hui les filets d'exclusion disponibles dans le commerce sont en plastique **pétro-sourcés**, ce qui pose problème pour des objets devant recouvrir des surfaces agricoles, donc grandes. Une récente étude démontre que le **polyéthylène haute densité (HDPE)** utilisé pour la confection d'un filet agricole compte pour 52% du potentiel de réchauffement climatique (PRC) de la fabrication du produit [12]. Dans le même temps, la production de

l'**acide polylactique (PLA)** par exemple a un PRC 40% plus faible que le HDPE [13], en partie dû à ce que la matière première pour la synthèse est issue de ressources renouvelables. Ainsi, développer un filet d'exclusion en un tel **biopolymère** pour remplacer les polymères pétro-sourcés pourrait encore réduire la consommation de ressources fossiles de cette pratique vouée à une adoption plus large dans le futur [8].

1.2.3 Développement fongique dans les filets

Étant la première culture de fruits au Québec en volume, la **pomme** est un modèle adéquat pour tester l'utilisation des filets d'exclusion. Des tests sont poursuivis à l'Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA) depuis plusieurs années, et des études montrent des résultats très prometteurs, en n'appliquant aucun produit phytosanitaire [14]. En revanche la pomme est une culture particulièrement sensible aux attaques de maladies, comme la **tavelure du pommier**. Des traitements antifongiques sont régulièrement appliqués sur les cultures conventionnelles pour combattre les dommages reliés. Les champignons étant favorisés par la **présence d'eau** sur les cultures, abaisser l'occurrence de cette condition aiderait à réduire le développement de champignons, et plus spécifiquement de la tavelure. La pose de filets d'exclusion a été observé comme entraînant une diminution de son développement, phénomène qui peut être expliqué par plusieurs facteurs. D'une part l'humidité dans les filets d'exclusion est légèrement diminuée comparé aux cultures non protégées, et d'autre part les pommiers protégés produisent des fruits présentant moins de microfissures à la surface [14]. Ces fissures peuvent entraîner la perte de sucres à la surface des pommes, favorisant le développement de champignons en leur donnant une source de nourriture. Les filets d'exclusion démontrent donc une réelle efficacité pour protéger les pommiers des insectes ravageurs, et dans une mesure moindre des maladies fongiques, tout en produisant des récoltes de qualité comparable à celles produites sans filets.

Le développement de la tavelure du pommier est néanmoins observable sur les pommiers recouverts de filet d'exclusion, en l'absence de protection antifongique. Pour permettre de réduire, ou mieux de supprimer les dommages liés à ces pathogènes sans l'utilisation de pesticides de synthèse, une solution est de diminuer l'entrée d'eau de pluie dans les filets. Cet objectif peut être atteint en utilisant un matériau ou un revêtement **hydrophobe** sur les filets [15], ce qui réduirait d'autant plus l'humidité dans les cultures protégés par des filets d'exclusion.

1.2.4 Objectifs de recherche

Le présent document discute le développement d'un biopolymère optimal pouvant être utilisé dans la fabrication de filets d'exclusion. La modification de ce dernier sera entreprise, d'une part pour modifier ses propriétés mécaniques par mélange pour en réduire la fragilité, d'autre part pour modifier sa mouillabilité et le rendre plus hydrophobe.

Avant d'aborder en détail les visées du mémoire, une discussion des concepts nécessaires est présentée dans le prochain chapitre.

1.2.5 Plan du mémoire

L'introduction au mémoire ayant été faite en Chapitre 1, le document se scinde maintenant en 5 sections principales.

Une revue de la littérature pertinente sur les sujets abordés est présentée en Chapitre 2, avec pour thèmes principaux les filets d'exclusion, le biopolymères et plus particulièrement le PLA ainsi que les propriétés de surface sous l'angle de la mouillabilité.

Le Chapitre 3 décrit une méthode découverte fortuitement pour structurer le PLA grâce à un procédé simple et rapide, utilisant des solvants les plus communs. Cette méthode dénommée dip-dip-dry donne une hydrophobicité remarquable à des substrats de PLA solides. Les propriétés de mouillage sont principalement décrites dans cet article, avec en supplément une étude de l'évolution du solvant résiduel dans le temps. Les substrats étaient des plaques de PLA pressées en laboratoire, et la technique se devait donc d'être transposée à des échantillons plus en lien avec l'application.

Ainsi le Chapitre 4 décrit une étude sur l'application de cette méthode et d'une technique de déposition chimique de vapeur (le PICVD) sur des filets commerciaux et sur des pseudo-filets produits par impression 3D. Bien que ces substrats ne soient pas destinés pour la manufacture de filet d'exclusion, ils ont été utilisés pour étudier l'influence de la forme et taille des mailles sur les propriétés d'exclusion de ravageurs (étude complémentaire réalisée par d'autres membres de l'équipe projet, non présentée ici). Dans cet article est prodiguée une analyse de l'effet des traitements de surface sur les propriétés mécaniques des substrats. Encore relié à l'application visé, un simulateur de pluie a été utilisé pour étudier l'influence de l'hydrophobicité des substrats sur l'entrée d'eau dans les filets, et une étude de l'augmentation de l'adsorption de molécules suivants la texturation de surface est de plus donnée.

Le Chapitre 5 suit la continuité du projet en discutant les résultats complémentaires de plusieurs tests effectués durant le projet, comme la plastification du PLA par mélange. Enfin, le Chapitre 6 condense les travaux effectués pour en critiquer la portée et donner des indications sur la suite possible des travaux.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Filets d'exclusion

2.1.1 Contexte

Pour améliorer l'impact sur la biosphère et la santé humaine de certaines pratiques agricoles contemporaines, diverses solutions peuvent être prises en compte. Par exemple, des mesures alternatives aux pesticides de synthèse contre les ravageurs agricoles seraient nécessaires pour une agriculture plus durable. Par ravageurs et pathogènes on entend les microorganismes dont les champignons, les nématodes, les mollusques et vertébrés ainsi que les arthropodes comme les insectes, et enfin les plantes parasites [3]. Il sera surtout question ici d'insectes ravageurs et de maladies fongiques comme la tavelure du pommier, avec des solutions pour les contrôler. En effet tous deux entraînent une perte de vigueur de l'arbre et des dommages de l'aspect et de la qualité des fruits.

La lutte intégrée (LI) propose de rassembler divers concepts de protection des cultures, de phytoprotection donc, pour permettre une agriculture moins nocive pour l'environnement. La Commission Européenne définit la LI comme la considération et l'intégration de toutes les méthodes de phytoprotection appropriées entraînant le moins de perturbation du système écologique en jeu et de la santé humaine. L'utilisation d'autres formes de protection comme les produits phytosanitaires de synthèse devrait être réduit à des usages économiquement et écologiquement viables [16]. Les principes préconisés sont nombreux, comme le choix de variétés résistances ou la protection et l'amélioration de la présence d'organismes bénéfiques. De plus, l'accent est mis sur la mesure des populations d'organismes, leur analyse et l'application de moyens appropriés selon les nécessités pour éviter tout usage trop massif de méthodes potentiellement dommageables.

Le principe n°4 du communiqué de la Commission Européenne sur la LI préconise l'utilisation de méthodes biologiques, physiques et non-chimiques pour la protection des cultures [16], et ce en délaissant au maximum les méthodes chimiques si les résultats sont convaincants. Ce type de méthode non-chimique, en plus des principes présentés au paragraphe précédent, comprend l'usage de phéromones pour induire de la confusion sexuelle ou des pièges collants, le déploiement d'espèces bénéfiques comme des prédateurs de ravageurs, ou encore la pose de protection physique comme les filets d'exclusion [8]. Le présent projet s'attaque à l'amélioration de polymères biosourcés pour cette application agricole.

2.1.2 Caractéristiques générales

Le paragraphe suivant se base en grande partie sur le travail de Dr. Agneev Mukherjee [5], avec lequel le groupe de travail du présent projet a collaboré pour un article paru dans *Biosystems Engineering* en janvier 2019 (*Biosystems Engineering* 180 (2019) 121e145). Les textiles agricoles comprennent les couvre-sols et différents types de filets [17]. Les filets contre la grêle, le gel, les oiseaux ou les rayonnements solaires excessifs sont utilisés depuis de nombreuses années, et on remarque une augmentation de leur utilisation. En revanche, les filets d'exclusion sont encore au stade de développement, en particulier en Amérique du Nord.

Un filet d'exclusion se compose de filaments de polymère tressés ou tricotés, aux mailles de taille variable suivant les menaces entomologiques du milieu. Il est aujourd'hui principalement constitué de polyéthylène haute densité (HDPE), et dans une moindre mesure de polypropylène (PP) ou de nylon [18]. Plusieurs facteurs définissent les caractéristiques pratiques du filet d'exclusion, notamment la taille de maille, la durée de vie et le facteur d'ombrage.

La taille de maille des filets d'exclusion définit la surface ouverte du filet, et varie de 0,2 à 3,1 mm pour les filets contre les insectes. Ce paramètre est directement relié au facteur de porosité, utilisé dans les équations pour étudier l'aération des cultures sous filets. La forme de maille est variable, allant de maille carrée à rectangulaire, en passant par des mailles beaucoup moins définies résultantes des méthodes de manufacture employées [18]. Une étude non encore publiée démontre l'impact de différentes formes et tailles de maille sur l'effet d'exclusion [19]. Il en résulte que les mailles rectangulaires sont les plus efficaces pour une aire d'ouverture donnée. Pour la même contrainte, cette forme démontre la meilleure aération, c'est pourquoi elle est souvent retrouvée dans les filets commerciaux. Enfin la porosité, ainsi que le matériau et l'épaisseur du filet vont impacter le poids du textile final.

La durée de vie d'un filet est estimée à la période d'exposition aux conditions extérieures après laquelle les propriétés mécaniques du matériau ont diminué de 50% [20]. Elle se situe entre 2 et 10 ans selon le matériau utilisé. En climat tempéré, le déploiement des filets d'exclusion se fait en saison chaude, une année se traduit donc par une saison (environ 6 mois). Les facteurs impactant la durée de vie d'un filet sont le rayonnement solaire et particulièrement ses ultraviolets (UV), l'humidité de l'environnement, l'exposition aux produits chimiques et les dommages physiques associés au vent, à la grêle, au frottement sur les branches, les oiseaux et à la phase de pose des filets. Le matériau utilisé pour la fabrication du filet est aussi déterminant pour sa durée de vie, entre autres le type de polymère, la longueur des chaînes ou les additifs (stabilisant UV par exemple).

2.1.3 Manufacture

La fabrication d'un filet d'exclusion peut être effectuée avec ou sans tissage. Les couvertures flottantes non tissées, souvent installées en tunnel sur les cultures, sont produites par des technologies non abordées dans le présent projet, comme le *spunbond*. Des filaments très fins y sont filés, puis amenés à adhérer entre eux par chauffage, ce qui résulte en un tissu aux mailles très fines et non définies [21].

Les filets agricoles tissés sont les plus courants sur le marché, et sont divisés en trois groupes : les tissages plats, tissages Anglais ou tricotages (voir Figure 2.1). On retrouve principalement le tricotage pour les filets d'exclusion. En effet cette manufacture donne les filets les plus flexibles, avec une meilleure résistance au démaillage grâce aux nœuds qui connectent chaque fibre comme illustré en Figure 2.1C. En revanche les machines utilisées pour ce type d'opérations sont plus coûteuses. Pour des filets ne requérant pas de propriétés spécifiques de flexibilité mais surtout mécaniques comme les filets anti-grêles, les autres types de tissage moins onéreux comme le tissage plat sont préférés [22].

Plusieurs méthodes de production de filaments sont disponibles, et ici ne seront revues que les plus à même d'être utilisées pour la production de filets d'exclusion [23]. Toutes utilisent l'extrusion du polymère, défini en section 2.2.2. La première méthode de production est l'extrusion de monofilament, qui comme son nom l'indique utilise une filière avec un trou de sortie unique. Cette méthode est utilisée pour des filaments relativement épais, et donc refroidis à l'eau pour accélérer la solidification, qui peuvent ensuite être raffinés dans des étapes subséquentes.

L'extrusion de multifilament utilise le même principe, mais la sortie est composée d'une multitude de trous, en général plus fin. Ainsi le produit sortant de l'extrudeuse est souvent solidifié avec un flux d'air. Cette méthode entraîne des vitesses de processus beaucoup plus grande, améliorant la production mais rendant le processus et les propriétés du matériau utilisé plus

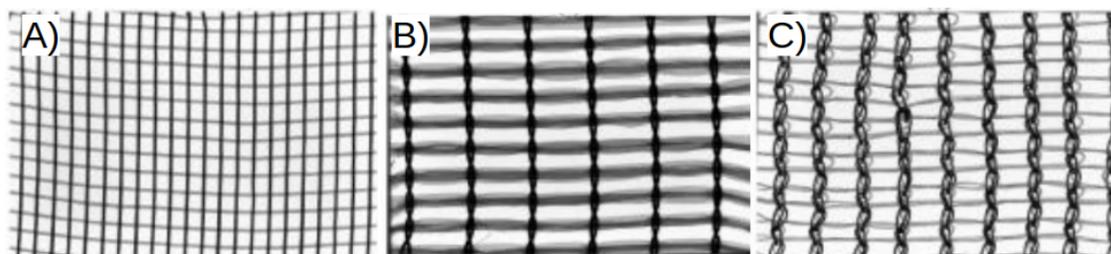


Figure 2.1 Photographie de filets d'exclusion manufacturé A) en tissage plat, B) en tissage anglais et C) en tricot. Adapté de [22], Copyright 2008 Sergio Castellano, sous licence CC BY-NC 4.0.

critiques. Par exemple, une viscosité trop faible du polymère fondu est prohibitive pour ce procédé car elle peut entraîner la rupture des fibres [23].

Dans tous les cas, il est intéressant de faire des traitements post-extrusion sur les filaments. En effet, il est possible de contrôler les propriétés mécaniques des fibres avec des traitements mécaniques et/ou thermiques. Étirer le filament va permettre une orientation des chaînes de polymères dans le sens de l'élongation, ce qui entraîne une augmentation de sa solidité. En effet, cette orientation donne des propriétés supérieures en tension maximale, en raideur, et augmente la cristallinité du polymère [24]. Il sera vu en section 2.2.4 pourquoi cette propriété est décisive. Il est possible de chauffer le polymère pendant l'élongation, ou bien le chauffer sans le traitement mécanique. Cette étape thermique est utilisée pour recuire le polymère, donc en retirer les contraintes internes, ainsi que pour induire une cristallisation.

Avant le tricotage, des étapes de conditionnement comme la lubrification sont souvent appliquées. La lubrification sert à faciliter le travail des tricoteuses, pour éviter tout déchirement ou blocage des lignes à cause de rupture ou de nœuds involontaires. Le tricotage est majoritairement effectué sur les machines traditionnellement utilisés pour le tricotage de filets, dites Raschel, et les éléments ajoutés au système comme les lubrifiants peuvent être retirés grâce à des traitements post-tricotages [25].

Il est utile de citer les filets d'exclusion modifiés, qui incluent des méthodes pour améliorer l'efficacité de leur usage comme barrière physique. Par exemple, des filets en polymère avec insecticide incorporé rajoutent un répulsif chimique qui migre à la surface du filet avec le temps, discuté en Chapitre 4. Encore, des filets électrifiés se sont révélés efficaces contre certains types d'insectes, mais sont ou contiennent des éléments métalliques. Enfin, des essais avec des filets colorés ont montré des résultats prometteurs, les insectes étant sensibles aux longueurs d'ondes visibles. En revanche, toutes ces méthodes comportent des désavantages comme l'usage de produits de synthèse ou des conséquences mal connues sur les plantes cultivées et les espèces non-ciblées [5].

2.1.4 Usage

Le choix du filet d'exclusion et de sa pose est très variable, et devrait donc être évalué au cas par cas par les agriculteurs. En général, une maille très fine va être plus efficace pour repousser les insectes de petite taille, mais l'aération dans le filet va être réduite, avec en plus une diminution de l'entrée de prédateurs de ravageurs. Par exemple, il a déjà été rapporté que la pose d'un filet aux mailles fines a entraîné une diminution de rendement à cause de la prolifération d'un ravageur dont le prédateur a été exclu [26]. La forme des mailles, comme dit plus haut, est aussi un facteur de l'efficacité des filets, et devrait être choisi basé sur des expériences de terrain et de laboratoire.

Le système de protection par filet est complet ou incomplet, suivant s'il exclut ou inclut le sol, respectivement. La protection incomplète peut se faire en tunnel pour les cultures relativement petites ou en bloc, comme dans le cas de la pomiculture. En revanche, ce genre de système n'empêche pas les espèces ayant un stade de développement souterrain d'être exclus. Dans le cas de la pomiculture, les systèmes de protection complets peuvent être disposés en rangée ou individuel. Il est nécessaire d'ouvrir les filets au minimum un jour au printemps pour assurer la pollinisation. Différents systèmes de filets d'exclusion complets sont présentés en Figure 1.1.

Les filets d'exclusion ont été déployés dans des environnements et pour protéger des cultures très diverses. Le Tableau 2.1 recense des exemples relevés de la littérature scientifique, illustrant la diversité de régions et de cultures concernées.

Tableau 2.1 Exemple de déploiements de filet d'exclusion rencontrés dans la littérature scientifique [5, 8].

Localisation	Kabete, Kenya	Québec, Canada	Smola, Norvège	Valenzano, Italie
Culture protégée	Chou	Pomme	Rutabaga	Olive
Exemple de ravageur	Puceron cendré du chou <i>Brevicoryne brassicae</i>  <small>Photographie de Rasbak, distribuée sous licence CC BY-SA 3.0.</small>	Carpocapse des pommes et des poires <i>Cydia pomonella</i>  <small>Photographie de Simon Winkley et Ken Walker, distribuée sous licence CC BY 3.0 au.</small>	Mouche du chou <i>Delia radicum</i>  <small>Photographie de James Lindsey, distribuée sous licence CC-BY SA 3.0.</small>	Cercope des près <i>Philaenus spumarius</i>  <small>Photographie de Kurt Kulac, distribuée sous licence CC-BY-SA-2.5.</small>

Les filets d'exclusion ont montré des effets économiques bénéfiques dans de nombreuses situations, comme en témoigne l'expérience israélienne de protection des tomates. Il est estimé qu'entre 1984 et 1989, l'usage de ce type de phytoprotection a entraîné des bénéfices de 176 millions US\$ pour l'économie du pays, et est donc devenu la norme dans ce type de culture [27]. En revanche, dans le cas d'une plantation de pommier en Australie, l'investissement nécessaire pour la pose de filets d'exclusion s'élève à US\$ 14.000-61.000 par hectare [28], somme considérable qui peut être prohibitive pour des exploitants agricoles de petite taille

ou de cultures sans grande valeur ajoutée. Ainsi, les filets d'exclusion paraissent davantage appropriés pour les cultures à haute valeur économique, sous pression intense de la part des ravageurs et/ou lorsque la réduction de l'usage, et donc des coûts d'achat de pesticides, est favorisée. Le choix de ce type de phytoprotection doit donc être pris en compte selon les capacités et besoins des exploitants agricoles [5].

2.1.5 Cahier des charges pour le développement du matériau

Le matériau utilisé pour la manufacture de filets d'exclusion doit répondre à des contraintes mécaniques, de durabilité et de prix. En effet le filet doit être solide, flexible et durable, pour un coût le plus bas possible.

Le Tableau 2.2 rassemble les propriétés pertinentes pour les polymères majoritairement utilisés aujourd'hui pour les filets d'exclusion. La signification des valeurs présentées ici est donnée en Annexe A. Il est notable que le HDPE est le polymère le plus utilisé pour la fabrication de filets d'exclusion, et sera donc plus tard pris comme plastique modèle. Le PP est principalement utilisé en filet non tissé [18].

Tableau 2.2 Propriétés communes décrivant les polymères utilisés en filet d'exclusion. Le nylon est décrit par les propriétés du polyamide 6 [5].

Polymère	Tension maximale (MPa)	Module de Young (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Coût en 2017 (US\$.kg ⁻¹)	Densité (g.cm ³)
HDPE	13-51	500-1100	250-1200	1,1-8,6	0,94-0,97
PP	26-32	1700	10-140	1,1-3,6	0,84-0,91
Nylon	74-106	570-1200	327	2,6-11,4	1,06-1,16

Des propriétés cibles peuvent être extraites de ce tableau, afin de modifier le biopolymère avec un objectif. La densité et le coût n'étant relativement pas modifiable, il a été jugé adéquat de choisir les valeurs suivantes pour le cahier des charges du matériau :

- Tension maximale > 25 MPa
- Module de Young < 1000 MPa
- Déformation à la rupture > 100%

Si ces valeurs sont atteintes, le polymère en question pourrait être assez solide et flexible pour être utilisé en filet d'exclusion. Bien que le test d'élongation soit pertinent pour l'application, d'autres tests pourraient être envisagés pour une plus grande connaissance des propriétés mécaniques (tests de fatigue par exemple).

Les filets d'exclusion sont exposés aux rayonnements solaires, à une température variable et à de l'humidité. Ainsi le polymère développé devrait avoir des propriétés stables pour au moins

2 saisons sous des conditions extérieures, la durée de vie minimum trouvée sur le marché. Des stabilisants sont toujours ajoutés aux polymères exposés à ce genre de conditions, à cause de la sensibilité relative d'à peu près tous les polymères aux stimuli environnementaux [29].

2.2 Acide polylactique

De nombreux efforts en recherche furent déployés sur ce polyester thermoplastique depuis plusieurs décennies, dû à ses propriétés supérieures comparé aux autres polymères biodégradables. La présente section expose pourquoi ce polymère a été choisi comme candidat optimal, puis développe ses propriétés notables et les données en lien avec le présent projet.

2.2.1 Les biopolymères et choix du PLA

Les biopolymères [30, 31] sont définis comme des polymères dérivés de ressources renouvelables, dit « biosourcés », en opposition aux polymères pétro-sourcés, dérivés de ressources fossiles. De nombreux types de polymères biosourcés existent, avec des provenances et propriétés diverses. Contrairement à l'idée reçue, les biopolymères ne sont pas tous biodégradables, propriété dite quand un polymère peut être transformé en composés simples (dioxyde de carbone, eau etc.) par des organismes biologiques dans des conditions environnementales propices.

Les biopolymères naturels sont tirés de ressources naturelles, comme le chitosan, la chitin, le pullulan, le collagène, la gélatine et les alginates qui sont utilisés dans diverses applications niches [31].

Les autres types de biopolymères proviennent de ressources renouvelables transformées. Les polymères à base d'amidon végétal démontrent des propriétés se rapprochant de plastiques largement utilisés comme le polyéthylène (PE), ce qui explique leur utilisation très courante comme polymère biosourcé et biodégradable. Les polymères basés sur la cellulose, le polymère organique le plus courant sur Terre, ont aussi démontré des propriétés en tension similaires au polypropylène, mais leur sensibilité à l'humidité peut entraîner des limitations sur son utilisation. Ensuite, un important type de biopolymère est basé sur les polyhydroxy-alkanoates (PHAs), un matériau produit par des micro-algues pendant leur croissance et potentiellement prometteur pour l'industrie plastique de par ses propriétés relativement facilement modifiables [32].

Enfin, de nombreux polymères largement utilisés aujourd'hui comme le PE, le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène succinate (PBS), le nylon, le polychlorure de vinyle (PVC) ou les polyuréthanes (PU) peuvent être aujourd'hui biosourcés grâce à des méthodes de transformation adéquates. Des monomères naturels, comme le limonène, les pinènes ou

les huiles végétales pourraient aussi être des sources renouvelables de biopolymères, si les procédés seront capables de les produire dans des conditions avantageuses [33, 34].

Le biopolymère choisi ici pour le développement de filets d'exclusion, est l'acide polylactique (PLA). De plus en plus présent dans l'industrie plastique et la recherche comme thermo-plastique biosourcé et biodégradable, ce polymère possède des propriétés mécaniques assez similaires au polystyrène (PS) ou au PET [35]. En revanche de nombreuses modifications sont entreprises pour améliorer ses propriétés suivant les besoins [36], comme développé dans les chapitres suivants.

Tout ces candidats ne sont pas pertinents pour le développement du présent projet, ainsi en se basant sur leurs propriétés chimiques et physiques, leur application en filet d'exclusion est maintenant discutée. Le Tableau 2.3 montre les biopolymères candidats pour le projet, additionné de commentaires pertinents pour l'application.

Tableau 2.3 Comparatif de propriétés des candidats de polymères biosourcés pour fabrication de filet d'exclusion. Les propriétés sont présentées très succinctement pour faire ressortir les données pertinentes [5, 34, 37].

Polymère	Propriétés physiques	Durabilité	Coût	Utilisation similaire au filet d'exclusion
À base d'amidon	Très variables	Très biodégradable (besoin de retardateur en application agricole)	Bas	Non
Cellulosique	Très variables	Sensibilité à l'humidité	Bas	Non
Polyhydroxyalkanoate	Fragile sans modification, mise en forme difficile	Bonne, biodégradable	Haut	Non
Alternatives biosourcées (PP, PET, PE)	Semblables aux plastiques pétrosourcés	Très Bonne, non dégradabile	Moyen	Non (mais très développé en pétro-sourcé)
PLA	Bonnes, Fragile sans modification	Bonne, biodégradable	Moyen	Oui

Les facteurs principaux guidant le choix du PLA comme candidat optimal sont ses propriétés mécaniques qui, après modification, peuvent se rapprocher des plastiques traditionnellement utilisés en agriculture. Sa biodégradabilité est aussi intéressante pour améliorer l'impact environnemental de la fin de vie des textiles agricoles. De plus, il est relativement stable au

rayonnement UV et aux conditions extérieures, comparé aux polymères à base d'amidon ou de cellulose qui seraient de bons candidats, après modification conséquente. Enfin, le PLA est assez utilisé dans l'industrie et la recherche pour pouvoir bénéficier d'une expérience conséquente [38].

Tableau 2.4 Comparatif entre le polymère modèle, le HDPE, et le candidat biosourcé, le PLA [5].

Polymère	Tension maximale (MPa)	Module de Young (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Coût en 2017 (US\$ kg-1)	Densité (g·cm ³)
HDPE	13-51	500-1100	250-1200	1,1-8,6	0,94-0,97
PLA	52-72	2700	4-6	1,91-4,77	1,21-1,29

Le PLA a donc été choisi comme biopolymère pour le développement du présent projet. Les désavantages principaux de ce polymère sont ses propriétés mécaniques très fragiles sans modification, et, bien sûr, son prix relativement élevé. Il est aussi relativement dense comparé au polymère modèle, le HDPE, comme illustré dans le Tableau 2.4. Cette propriété peut être gênante si cela entraîne un poids supérieur à manœuvrer lors de la mise des filets par exemple.

2.2.2 Production et mise en forme du PLA

Le PLA est synthétisé à partir d'acide lactique, une des plus simples molécules optiquement actives. Elle présente un L- et un D-isomère, comme illustré en Figure 2.2. Cette molécule, présente dans de nombreux processus biochimiques comme le phénomène de courbature chez l'humain, peut être produite de multiples façons, pétrochimiques ou par fermentation. Aujourd'hui, la production d'acide lactique est majoritairement effectuée par fermentation de sucres et d'amidons (hexoses) par des bactéries lactiques, ou lactobacilles. Ainsi, comme dans tous les systèmes vivants produisant de l'acide lactique, le L-isomère est principalement présent dans les produits de fermentation bactériologiques [39].

Le PLA peut être synthétisé suivant de multiples alternatives [35]. On retrouve la polycondensation en solution ou solide/liquide, la synthèse par extension de chaîne et la polymérisation par ouverture de cycle. Les polycondensations sont moins onéreuses, mais présentent le désavantage majeur de ne pas pouvoir produire des polymères à haute masse moléculaire, en partie à cause de leur sensibilité aux conditions de réaction. La voie de synthétisation par extension de chaîne permet la production de PLA de plus grande masse molaire mais utilise des extenseur de chaîne très toxiques (par exemple le diisocyanate d'hexaméthylène) pouvant se retrouver dans les produits finis. Ces derniers ont en général une très faible résilience. La

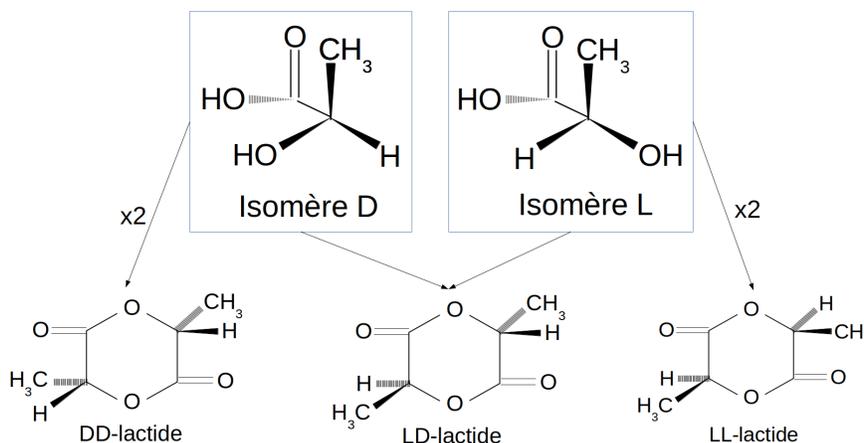


Figure 2.2 Représentation de A) isomères de l'acide lactique et ses dimères (lactides)

dernière option est admise comme la plus courante pour la production industrielle de PLA de qualité, c'est la polymérisation par ouverture de cycle. Elle permet une mise à l'échelle et un contrôle des produits finaux, mais est plus dispendieuse. De même, des catalyseurs (l'étain) et des solvants toxiques et/ou inflammables (comme le toluène) sont nécessaires [35].

Aujourd'hui, la production à grande échelle de PLA fait souvent intervenir la polycondensation pour produire du PLA de très faible poids moléculaire par perte de molécules d'eau. Ensuite, sous faible pression et températures élevées, une réaction de dépolymérisation est catalytiquement activée pour produire des lactides. Finalement, et après purification, une polymérisation par ouverture de cycle est engagée, produisant un PLA de haute masse moléculaire. À noter que ce processus est employé par le plus grand producteur de PLA mondial, NatureWorks Co., mais il existe d'autres compagnies employant des alternatives, combinant ou non plusieurs synthèses [35]. De plus, des travaux prometteurs pour la polymérisation de l'acide lactique assisté par micro-ondes, laser ou ultrasons pourraient changer la donne dans les années à venir [40].

Les dénominations 'acide polylactique' et 'polylactide' sont utilisées indifféremment dans la littérature scientifique, mais résultent du procédé utilisé pour la formation du polymère : soit d'unité acide lactique pour la première appellation, soit de lactides polymérisées par ouverture de cycle pour la deuxième.

Le PLA peut être synthétisé à partir de D-isomère, de L-isomère ou d'une copolymérisation de D- et de L-isomères, voir Figure 2.2. Les polymères résultants sont dénommés PDLA, PLLA et PDLLA respectivement. Le PLA commercial est un copolymère de PLLA et de PDLLA [41], due à des contraintes de purification des isomères ainsi que des propriétés désirables induites par des charges contrôlées de D-isomère [36]. Aussi, on peut assister à

une racémisation lors du processus de polymérisation, les isomères pouvant changer de forme chirale [36]. Le PLA présente l'avantage qu'il est facilement mis en forme par de multiples procédés, comparé aux autres biopolymères comme les PHAs ou le chitosan [42]. En revanche il possède une faible résistance à l'état fondu (*melt strenght*) [43]. Lors de la mise en forme, le PLA est sujet à la dégradation thermique proportionnelle à la température et au temps de résidence à chaud. Le PLA est très sensible à l'humidité, qui diminue sa masse molaire par hydrolyse pendant le procédé de mise en forme, ou encore s'il y est exposé longtemps à des relativement hautes températures et humidité. Il peut aussi y avoir une dégradation thermique due à de la dépolymérisation 'zipper-like', des scissions de chaînes oxydatives et de la transestérification intermoléculaire et intramoléculaire [41]. Ces dégradations conduisent à une réduction de la longueur de chaîne, jusqu'à la production de monomères lactiques ou d'autre composés comme l'acétaldéhyde et le monoxyde de carbone [41]. Les propriétés du produit fini en sont fortement dégradées.

Ainsi, le séchage du matériau est nécessaire avant la mise en forme, sous des seuils de 250 ppm, selon le principal fournisseur de PLA (NatureWorks Co.). En industrie, cette étape est effectuée dans des séchoirs à dessiccants, avec une température de l'air circulant de 80-100 °C pour un PLA cristallin pendant quelques heures [41].

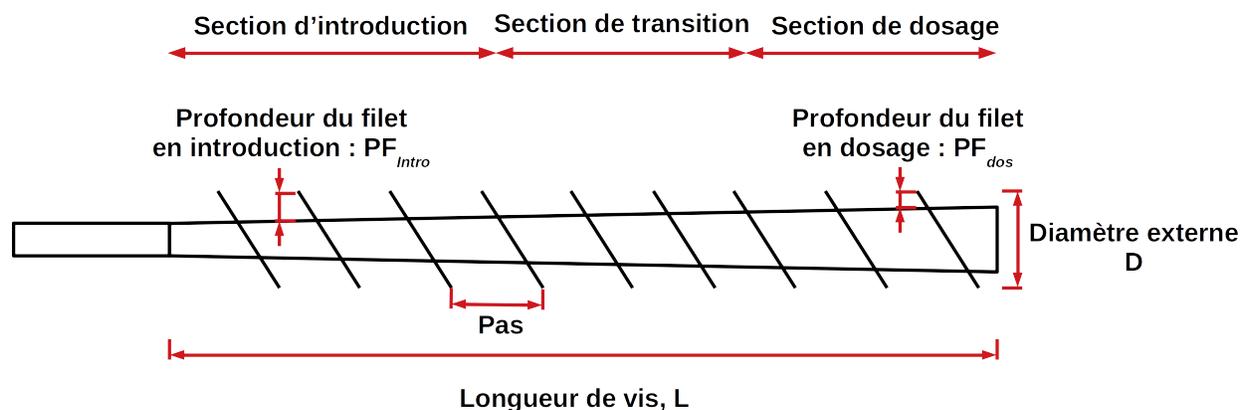


Figure 2.3 Illustration d'une vis d'extrudeuse, dans sa forme la plus simple [41].

L'extrusion, consistant au transport et à la fusion simultanée du matériau de base vers une sortie, est la méthode de production en continu la plus courante pour le PLA [41]. Schématiquement, une extrudeuse est une grande vis sans fin confinée dans un cylindre, possédant trois sections principales, voir Figure 2.3. La section d'introduction va recevoir les granules de matériau et les convoyeur plus en avant dans la vis. La section de transition (ou de compression, de fusion) comprime les granules pour augmenter la friction et le contact avec le

tonneau. Pour ce faire, la profondeur du filet peut être réduite. Les contraintes de cisaillement vont chauffer le polymère par friction, en plus des éléments chauffants présents autour du tonneau. Enfin, la section de dosage (*metering section*) au pas de vis constant et à la faible hauteur de filet, permet de contrôler l'apport en polymère fondu vers la sortie. De nombreux designs de vis sont disponibles, et peuvent être choisis en fonction de l'efficacité de mélange, des contraintes de cisaillement, du ratio de compression et du temps de résidence désirés. Les spécifications recommandées pour extruder le PLA sont résumées dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 Présentation des paramètres standards utilisé en extrusion de PLA [41]. Les acronymes reprennent la nomenclature de la Figure 2.3.

Paramètre	Ratio de compression PF_{Intro} / PF_{Dos}	Ratio L/D (pour temps de résidence et contraintes cisaillement)	Température maximale selon NatureWorks Co.
Valeur	2-3	24-30	200 - 210 °C

La filière d'extrusion peut être utilisée pour fabriquer le produit fini comme des films ou plaques, ou conduire à une étape ultérieure. Le moulage par injection, par soufflage, l'extrusion par soufflage, le filage de fibres sont largement utilisés en sortie d'extrudeuse.

Le PLA à haute masse moléculaire (> 100 kDa) est rhéofluidifiant, la viscosité diminuant quand les contraintes de cisaillement augmentent. La plupart des polymères possèdent cette caractéristique, qui doit être pris en compte lors du design des procédés. La cristallinité du grade utilisé est aussi un facteur d'accroissement de la viscosité en cisaillement du PLA [44]. Enfin, de nombreux procédés ont été développés pour le PLA, comme le moussage, l'électrofilage, le *solution casting* de films, ou des procédés plus spécifiques comme la séparation de phase induite par non-solvant, mieux exposée en Chapitre 3.

Le procédé va bien sûr influencer les propriétés des produits finis, et guider le choix du PLA. Les caractéristiques à prendre en compte sont discutées au paragraphe suivant.

2.2.3 Propriétés du PLA

Le PLA est un polyester semi-cristallin avec une température de transition vitreuse (T_g) de ~ 55 °C, une température de fusion (T_m) de ~ 170 °C et un pourcentage de cristallinité pouvant avoisiner les 80% [39, 43]. Ces valeurs communément admises sont toutefois dépendantes de la masse molaire, de la pureté optique et de l'historique thermique du polymère. Par exemple, la T_m du PLLA est d'environ 180 °C, quand un cristal de PLA avec 10% de D-isomère va fondre vers 130 °C. Cet effet est en revanche beaucoup moins visible pour la T_g de PLA commerciaux linéaires (relativement haute masse molaire, 50-150 kDa), avec une

T_g toujours entre 50 °C et 60 °C [36].

Le PLA est soluble dans de nombreux solvants organiques comme le dioxane, le méthylène chlorure ou l'acide dichloroacétique [44], mais les solvants les plus souvent rencontrés dans la littérature pour la production de solution de PLA sont le chloroforme, le tétrahydrofurane chaud, le N-méthyl-pyrilidone et le dioxane. D'autres solvants comme l'acétone, l'éthyle acétate et le toluène ou le diméthyl sulfoxyde enflent le PLA [45]. Aussi, il est notable que la cristallinité du PLA est décisive dans le processus de dissolution avec certains solvants comme l'acétone, le cristal étant plus difficile à solubiliser que le polymère amorphe [44]. Cette donnée sera décisive pour la méthode développée en Chapitre 3.

La cristallinité du PLA a été démontrée comme le seul facteur affectant significativement sa perméabilité, grâce à la réduction du volume libre disponible pour la migration de molécules. Par exemple, la perméabilité à l'oxygène peut être divisée par 4 après cristallisation du PLA [36]. Enfin, il est notable que les zones amorphes des polyesters tel que le PLA sont plus rapidement sujet à l'hydrolyse que les parties cristallines, à cause de la perméabilité à la vapeur d'eau réduite dans ces dernières régions [39]. En revanche, il n'est pas toujours évident de lier une haute cristallinité à une plus grande durabilité du PLA. En effet, la formation de cristaux exclut les défauts et les zones terminales des chaînes de polymère dans les régions amorphes. Ainsi, ces groupements plus réactifs vont être densément présents dans ces zones, où des molécules comme l'oxygène et l'eau sont plus mobiles. La dégradation par hydrolyse du PLA a donc été déjà observée comme plus rapide pour des pièces cristallisées, bien que ce ne soit pas totalement clair [38].

Le PLA est un polymère plutôt fragile, caractère amplifié quand il est semi-cristallin. Sa force maximale en tension (σ_{max}) se situe aux alentours de 50-70 MPa avec un module de Young (E) de ~3 GPa et une élongation à la rupture (ϵ_b) d'environ 4%. Le module de flexion est de 5 GPa et la force en flexion de 100 MPa [44]. Ces propriétés sont grandement dépendantes de la masse molaire, de la composition chirale du squelette carboné du PLA et de sa cristallinité. Par exemple, des échantillons amorphes ont vu leur force maximale augmentée de 25% après cristallisation complète [36]. Une orientation des chaînes de polymère par déformation mécanique est aussi rapportée comme très efficace pour augmenter E , σ_{max} et ϵ_b [41].

Le PLA est transparent lorsqu'amorphe, et opaque lorsque cristallin. Il a été démontré comme subissant une photodégradation relativement faible comparé aux autres polymères traditionnels sous radiations solaires [46]. Des scissions de chaînes, principalement par formation de groupes anhydrides (caractérisé par une augmentation des liaisons C=O) vont toutefois entraîner une baisse de la masse molaire, entraînant une perte des propriétés mécaniques du PLA par exposition aux radiations [47]. Le PLA est un polymère relativement inerte, ne possédant pas de groupements réactifs sur son squelette carboné. Ainsi, les modifications de

ce plastique peuvent être laborieuses, et seront abordées au paragraphe 2.2.6. Enfin, le PLA possède un angle de contact de l'eau d'environ 80° . Il est donc considéré hydrophile, notamment comparé au HDPE par exemple ($CA_{HDPE} = 96^\circ$), mais est trop hydrophobe pour des applications *in vivo* où une grande affinité avec les cellules est requise [42].

2.2.4 Processus de cristallisation

La cristallisation du PLA est un phénomène largement discuté dans la littérature, pour les implications mécaniques, optiques, de stabilité et de perméabilité que son contrôle entraîne [36]. Le PLA a une vitesse de cristallisation relativement faible, et un pourcentage de cristallinité maximal élevé suivant sa composition.

L'étude de la cristallisation du PLA est conduite de plusieurs manières. D'une part, le pourcentage de cristallinité est mesuré par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en comparant l'enthalpie de fusion de l'échantillon (enthalpie de cristallisation à froid soustraie) avec la valeur enthalpique théorique d'un cristal pur de PLA (communément 93 J/g). La diffraction de rayons X (XRD) peut aussi être utilisée pour étudier le type de cristaux en jeu, ainsi que pour comparer la cristallinité d'échantillons. Enfin, des méthodes d'étude morphologique incluant la microscopie optique à lumière polarisée sur support chauffé et la microscopie à force atomique peuvent être utilisées pour suivre le comportement de cristallisation du PLA [48]. Le cristal le plus commun du PLA est sa forme α , dont une variante moins dense et ordonnée α' est observée lors d'une cristallisation à température relativement faible ($< 100\text{-}120^\circ\text{C}$). La forme β résulte d'une grande déformation de α , lors d'étirement de fibres par exemple, et a une stabilité thermique d'environ 10°C de moins que les cristaux α . Enfin, la forme γ résulte d'une cristallisation épitaxiale sur hexaméthylbenzène, et n'est pas fréquemment rencontrée. Récemment, la découverte de stéréocomplexes produits par co-cristallisation de PLLA et PDLA pourrait entraîner une amélioration de la stabilité thermique du PLA, son point de fusion étant de 50°C supérieur à des homocristaux de PLA [36].

Deux phénomènes particuliers au PLA peuvent être observés sur les tests en DSC. Un double pic endothermique lors de la fusion est dû à la fusion des cristaux moins stables α' , suivi par la fusion des cristaux α lors d'un deuxième pic. Aussi, un petit pic exothermique peut être observé juste avant la fusion, dû aux cristaux α' qui se transforment cette fois en cristaux plus stables α [36], comme observé sur les courbes DSC d'échantillons de PLA amorphes en Figure 5.11A.

Le pourcentage de cristallinité maximum du PLA se situe autour de 85% [48], dépendamment de sa masse molaire et de sa pureté optique et qualitative. Une haute masse molaire obstrue la cristallisation par réduction de la mobilité des chaînes, et un pourcentage supérieur d'unité minoritaire (souvent D-isomère) a le même effet par disruption des cristaux. Un pourcentage

de D-isomère supérieur à 10 % résulte en un PLA pratiquement amorphe [41].

La Figure 2.4 illustre le taux de croissance des sphérulites dans le PLA en fonction de la température et du pourcentage d'isomère D. L'augmentation de cette concentration réduit drastiquement la vitesse de croissance des sphérulites. En revanche la masse molaire du PLA n'influence pas significativement cette propriété pour les grades commerciaux à relativement haute masse molaire [36]. La cinétique de cristallisation dépend donc de la température et de la composition, et la vitesse de celle-ci est souvent exprimée en demi-temps de cristallisation. C'est le temps nécessaire pour arriver à la moitié de la cristallinité maximale. On observe pour les polymères comme le PLA un minimum de temps de cristallisation lors d'une combinaison optimale de la mobilité des chaînes (fonction de T) et du taux de nucléation (fonction inverse de T). Par exemple, des isothermes de cristallisation entre 90 °C et 130 °C sur PLA ont démontré la cristallisation complète la plus rapide, moins de 10 minutes, à 100 °C [49]. Une règle générale stipule que le demi temps de cristallisation augmente d'environ 45 % pour 1 % d'augmentation d'isomère mineur, et on peut observer une augmentation du demi temps de cristallisation en augmentant la masse molaire du PLA, par réduction de la mobilité des chaînes [36].

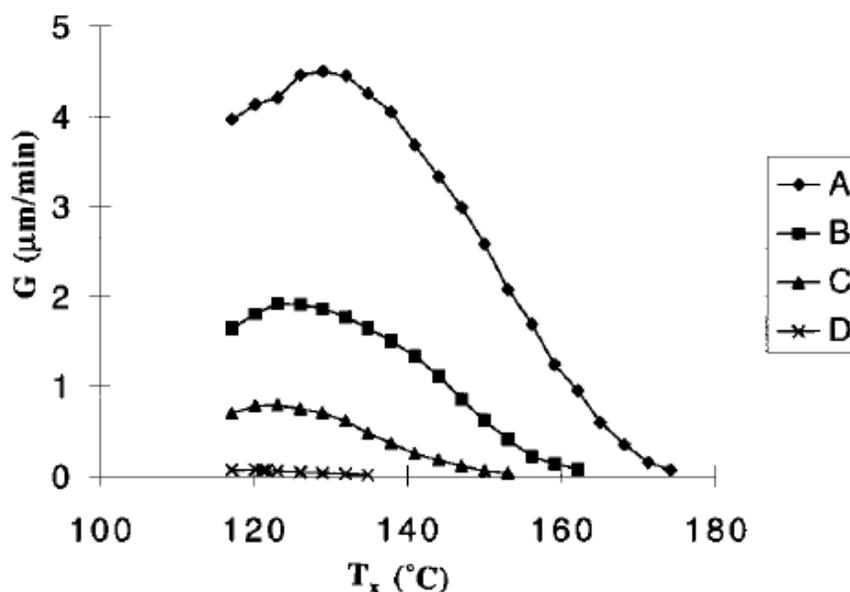


Figure 2.4 Taux de croissance des sphérulites de PLA en fonction de la température et du pourcentage d'isomère D dans le PLLA (pourcentage d'isomère mineur : A=0,4% ; B=2,1% ; C=3,4% ; D=6,6%). Reproduit avec permission de [50]. Copyright 1998 American Chemical Society.

Le contrôle de la cristallisation est essentiel pour des produits en PLA de qualité et durables. En effet une cristallisation secondaire peut être critique, comme illustrée dans le rapport du projet Bioagrotex [23], dans laquelle une bobine de fibres de PLA s'est détruite lors du stockage. La cristallisation post-fabrication est mise en cause, entraînant des contraintes internes et de la chaleur.

2.2.5 Modifications

La fragilité du PLA est le moteur principal pour sa modification [51]. La vitesse de biodégradation, relativement lente pour le PLA, est un autre facteur majeur à optimiser suivant l'application [35].

Des copolymères impliquant le PLA ont été largement étudiés. Faisant intervenir les autres molécules sous forme de monomère lors de la polycondensation ou de dimère lors de la polymérisation par ouverture de cycle, de nombreux exemples sont disponibles. Les plus courants comprennent l'éthylène glycol, le ϵ -caprolactone, des PHAs ou même des polysaccharides [42]. Le mélange d'un ou de polymères avec le PLA est la principale méthode pour contrôler les propriétés du PLA. On trouve des mélanges en solution, effectué après dissolution des polymères dans un solvant, ou bien des mélanges à l'état fondu.

Pour améliorer la compatibilité des polymères mélangés, et donc souvent ses propriétés finales, plusieurs solutions sont disponibles [52]. Les copolymères de PLA sont utilisés dans ce but, avec pour effet de réduire la tension interfaciale entre les polymères montrant un déphasage. Par exemple, l'addition de 2% de PLA-co-PE a significativement amélioré les propriétés mécaniques d'un mélange PLA/PE [53]. Les polymères fonctionnalisés par greffage sont aussi une option pour compatibiliser un mélange. Par exemple, un ajout de PE avec un greffage d'anhydride maléique (PE-*g*-MA) a amélioré les propriétés d'un mélange PLA/PE [54]. De même, un PLA-*g*-amidon thermoplastique modifié a amélioré les propriétés d'un mélange PLA/amidon thermoplastique modifié [35]. Enfin, des compatibilisants de faible masse moléculaire sont utilisés pour faire interagir les chaînes de polymères du système. L'introduction de molécules réactives comme le triisocyanate de lysine lors de la mise en forme induit la production in situ de copolymères ou de liaisons intermoléculaires. Des époxydes, du triphényl phosphite ou de l'anhydride maléique peuvent aussi être utilisés. Enfin, pour les polymères très peu réactif comme les polyoléfines PP et PE, des peroxydes peuvent être ajoutés au mélange, produisant des radicaux libres susceptibles de faire réagir les chaînes de polymères entre elles. Les nanoparticules peuvent aussi être utilisées comme compatibilisants pour les mélanges à base de PLA [52]. Elles agissent en se localisant à l'interface, et en changeant ainsi l'énergie associée.

Le PLA a été expérimenté en mélange avec une multitude de polymères, naturels ou non

[35, 42, 43]. Le Tableau 2.6 reprend les mélanges les plus observés dans la littérature [43]. De plus, de nombreuses études sur le mélange de PLA avec des nanoparticules comme des nanotubes de carbone, des particules de céramique ou des fibres naturelles ont été publiées à ce jour [43]. La composition des mélanges et leur affinité, ainsi que la morphologie obtenue pour le produit final vont être à l'origine de ces propriétés [35]. Enfin, des méthodes avancées de production comme les mélanges tertiaires (3 composés) et hybrides (polymères/particules par exemple) [55, 56] ainsi que des procédés de moussage avec ou sans mélange [43, 57] ont été développées pour le PLA.

Tableau 2.6 Commentaire sur les mélanges de PLA les plus courants. L'amélioration 'biodégradabilité' exprime un taux de biodégradation plus rapide pour le mélange que pour le PLA pur [35].

Mélange	Usage de compatibilisant	Amélioration comparée au PLA	Limites
PLA/amidon thermoplastique	Oui	Biodégradabilité	Peu solide, faible E
PLA/Polycaprolactone	Oui	Ductilité, biodégradabilité	Faible résilience
PLA/PHAs	Oui	Biocompatibilité, biodégradabilité	Peu solide, sensibilité thermique
PLA/Polybutylène adipate-co-terephthalate	Oui	Mise en forme, résilience, ductilité, biodégradabilité	Peu solide, coût élevé
PLA/Gomme (<i>rubber</i>)	Oui	Ductilité, résilience, bas coût	Viscosité élevée, faible biodégradabilité
PLA/PP	Oui	Résistance chimique, résilience, bas coût, fatigue	Biodégradabilité faible
PLA/PE	Oui	Résistance chimique, résilience, bas coût	Biodégradabilité faible

Une autre alternative pour pallier à la fragilité du PLA est l'usage de plastifiant. Ces molécules infiltrées dans la matrice de polymère réduisent les interactions des chaînes et augmentent la distance intermoléculaire, et ainsi l'espace libre disponible. De plus, ils réduisent l'intrication des chaînes et la friction associée à leur mouvement. De là, la ductilité du polymère plastifié est augmentée, avec une possible suppression de la T_g [58].

Les oligomères d'acide lactique, le polyéthylène glycol, le glycérol, les esters de citrates et leurs oligomères ou bien d'autres molécules sont utilisés pour plastifier le PLA. L'efficacité de

plastification est reliée à la miscibilité et à la mobilité de l'additif dans le PLA. En effet, un additif non miscible va se séparer de la phase PLA, et donc entraîner une perte de la plastification avec le temps. Cet effet est encore plus prononcé si la molécule a une grande mobilité dans le PLA, elle pourra donc migrer à la surface avec le temps, et son effet plastifiant ne sera plus effectif. Ainsi, les plastifiants utilisés ont généralement une masse molaire suffisamment grande pour limiter leur mobilité dans le PLA. La miscibilité de plastifiants comme le polyéthylène glycol a aussi été observée comme diminuant en fonction de l'accroissement de leur masse molaire [37]. Des compatibilisants peuvent aussi être utilisés pour améliorer le mélange PLA/plastifiant par le même processus que lors de compatibilisants en mélange de polymères [42]. Ainsi, de très nombreuses possibilités sont envisageables.

2.2.6 Modifications de surface

La modification de surface des polymères est largement étudiée pour répondre aux nécessités inhérentes aux différentes applications [59]. Pour le PLA, un domaine d'applications requérant ces procédés est la biomédecine, où l'affinité limitée du PLA pur avec les cellules est problématique, à cause de sa relative hydrophobicité [42]. Ainsi, la plupart des études sur la modification de surface du PLA pour applications biomédicales classe ce polymère comme hydrophobe, et elles se dédient à rendre le PLA plus hydrophile [60].

Le dépôt de couche sur PLA a été entrepris à de nombreuses reprises pour augmenter sa biocompatibilité, avec des protéines comme le collagène ou des matrices extracellulaire. En revanche, ces dépôts par adsorption ne sont pas durables, et la compétition avec d'autres substances adsorbées rendent les résultats peu efficaces. Une méthode de piégeage de macromolécules en surface permet de bloquer des chaînes polymériques d'alginate, de chitosan ou encore de gélatine à la surface du PLA [42]. Pour se faire, le PLA est exposé à un solvant organique pour en enfler la surface. Des macromolécules présentes dans le solvant peuvent ainsi migrer dans les chaînes de PLA enflées, et seront piégées lorsque l'échantillon est plongé dans un non-solvant. L'usage de solvants toxiques limite pour l'instant l'usage de cette méthode in vivo. Une autre méthode de modification est l'usage d'additifs migratoires qui diffusent à la surface dans le temps, et permettent ainsi une meilleure mouillabilité. Enfin, des traitements au plasma se sont avérés efficaces, comme des plasmas à l'ammoniac et à l'oxygène qui ont significativement amélioré la mouillabilité du PLA, mais leur effet se résorbe au cours du temps par réarrangement des molécules de surface [42].

La modification de surface durable du PLA peut passer par l'introduction de groupes réactifs. L'hydrolyse alcaline permet d'introduire des groupes hydroxyles et carboxyliques à la surface du PLA, prompts à réagir. Par exemple, du chitosan a été introduit en surface par ce procédé. Des aminolyses ont aussi été entreprises pour induire des fonctions amines sur le PLA [42].

Le photogreffage est une autre approche développée, dans laquelle des photons sont utilisés pour faire réagir des composés avec une surface activée de PLA. Des photoinitiateurs comme le benzophénone sont utilisés dans certains procédés pour initier le photogreffage [61]. Ce procédé peut être effectué en phase liquide ou gazeuse, suivant le type de précurseur utilisé. Le polyacrylamide, le poly(acide acrylique) ou le poly(N-vinyl pyrrolidone) sont des polymères greffés à la surface du PLA par cette méthode [42]. Il a été observé que le greffage d'espèces hydrophiles en surface accélère le processus d'hydrolyse du PLA [62, 63].

Les méthodes pour rendre des échantillons de PLA solide hydrophobes sont plus rares et souvent complexes. Deux récentes études [64, 65] sont illustrées dans la Figure 2.5, et il est notable que les procédés sont relativement longs et laborieux. Le procédé décrit dans la Figure 2.5A dure au moins 5 heures, quand celui de la Figure 2.5B requiert plus de 6 jours de traitement. En revanche leur efficacité est remarquable, avec notamment une grande résistance au frottement pour le procédé A et l'usage exclusif de matériaux biosourcés et non-toxiques pour le procédé B. Une discussion sur les méthodes produisant des films de PLA hydrophobes en partant d'une solution de ce polymère est effectuée en Chapitre 3. De plus, un traitement de surface rapide et efficace y est développé pour répondre aux inconvénients présentés dans les traitements hydrophobes du PLA solide.

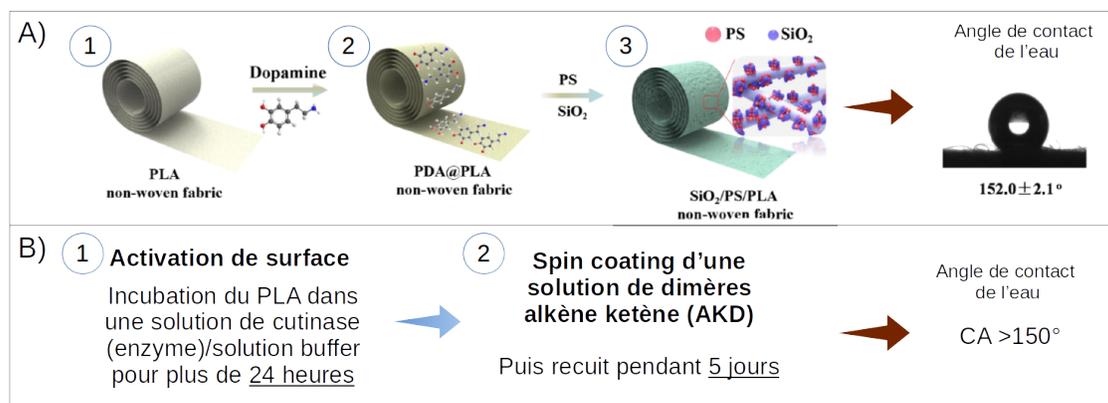


Figure 2.5 Illustration de deux méthodes de traitement hydrophobe de PLA solide. Le procédé A) fait intervenir la dopamine qui se polymérise à la surface du PLA, pour ensuite adhérer à des micro- et nanoparticules de PS et de silicate (adapté avec permission de [64], Copyright 2017 American Chemical Society. Le procédé B) active le PLA par enzyme, puis induit une réaction avec des composés AKD pour rendre la surface hydrophobe [65].

2.2.7 Mélanges PLA/poly(3-hydroxybutyrate)

Les PHAs sont très communément employés en mélange avec le PLA, dû à leur structure chimique similaire et à leurs conditions de mise en forme relativement semblables [66].

Ce type de polymère est produit par des bactéries en conditions de croissance limitée et exposée à un excès de carbone. Il leur sert de réserve intracellulaire d'énergie et de matière organique. Cette source en fait un polyester biosourcé et biodégradable intéressant, mais pose aussi le problème de la mise à l'échelle. Il est en effet difficile de maintenir des conditions optimales de croissance à l'échelle industrielle, et le prix de ce matériau est pour l'instant prohibitif pour son usage courant [67].

Plusieurs types de PHA existent, variantes de la structure illustrée en Figure 2.6. Le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) est le PHA le plus courant, a des propriétés mécaniques semblables au polypropylène isotactique ($E = 3,5-4$ GPa, $\sigma_{max} = 40$ MPa, $T_m = 175-180$ °C), mais présente une faible élongation à la rupture ($\epsilon_b = 3-8\%$) [5]. Le PHB peut inclure des copolymères, dont l'hydroxyvalérate ou l'hydroxyhexanoate qui produisent le PHBV et le PHB-HHx respectivement. Ces additions permettent de contrôler les propriétés du polymère comme la perméabilité ou les propriétés mécaniques [32]. En revanche, la synthèse de ces copolymères augmente le prix de production du matériau, qui de base est relativement dispendieux. Aussi, la grande perméabilité des PHAs et leur sensibilité à la dégradation thermique sont des obstacles pour sa mise sur le marché [68]. Comme pour le PLA, une cristallisation secondaire peut aussi être problématique si le processus de cristallisation n'est pas contrôlé lors de la mise en forme [66].

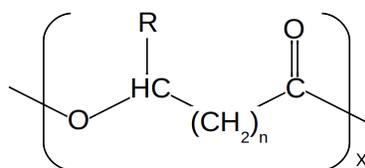


Figure 2.6 Structure du squelette des PHAs. Avec $\text{R}=\text{CH}_3$, le PHB est obtenu, et le PHB combiné à des unités avec $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, le PHBV est obtenu.

Les mélanges PLA/PHB ont été produits pour des applications biomédicales [69, 70], en emballage [68, 71] ou dans les textiles [66, 72, 73]. Le mélange en solution [74–78] est beaucoup moins utilisé que le mélange en fusion (*melt mixing*). Pour cause, l'aspect plus pratique et rapide de cette dernière méthode sans solvants, et par le fait que le mélange PLA/PHB démontre une interaction partielle lorsque mélangé à chaud grâce à des interactions moléculaires et des transesterifications [66, 79]. La miscibilité du mélange est dépendante de la température, de la charge de PHB et sa masse moléculaire [68]. L'utilisation de PHB de faible

masse molaire ou son ajout à la mixture améliore la compatibilité du mélange [66].

Le copolymère de PHB le plus commun est sans doute le PHBV, étant plus abordable que ses alternatives comme le PHB-HHx [66]. Les unités hydroxyvalérates (HV) sont disposées aléatoirement sur la chaîne de PHB, avec des pourcentages variables. La fragilité et le point de fusion du PHBV décroît avec l'augmentation du pourcentage de HV. Ainsi il est plus flexible et possède de meilleures propriétés de mise en forme (résistance thermique) que le PHB [80]. En revanche, une faible résilience et un prix élevé limitent son usage [81].

Le mélange PLA/PHBV est développé dans plusieurs recherches [66, 72, 73, 76, 81–86]. L'application du présent projet étant un filet, le filage de fibre est la mise en forme adéquate. Le travail notable de Li et al. [66] comprend comme paramètres le pourcentage de PHBV (10, 20, 30 et 40%), la vitesse de production des fibres (*take-up speed*), ainsi qu'un traitement d'étirage ou non. La présence de PHBV dans le PLA diminue la viscosité du mélange fondu, et diminue de même l'habilité au filage (plus de fibres cassent durant la mise en forme). Il est remarquable que lors de leurs expérimentations, le mélange 90% PLA/10% PHBV possédait une ténacité remarquable par rapport au PLA pur, à des vitesses de filages relativement basses (1000 et 1500 m/min). Aussi, l'ajout de PHBV dans le PLA a augmenté le pourcentage de cristallinité des fils, ce qui pourrait être bénéfique pour éviter des dommages causés par une cristallisation secondaire. En revanche, l'élongation à la rupture de ces fils étaient moindres, comparé au PLA pur. Les propriétés remarquables de ces fibres à 10% de PHBV sont expliquées par la microstructure exhibée par les mélanges. Un ajout faible de PHBV (10%) permet à ce polymère d'être dispersé en domaines nanométriques dans le PLA. Sachant que le PHBV aide la nucléation du PLA, cette dispersion permet la croissance de nombreux cristaux de petite taille, morphologie intéressante pour produire des fibres tenaces [66]. Enfin, les petites dimensions des îlots de PHBV retardent la cristallisation de ce dernier, augmentant encore les interactions moléculaires entre le PLA et le PHBV [60]. Ainsi, l'ajout de PHBV dans le PLA pourrait, avec un contrôle strict des paramètres de mise en forme, augmenter la ténacité des fibres.

Les résultats des tests de mélange PLA/PHBV effectués durant le présent projet sont exposés en section 5.1.

2.2.8 Mélanges PLA/molécules biosourcées et/ou bio-actives

De nombreuses études, recensées dans le Tableau 2.7, utilisent des molécules biosourcées et non modifiées, souvent bio-actives, pour modifier le PLA avec plusieurs effets recherchés. Par « non modifiées » on entend les molécules qui n'ont pas subi de fonctionnalisation, ce qui exclut par exemple les huiles époxydées, relativement courantes dans la littérature sur

le sujet [87]. La plastification avec des molécules non toxiques et/ou biodégradable est par exemple recherchée [88]. Dans le présent projet, l'utilisation d'une molécule biosourcée a été tentée comme plastifiant et avec de possibles effets entomologiques (voir section 5.1). Aussi une revue rapide des études sur le sujet est abordée ici. Les mélanges avec des polymères biosourcés comme les PHAs ou le chitosan ne sont pas abordés dans ce paragraphe.

Il est notable qu'un problème majeur du PLA est lié à sa basse T_g , et ne peut donc être utilisé qu'à des températures inférieures à ~ 50 °C. L'ajout de plastifiant va encore plus réduire la T_g du PLA, en augmentant la mobilité des chaînes de polymère [42]. Ce phénomène est largement problématique. Un des exemples du Tableau 2.7 utilisant le cardanol comme plastifiant voit la T_g du PLA chuter à 43 °C avec une charge de 10% de cardanol [89]. L'utilisation d'argile organo-modifiée a été proposée pour plastifier le PLA sans en réduire la T_g [90]. Aussi, la couleur des additifs utilisés peut être problématique pour des applications où le choix des consommateurs peut largement influencer l'implémentation d'un matériau.

Les études utilisant le limonène comme plastifiant sont d'un grand intérêt pour le présent projet, comme développé par la suite. Le limonène est un terpène monocyclique produit par des nombreuses plantes, et majoritairement extrait d'écorces d'orange qui sont un sous-produit de l'industrie de ce fruit [91]. Son utilisation très commune pour la cosmétique, la parfumerie ou l'agroalimentaire, et les possibilités de fonctionnalisation en font une molécule plateforme pour la chimie 'verte' [92]. Largement utilisé comme solvant biosourcé, ses propriétés bio-actives font du limonène un insecticide, répulsif, agent antibactérien et même anticarcinogénique. Récemment, de nombreuses études de polymérisation du limonène ouvrent de nouvelles perspectives d'utilisation de cette molécule à faible impact écologique comparé à ses contreparties pétro-sourcées [93]. Le limonène a donc un avenir certain, augmenté par le fait que moins de 20% de la capacité théorique de production (déchets de l'industrie du jus d'orange) est aujourd'hui exploitée [93]. En revanche, la maladie 'du dragon jaune' touchant depuis peu le plus gros producteur mondial d'orange, le Brésil, fait craindre une baisse non anticipée de la production d'agrumes [94]. Cette nouvelle donne pourrait de même faire croître la valorisation économique des déchets de l'industrie des agrumes.

Tableau 2.7 Exemples relevés de la littérature sur l'usage de molécule biosourcées non modifiées en additif au PLA.

Additif du PLA (charge)	Effet recherché	Commentaire	Réf.
Gomme arabique (jusqu'à 30%)	Biodégradabilité, relâchement de médicaments	Résultats peu convaincants	[95]
Resveratrol (jusqu'à 3%)	Composé bio-actif, antioxydant	Une étude du relargage de la molécule dans l'éthanol est effectuée	[96, 97]
Limonène (jusqu'à 20%)	Plastification	ϵ_b est de 150% à 15% de limonène	[98, 99]
Quercetin (0,5%)	Photostabilisant, antioxydant	L'efficacité de photostabilisation est comparable à un stabilisant commercial	[100, 101]
Cardanol (jusqu'à 30%)	Plastification	ϵ_b est de 472% à 10% de cardanol	[102]
Cardanol (jusqu'à 15%)	Plastification, antioxydant	ϵ_b est augmentée de 500% ($\epsilon_b = 136%$) à 15% de cardanol, activité antibactérienne	[89]
Charbon de bambou (jusqu'à 10%)	Propriétés mécaniques, thermiques, optiques	Fragilisation du PLA, coloration noire mais résistance aux UV induites	[103]
Huile de riz (jusqu'à 5%)	Plastification	PLA plastifié, mais une séparation de phase partielle est observée	[104]
Squalène (jusqu'à 20%)	Plastification	Effet modéré	[105]
Carvacrol (jusqu'à 10%)	Antioxydant, antibactérien	Peu de modifications des propriétés mécaniques	[106]
Carvacrol (jusqu'à 28%)	Antibactérien	Membranes électrofilées, relargage de carvacrol rapide (plus de la moitié en 5h en solution à 37 °C). Un relargage retardé a été tenté par l'incorporation de graphène [66]	[107]

Suite page suivante

Tableau 2.7 – Suite de la page précédente

Additif du PLA (charge)	Effet recherché	Commentaire	Réf.
Thymol, Carvone (jusqu'à 20%)	Antifongique	Le relargage des molécules réduit la croissance de champignons	[108]
Colophane (jusqu'à 2,5%)	Comptabilisant PLA/nanocéramiques, antibactérien	Comptabilisation améliorée (par augmentation de la distance intercalaire des nanoflocons), propriétés bio-actives	[90]
Mélanine (jusqu'à 0,2%)	Antioxydant	Résultats peu convaincants	[109]
Diverses huiles essentielles (9%)	Plastification, antibactérien	Effets mécaniques convaincants, mais leur stabilité temporelle n'est pas étudiée	[110]
Extrait de propolis (jusqu'à 2%)	Antibactérien	Résultats probants pour l'allongement de la durée de vie de viande emballée	[111]
Extrait de propolis (jusqu'à 13%)	Propriétés physiques et antibactériennes	Résultats peu convaincants	[112]
Huile de coco (jusqu'à 7%)	Plastification	Compatibilité faible aux charges maximales, plastification mitigée (ϵ_b passe de 12 à 54%)	[113]
Acide vanillique et ferulique, vitamine E (jusqu'à 0,5%)	Stabilisant	Stabilisation du système chauffé à 120 °C pendant des temps très longs (»24h)	[114]
Extrait de <i>Phoebe zhennan</i> (jusqu'à 24%)	Absorbant UV	Absorption efficace des UV, sans fragilisation du PLA (mélange en solution)	[115]
Huile d'arbre à thé (jusqu'à 15%)	Plastification, antibactérien	Plastification des fibres électrofilées, activités antibactériennes	[116]

Suite page suivante

Tableau 2.7 – Suite de la page précédente

Additif du PLA (charge)	Effet recherché	Commentaire	Réf.
Catéchine (jusqu'à 5%)	Antioxydant, bio-activité	Relargage de catéchine contrôlé	[117, 118]

Trois études rassemblent les données sur le plastification du PLA par le limonène [98,99,119]. Les résultats mécaniques démontrent une plastification effective, avec une élongation à la rupture de 150% avec une charge massique de limonène de 15%. La force maximale en tension est diminuée (de ~40 à ~25 MPa) et le module d'élasticité est aussi réduit (de ~1400 à ~800 MPa). La baisse de la T_g de ~60 à ~30 °C à 15% de limonène appuie d'autant plus cette plastification, mais ce dernier effet est très contraignant pour des applications nécessitant une tenue mécanique comme c'est le cas pour les filets d'exclusion. La vitesse de biodégradation a été accélérée par l'ajout de limonène, sans changer la couleur du film produit. Aussi, la perméabilité est augmentée avec cet additif.

Plusieurs tests seront présentés en Chapitre 5, utilisant le limonène comme plastifiant et aussi comme molécule modèle pour un piégeage de surface amélioré par structuration (aussi en Chapitre 4).

2.2.9 Fin de vie et analyse du cycle de vie du PLA

La recherche de solutions écologiquement plus soutenables que les plastiques conventionnels pousse le développement de polymère biosourcé, donc supposément '*eco-friendly*'. Le PLA a été mis sur le marché en 2003 [36], ce qui implique un temps de recul assez court sur sa production et fin de vie. En effet des débats autour du caractère 'vert' du PLA soulèvent des problèmes de consistance entre les études et de manque de transparence de la part des producteurs et bases de données [120].

L'analyse du cycle de vie (ACV) est une méthode standardisée pour évaluer l'impact environnemental d'un matériau ou procédé selon plusieurs critères. Cette méthode a été appliquée aux biopolymères, pour les comparer aux polymères traditionnels pour la fabrication d'une unité (une boîte par exemple) [13,30,121–123]. Les critères sont multiples, et comprennent par exemple ceux illustrés dans la Figure 2.7 (acidification, carcinogéniques, écotoxicité, eutrophication, potentiel de réchauffement climatique, épuisement des ressources fossiles et plusieurs critères de qualité de l'air). On voit sur la Figure 2.7 que l'impact écologique est variable suivant le critère pris en compte, et que le PLA ne démontre pas de meilleurs résultats comparé aux polymères traditionnels comme le HDPE, sauf pour l'épuisement des ressources fossiles

et le potentiel de réchauffement climatique.

Aussi, la fin de vie des plastiques n'est pas toujours prise en compte dans l'impact écologique d'un produit, par exemple l'analyse présentée en Figure 2.7 ne considère que l'impact environnemental de la production de 1 litre de granules de polymère. Ce facteur est en partie la source des variances dans les résultats d'ACV [13]. Par exemple, si le PLA est composté sous conditions anaérobiques ou enfoui sans capture de gaz, sa dégradation produit du méthane, gaz à effet de serre qui fait exploser son potentiel de réchauffement climatique [13]. En exemple de la variabilité des résultats d'ACV, des études de 2011 et 2013 calculent que le PLA a le pire potentiel d'impact écologique négatif, comparé à une gamme de plastique dont des polymères pétro-sourcés [121, 123]. La compétition possible avec les terres arables destinées à l'alimentation ou l'impossibilité d'avoir un cercle carbone fermé sont des aspects à considérer pour des débats constructifs sur l'avenir de ces polymères. Des recherches sur des sources ligno-cellulosiques ou tirées de déchets alimentaires ou agricoles pourraient apporter des solutions intéressantes [124].

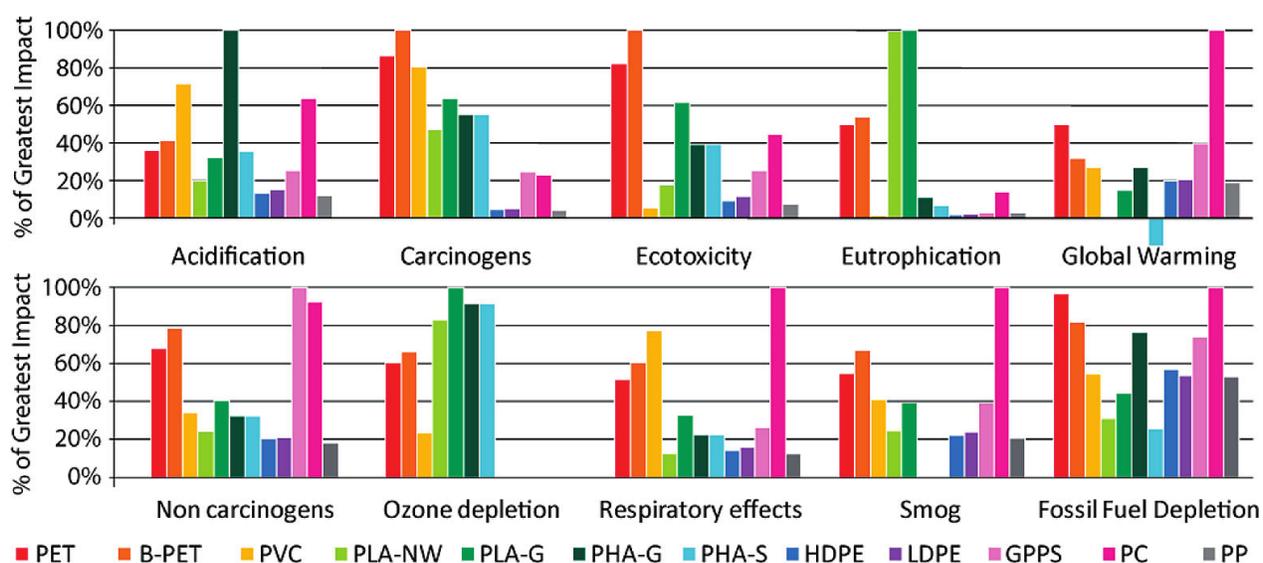


Figure 2.7 Résultats d'ACV sur différents polymères selon des critères variables. L'unité (pourcentage d'impact) est une fraction de l'impact maximal trouvé dans la catégorie. B-PET=PET biosourcé; PVC=polychlorure de vinyle; PLA-NW=PLA produit par Nature-Works Co.; PLA-G=PLA général; PHA-G=PHA à partir de maïs; PHA-S=PHA à partir de canne de maïs; GPPS=polystyrène tout usage; PC=polycarbonate. Reproduit avec permission de [125]. Copyright 2010 American Chemical Society.

La biodégradabilité du PLA est une propriété intéressante dans les applications biomédicales et pour pallier au problème de fin de vie des plastiques. Aujourd'hui ~80% des plastiques

produits depuis 1950 est enfoui dans les décharges ou perdu dans l'environnement [126]. La biodégradation contrôlée peut donc être une option pour réduire l'accumulation de déchets plastiques [127]. Le temps de biodégradation du PLA est variable, avec une tendance à l'augmentation de la durée de vie avec l'augmentation de la masse molaire. Des temps de dégradation aussi court que 33 jours *in vivo* ont été rapportés pour du PLA à faible masse molaire (en relargage d'antibiotiques), quand un implant en PLA à haute masse molaire peut durer 2 à 8 ans avant résorption complète [44]. Enfin, le devenir des additifs des plastiques, non contrôlé par la plupart des standards de biodégradation où un certain pourcentage du poids seulement doit être dégradé, devrait faire l'objet d'études poussées sur l'impact écologique avant commercialisation. Par exemple selon la norme sur l'évaluation de compostage des emballages DIN EN 13432, la biodégradation des additifs organiques dont la teneur totale est inférieure à 5% n'a pas besoin d'être étudiée.

Le PLA est compostable dans les infrastructures industrielles, mais pas dans les composts domestiques. Malheureusement, les composts domestiques ont été démontrés comme moins nocifs pour l'environnement que les composts industriels [128], et enfin le PLA n'est pas biodégradable dans un environnement aqueux [129]. Cela démontre que les solutions de fin de vie des polymères, et en particulier du PLA, ne sont pas évidentes. Alternativement, le PLA est difficile à recycler mécaniquement, mais pourrait voir dans l'avenir le développement de recyclage enzymatique, avec l'aide de micro-organismes sélectifs [130]. En dépit des obstacles présentés ici, le PLA est considéré comme une alternative plus respectueuse de l'environnement que les plastiques pétro-sourcés conventionnels [34]. Son déploiement à grande échelle devrait donc être dirigé et encadré pour avoir de véritables effets bénéfiques sur la préservation de l'environnement.

2.2.10 Usage du PLA en agriculture

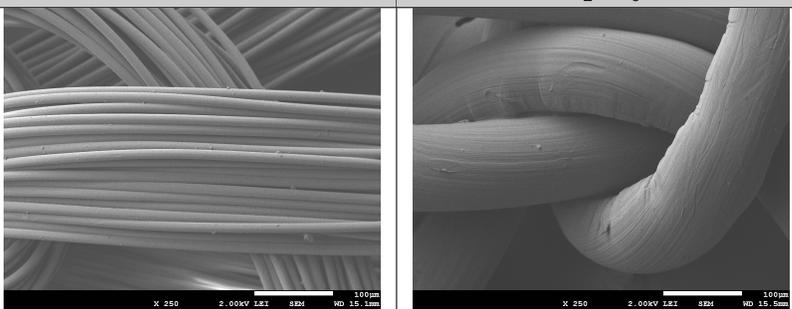
L'usage du PLA en agriculture est assez peu développé, sûrement dû au coût de ce dernier comparé à celui des polymères pétro-sourcés. La valeur ajoutée des produits agricoles étant limitée, et ce domaine ne nécessitant pas de propriétés difficilement atteignables comme la biocompatibilité par exemple, l'investissement nécessaire pour utiliser un biopolymère peut être prohibitif.

Pourtant, quelques produits commerciaux en PLA destinés à l'agriculture sont disponibles. Les premiers ont été des couvertures de sol, recensés dès 2003 [131], et cette application continue d'être la plus commune pour le PLA ou les mélanges basés sur le PLA [132–134]. Les formulations contiennent très souvent du polybutylène adipate-*co*-téréphtalate (PBAT) pour donner une flexibilité importante aux films. Des filets non tissés en PLA produits par *spunbond* pour des applications agricoles comme l'exclusion sont aussi disponibles dans le

commerce [135]. Des matériaux actifs sous forme de particules, comme l'encapsulation de pesticides [136] ou de fertilisants [137] sont aussi des applications du PLA en agriculture. L'usage du PLA comme filet d'exclusion est rapporté dans le projet transeuropéen Bioagrotex [23], ayant conduit à la commercialisation d'un filet d'exclusion par Texinov, France, sous l'appellation Filbio® PLA. Le Tableau 2.8 compare ce produit au filet de la même gamme fabriqué à partir d'un polymère pétro-sourcé, le nylon [138]. Il est notable que le prix est plus élevé, même à durée de vie égale, et que le poids surfacique est supérieur pour le filet en PLA. À noter, chaque brin de PLA utilisé pour tricoter le filet est un multifilament, chaque filament mesurant environ $7 \mu\text{m}$ de diamètre (voir Tableau 2.8). Cette manufacture est sûrement un moyen de contourner la haute rigidité du PLA sans ajout massif de plastifiant qui abaisserait la T_g du PLA sous la température d'utilisation, et n'est pas présente sur le filet en nylon (voir Tableau 2.8).

Il est remarquable que la durée de vie des filets est supérieure pour celui en PLA, bien que le nylon est généralement admis comme plus durable. Le poids surfacique du filet Filbio® PLA est le double de celui en nylon (voir Tableau 2.8), alors que la densité du PLA est environ 13% supérieure à celle du nylon (voir Tableaux 2.2 et 2.4). On peut donc supposer qu'une utilisation plus grande de matériau pour un même filet permet de le garder plus longtemps tout en gardant des propriétés mécaniques suffisantes. L'utilisation de stabilisants dont l'efficacité est plus durable pourrait aussi jouer dans cette différence de durée de vie.

Tableau 2.8 Comparaison entre les filets d'exclusion Filbio® PLA et polyamide [138].

	Filbio® PLA	Filbio® polyamide
<p>Photographie MEB L'échelle représente 100 microns.</p> 		
Largeur de maille maximale (μm)	850	850
Poids surfacique (g/m^2)	34	17
Prix surfacique (euro/m^2)	1,8	0,7 (maximum)
Durée de vie (saisons)	2-3	1-2

Une dégradation dramatique et rapide des propriétés mécaniques de certains filets Filbio® PLA a été observée lors d'essai sur le terrain. Ces dégradations précoces ont été attribuées à

des microorganismes attaquant le polymère, et ainsi réduisant de manière non négligeable la durée de vie des produits [23]. Cette expérience démontre que la biodégradabilité des produits agricoles de PLA doit être contrôlée. L'ajout d'additifs antibactériens et/ou antifongiques comme le limonène dans le PLA (voir section 5.1) pourrait réduire l'occurrence de telles dégradations très dommageables. De même, dans le cadre de la pomiculture, la demande d'un filet hydrophobe nécessite une modification de ce filet commercial ou le développement d'un PLA modifié, comme abordé dans les prochains chapitres.

2.3 La mouillabilité

Une grande partie du présent mémoire consiste à modifier la mouillabilité du PLA. Dans cette section sera abordé la théorie et pratique des angles de contact, puis plus spécifiquement l'hydrophobicité des surfaces, et enfin les techniques de modifications inspirées sur ou produisant des surfaces biomimétiques.

2.3.1 Propriétés de mouillage

Le mouillage d'une surface par un liquide est le comportement de ce dernier lorsqu'il déposé sur un matériau [139]. Ce phénomène est régi par la tension de surface du fluide, du matériau, du gaz environnant et par la rugosité de la surface testée. Pour des applications en agriculture, et plus précisément dans le présent projet, l'eau est utilisée comme liquide. De manière très illustrative, la forme d'une goutte d'eau déposée sur une surface va définir ses propriétés de mouillage : plus la goutte est sphérique, plus la surface se rapproche de propriétés hydrophobes, c'est à dire qu'elle a peu d'affinité avec l'eau, et plus la goutte s'étale, plus la surface est hydrophile. Pour une surface idéalement lisse, l'équation de Young (équation 2.1) régit le comportement de mouillage :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.1)$$

où θ est l'angle de contact statique (SCA), γ_{SG} , γ_{SL} , et γ_{LG} la tension de surface solide/gas, solide/liquide et liquide/gas respectivement. Cette équation vient du fait que la goutte va prendre la forme optimale pour réduire les énergies de surface associées aux trois interfaces en jeu. Ainsi, l'équilibre est atteint pour un certain angle θ . Pour quantifier ce comportement, l'angle de mouillage (le SCA) est mesuré au point triple liquide/solide/air lors d'une prise de vue horizontale de la goutte, parallèle à la surface du matériau à tester. Cette valeur θ permet de classer la surface testée comme superhydrophile ($\theta < 10^\circ$), hydrophile

($10^\circ < \theta < 90^\circ$), hydrophobe ($90^\circ < \theta < 150^\circ$) et superhydrophobe ($\theta > 150^\circ$), voir Figure 2.8. Cette classification communément admise pour qualifier d'hydrophile ou hydrophobe une surface ressort des équations de Young. En revanche elle a été remise en question pour améliorer la réalité physique et chimique des concepts, aboutissant à l'élaboration d'une limite hydrophile/hydrophobe de 65° [140]. Dans le présent projet, et comme dans la plupart des études effectuées à ce jour, la limite théorique de 90° est utilisée pour différencier hydrophile et hydrophobe.

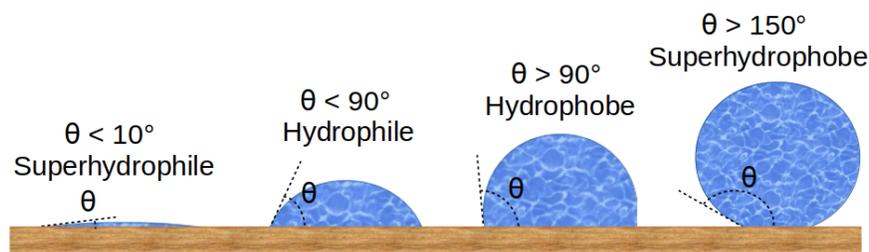


Figure 2.8 Illustration du comportement de mouillage statique de l'eau sur une surface.

2.3.2 Les angles de contact dynamiques

La méthode de la goutte de sessile classique, mesurant l'angle de contact statique d'une goutte d'eau sur une surface (Figure 2.8), est la plus utilisée en laboratoire car simple et rapide. En revanche, elle ne prend pas en compte les inhomogénéités de surface [139]. La mesure des angles de contact dynamiques (ACD) est plus précise, d'autant plus pour caractériser les surfaces hydrophobes, comme décrit ensuite. Les angles de contact avançant (ACA) et reculant (ACR) sont mesurés lorsque du liquide est insufflé, ou aspiré respectivement, dans la goutte, comme illustré en Figure 2.9. Enfin, incliner la surface du substrat peut être utilisé pour mesurer l'angle de glissement (AG), angle auquel la goutte va tomber. Dans cette configuration, il est possible de déterminer l'ACR au point de la goutte le plus haut sur la pente, et l'ACA sur le point le plus bas, et ce juste avant la chute. Les surfaces vont en pratique avoir un ACA plus grand que l'ACR, et la différence entre les deux est dénommée l'hystérèse d'angle de contact (HAC). Cette donnée est essentielle pour les applications pratiques, car elle va gouverner le fait qu'une goutte glisse ou s'accroche sur une surface. En revanche la mesure de l'ACR peut être plus sensible à la méthode, étant dépendante du volume maximal de la goutte avant recul [141]. La méthode doit donc être fixée et constante pour avoir des résultats reproductibles.

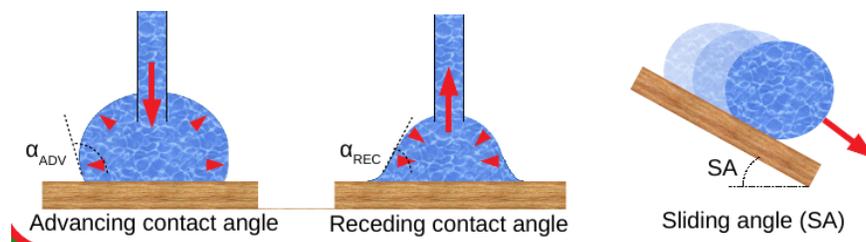


Figure 2.9 Illustration des angles de contact avançant et reculant, ainsi que de l'angle de glissement lors de mesure dynamique.

2.3.3 L'hydrophobicité

Les surfaces hydrophobes et superhydrophobes sont largement étudiées pour leurs applications très vastes, comprenant la médecine, les séparations huile/eau ou les revêtements anti-glace [140]. Ce caractère dépend d'une part de la chimie de surface, avec une augmentation de l'hydrophobicité suivant la réduction des groupes polaires, réduisant ainsi les interactions moléculaires entre l'eau et la surface. Les groupements non polaires, à énergie de surface basse, sont souvent les polydiméthylsiloxanes (PDMS) [142], les fluorocarbones [143], ou encore les cires pour pallier à la toxicité des autres matériaux [144]. En revanche l'angle de contact maximal d'une surface plane est d'environ 118° , et une rugosité de surface est nécessaire pour augmenter encore l'hydrophobicité [140, 145]. Ainsi des bulles d'air peuvent être piégées entre la goutte et la surface, réduisant la surface de contact entre l'eau et le matériau [146]. Dépendamment du type et de l'échelle des structures et des propriétés intrinsèques du matériau, plusieurs types de mouillages hydrophobes sont possibles, comme illustré sur la Figure 3.1. Les états de mouillage de Wenzel et de Cassie-Baxter sont les premiers modèles établis pour décrire les surfaces hydrophobes, dont la publication débute dès 1936 [147].

Une rugosité de surface très hydrophobe devrait être hiérarchique, c'est à dire que les structures de surface principales soient décorées par des structures de plus petite échelle. Un exemple est montré en Figure 3.1, et conduit à l'effet 'lotus', donnant une surface auto-nettoyante. Cette propriété très recherchée désigne une surface superhydrophobe dont l'angle de glissement est très faible, donc possédant un SCA $> 150^\circ$ et un HAC très faible [140]. Il est notable qu'on peut assister à des transitions de mouillage Cassie-Wenzel, entraînant une perte du caractère hydrophobe des structures [148]. Encore, l'effet 'pétale' décrit une surface dont le SCA et l'HAC sont très élevés. En d'autres termes, la goutte adhère bien sur la surface. Ces modèles seront illustrés en Chapitre 3.

Plusieurs artefacts peuvent survenir lors de la mesure des angles contact. L'angle de la caméra du tensiomètre, le placement de la ligne de base du substrat, la décision manuelle ou par le logiciel de la forme de la goutte peuvent entraîner des différences notables [139]. En

revanche, c'est un outil très pratique pour comparer des substrats, avant et après traitement par exemple.

Un précédent travail a démontré que la modification de surface d'un filet vers des propriétés hydrophobes réduit l'entrée d'eau dans ce dernier [15]. Ainsi le développement fongique dans les filets d'exclusion pourrait être réduit. Une discussion sur ce phénomène prodiguée dans le cas de la pluie est donnée en Chapitre 4.

2.3.4 Modifications de surface de polymères

La modification de surface est donc accessible par changement de la chimie et/ou de la structure à l'interface. Les modifications par laser, par traitement plasma, par impression avec un substrat microstructuré ou par fonctionnalisation de surface sont des exemples de telles possibilités [59]. Pour fabriquer des surfaces modifiées, la nature a souvent été l'inspiration première, comme en témoigne l'exemple de la feuille de lotus [149]. L'hydrophobicité des feuilles comme le lotus proviennent en général de trois caractéristiques : (i) une couche, ou des cristaux de cire épicuticulaire recouvre la feuille, (ii) des structures rugueuses typiquement de l'ordre de 10 microns, ponctuent la surface, et (iii) ces dernières sont texturées de différentes manières à une échelle inférieure (~ 1 micron) [150]. La Figure 2.10 illustre un exemple retrouvé dans la nature d'une surface à la mouillabilité remarquable, ayant donné son nom à l'effet 'pétale'. Cet effet exhibé lorsqu'une surface est superhydrophobe mais démontre une grande adhésion à l'eau, est partiellement reproduite en Chapitre 3. Les exemples de reproduction biomimétique ou bioinspirée de ces surfaces en laboratoire sont nombreux et variés [149, 151–154].

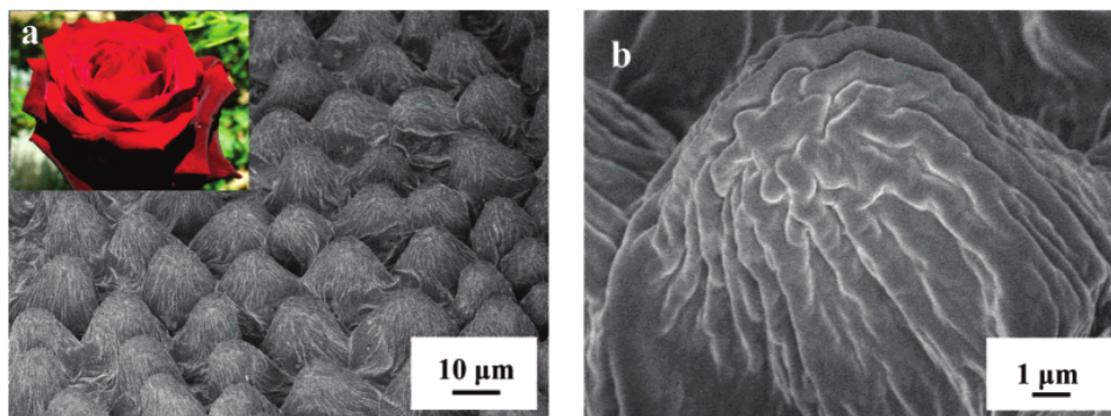


Figure 2.10 Exemple d'une surface superhydrophobe rencontrée dans la nature : le pétale de rose. Reproduit avec permission de [151]. Copyright 2008 American Chemical Society.

La surface des polymères peut être modifiée de multiples façons, de la même manière que les autres matériaux. Pour atteindre des propriétés hydrophobes, les méthodes les plus courantes sont la réplique (patterning), la modification chimique et les méthodes de modification physique de la surface [59]. Un exemple illustrant une technique de production d'interface hydrophobe extrêmement efficace utilise des nanofibres de PCL électrofilées, sur lesquelles une déposition chimique d'un composé fluorocarboné est initiée. Par combinaison d'une structuration de surface et d'un matériau à énergie de surface très faible, un angle de contact de 175° a par exemple été produit [155]. Dans ce paragraphe vont être abordées les modifications de polymère par déposition chimique et par structuration de surface, étant pertinentes pour le travail effectué.

Le traitement par plasma permet de fonctionnaliser la surface d'un plastique en introduisant de nouveaux groupes (souvent polaires, comme des groupes hydroxyles). Il peut aussi être utilisé pour former un dépôt polymérique sur le substrat, ou pour en modifier la rugosité [59]. À la place du plasma, de la déposition chimique en phase gazeuse est permis par l'usage de photons énergétiques comme les UV. Des initiateurs sont par exemple attachés de façon covalente à la surface d'un polymère pour en changer la mouillabilité ou la réactivité [59]. Encore, du polyméthacrylate de méthyle a été rendu superhydrophobe par déposition (condensation) de vapeur de composés fluorés de silane [156]. L'introduction de couches à basse énergie de surface peut aussi se faire par voie liquide. Par exemple, un filet en nylon a été rendu superhydrophobe par structuration de surface, puis immersion dans une solution de octadecyltrichlorosilane [157].

La structuration de surface de polymère est une méthode très courante pour augmenter l'angle de contact ou pour appliquer une couche hydrophobe sur un substrat. Deux récents exemples remarquables par leur efficacité et illustrant le procédé sont discutés ici.

La première étude utilise des microparticules d'oxyde de silicium déposées sur une couche non réticulée de silicone sur substrat de silicone déformé pour former une grande rugosité de surface [158]. Grâce à la déformation appliquée au substrat avant déposition, des rides de surfaces sont créés lorsque la contrainte est relâchée. Ainsi des structures de grande échelle sont créés (les rides), combiné à la structuration de plus petite échelle (les microsphères) pour une structuration hiérarchique. Le silicone fournit le matériau à basse énergie de surface, et des angles de contact $> 150^\circ$ sont obtenus, même lorsque le substrat est étiré ou frotté [158]. La seconde étude est très pertinente pour le présent projet. Un textile de PP immergé dans un mélange cyclohexane/heptane chauffé à 80°C , puis retiré pour laisser le solvant évaporer à l'air a vu son angle de contact augmenté au-dessus de 150° [159]. En effet, d'une surface non traitée lisse, des microstructures sont créés par dissolution de surface du polymère, comme illustré sur la Figure 2.11. Pendant la dissolution, les chaînes de polymères de surface

vont enfler, pour nager dans le solvant. Lors de l'extraction du substrat et exposition à l'air, le solvant va évaporer et les chaînes de polymère se conforment en des microstructures qui confèrent au plastique des propriétés superhydrophobes [159]. Il est à noter que le textile non tissé est hydrophobe même sans traitement, comme montré sur la Figure 2.11C. La raison de cette propriété intrinsèque est le caractère apolaire du PP, ainsi que la rugosité formée par l'entrelacement de fibres d'environ 19 microns de diamètre.

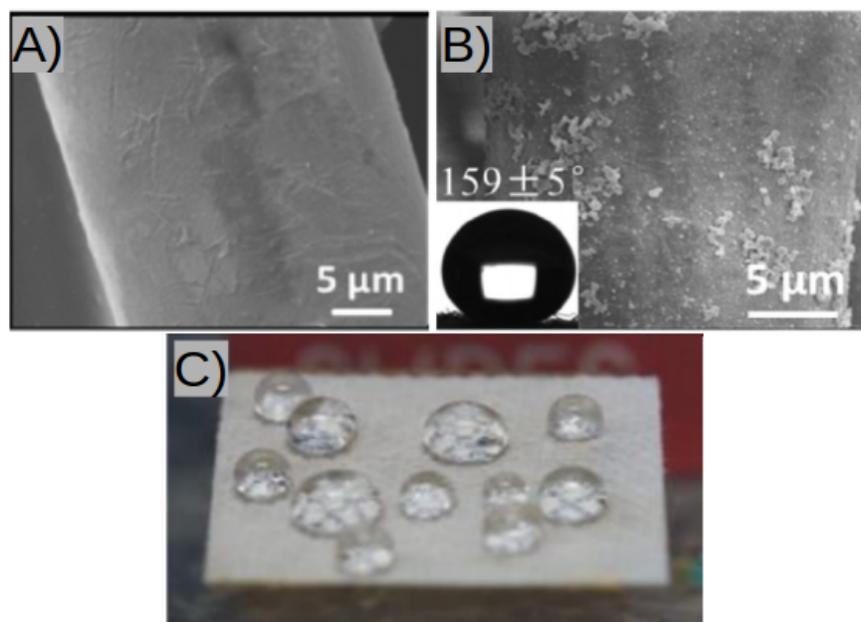


Figure 2.11 Photographie MEB de la surface du filet de PP (A) non traitée et (B) immergée pendant 10 secondes dans un mélange 50% cyclohexane/ 50% heptane à 80 °C. (C) Photographie du textile de PP avant traitement, où l'on voit que la surface est relativement très hydrophobe (CA $\sim 133^\circ$). Adapté avec permission de [159]. Copyright 2015 American Chemical Society.

Une technique de texturation induite par solvant relativement similaire a été développée sur le PLA durant le présent projet, comme développé en Chapitre 3.

2.4 Méthodes utilisées

2.4.1 Dépôt chimique de vapeur photo-initiée

Les traitements utilisant des solutions de polymères ont le désavantage de nécessiter une quantité importante de solvants, dont les résidus sont parfois difficiles à nettoyer et peuvent être toxiques. La déposition chimique en phase vapeur est une alternative à ce procédé. Elle fait intervenir des précurseurs gazeux, dont une partie va tout d'abord se physisorber à la

surface du substrat, pour ensuite réagir et induire une interaction covalente avec le matériau [160]. Cette dernière réaction peut être initiée par voie thermique, par plasma ou par rayonnement UV.

L'initiation thermique requiert de chauffer le substrat, ce qui devient limitant pour des substrats polymériques qui verraient une dégradation conséquente de leurs propriétés durant le traitement. Une alternative utilise l'initiation par plasma pour la déposition de la couche organique. Cette méthode très développée est largement utilisée en recherche. En revanche, elle soulève aussi des problèmes de coût d'équipement et énergétique. Initier le plasma, nuage d'électrons, d'atomes, de molécules et radicaux de haute énergie demande un vide conséquent et souvent une température élevée. Même si cette méthode peut être opérée à des conditions proches des conditions ambiantes, cette méthode est limitée pour des applications à grande échelle [161].

Une méthode plus 'douce' pour le dépôt d'une couche mince sur substrat est la déposition chimique de vapeur photo-initiée (PICVD). Cela consiste à initier par rayonnement UV une photopolymérisation sur un substrat. Le gaz précurseur utilisé dans le présent travail est le gaz de synthèse, un mélange de monoxyde de carbone (CO) et de dihydrogène (H_2), activé par des lampes germicides rayonnant à 253,7 nm (avec un pic secondaire à 185 nm). Ce procédé a déjà été développé sur des substrats de cuivre [162], en silicium [163], sur des polymères comme le polystyrène [164], le HDPE et le PET [15], sur des nanoparticules de carbone [165] et d'oxyde de fer [163,166] et sur des substrat biosourcés comme le bois [167] et les nanocristaux de cellulose [168]. Cette méthode présente les avantages de conditions d'opérations plus douces, avec un investissement en capital moindre et une consommation d'énergie relativement faible. En revanche, le taux de déposition est généralement bas comparé à ses alternatives thermiques ou à plasma [161].

Le gaz de synthèse est une source abondante de précurseurs pour une implémentation industrielle du PICVD. En effet, cette mixture est très commune dans des industries de grande envergure comme la production d'ammoniac. De plus, le gaz de synthèse peut être produit par pyrolyse des déchets domestiques, source valorisable dans une optique de réduction de l'accumulation des déchets humains. Ce gaz au prix abordable est donc un bon réactif pour la déposition d'un film organique.

Le H_2 n'absorbe pas les rayonnements UV au-dessus de 111 nm, et n'est donc pas activé par l'irradiation utilisée dans le présent projet. Le CO en revanche peut être activé par les photons du pic secondaire de rayonnement (185 nm, 6,7 eV), mais une ionisation ou dissociation n'est pas permise par cet apport d'énergie trop faible. En revanche, la liaison π du CO (3,7 eV) peut être clivée par l'apport en énergie du photon, ou bien il peut entraîner une activation par excitation vibratoire [163]. La participation d'une molécule venant de la bonbonne en

fer de CO, le pentacarbonyle de fer (FeCO_5) a été récemment rapportée [169, 170]. En effet cette molécule absorbe les photons des lampes utilisées et a une énergie de dissociation de 0,37 eV, inférieure à l'énergie des photons à 253,7 nm. Ainsi, cette molécule participe à former des radicaux activant le gas de synthèse par dissociation. Pour avoir une concentration relativement élevée dans la bonbonne de CO, il est nécessaire de le faire « vieillir » pendant une certaine période.

Le gas de synthèse activé va entraîner la croissance d'une couche organique sur le substrat, dont la composition est un mélange de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de fer (voir Figure 2.12) se rapprochant de la formulation de résines phénol-formaldéhydes [162].

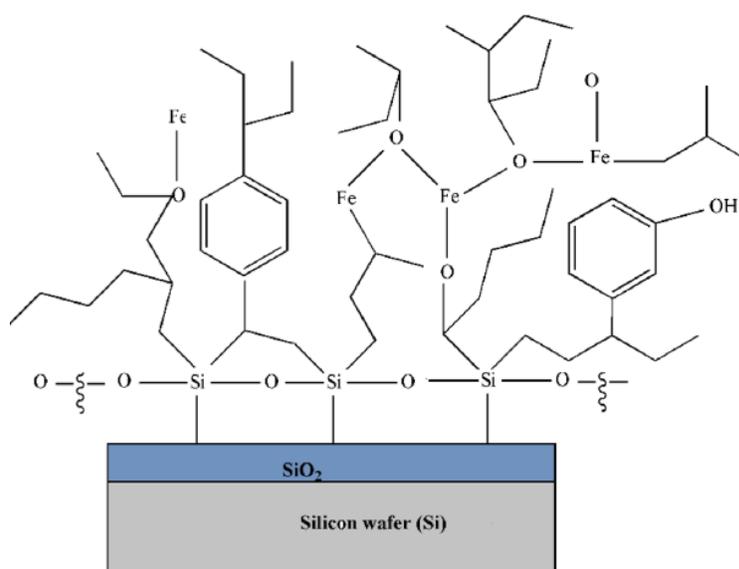


Figure 2.12 Illustration schématique de la couche organique déposée par PICVD sur coupon de silicium avec le gas de synthèse comme précurseur. Reproduit avec permission de [163]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Les paramètres influençant la nature et les propriétés de la couche déposée sont le flux et la composition (ratio $\text{H}_2:\text{CO}$) du gas de synthèse, la position de l'échantillon dans le réacteur, l'introduction ou non de photo-initiateur, le temps de traitement et la pression dans le réacteur.

Le PICVD a été utilisé dans une précédente étude pour augmenter l'angle de contact du HDPE et du PET, avec pour but l'amélioration des filets d'exclusion [15]. Il a été démontré que l'angle de contact du HDPE, le polymère le plus utilisé dans l'application visée, pouvait être augmenté de 25° , jusqu'à 124° , avec une stabilité d'environ 3 mois. La stabilité temporelle n'a pas été étudiée dans le présent projet, et pourrait faire l'objet d'études à venir. Cette méthode a donc été utilisée pour la première fois pour un traitement hydrophobe sur le PLA.

2.4.2 Cristallisation induite par solvant du PLA

La seconde méthode utilisée pour modifier la mouillabilité du PLA est la cristallisation induite par solvant. En effet un polymère exposé à un solvant va voir la mobilité de ses chaînes augmentée, concomitante à une baisse de sa T_g , et ainsi sa cristallisation va survenir à température ambiante [45,171]. De même, l'exposition à des vapeurs de solvants organiques a été démontré comme induisant la cristallisation du PLA [172]. De nombreuses études utilisent ce concept sur du PLA pour contrôler la cristallinité et la morphologie de surface sans en modifier la chimie. Les méthodes basées sur des solutions de PLA peuvent produire des membranes ou des couches minces aux morphologies contrôlées, quand les méthodes basées sur des substrats solides de PLA ont été étudiées dans l'optique de caractériser la cristallisation induite ou les structures créées. Le lecteur est invité à se référer au Chapitre 3 pour une discussion détaillée sur le sujet. En effet une nouvelle méthode de structuration de surface du PLA a été développée, et donne un traitement de surface efficace pour augmenter l'hydrophobicité du PLA en des temps relativement court.

2.4.3 Objectifs spécifiques

La revue de littérature permet d'identifier certains points limitant la production de filets d'exclusion hydrophobes en polymère biosourcé. En effet, rendre un biopolymère hydrophobe est aujourd'hui principalement effectué par des procédés longs et complexes, utilisant différents composés de texturation et modification des propriétés chimiques ou des solutions de polymère. Pour répondre à cette lacune et permettre le traitement de filets d'exclusion, les prochaines sections s'attaqueront aux objectifs spécifiques suivants :

- * Traiter le PLA solide par un procédé simple et rapide de structuration de surface.
- * Appliquer la méthode PICVD sur des substrats de PLA.
- * Appliquer les méthodes développées sur des filets commerciaux.
- * Étudier l'effet des traitements de surface sur les propriétés physiques des substrats.

Le succès du projet pourra se mesurer à l'hydrophobicité des substrats de PLA. En effet, d'un angle de contact intrinsèque d'environ 72° , il faudrait au moins le faire passer au-dessus de 90° .

Aussi, la modification des propriétés mécaniques du PLA pour en augmenter la ductilité (c'est-à-dire en réduire la fragilité) a été entreprise en début de projet. Les valeurs quantifiées en section 2.1.5 servent de références pour cette partie relativement mineure du projet, abordée en section 5.1.

CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : DIP-DIP-DRY : SOLVENT-INDUCED TUNING OF POLYLACTIC ACID SURFACE PROPERTIES

Simon Knoch, Gérald Chouinard, Marie-Josée Dumont, Jason R. Tavares

Le présent article a été publié en juin 2019 dans le journal *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*.

Reproduit avec permission de [173], © 2019 Elsevier.

Citation : *Colloids and Surfaces A* 578 (2019) 123591.

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123591>.

Les expérimentations ainsi que la rédaction ont été entrepris par l'auteur principal. Le suivi du travail ainsi que les révisions du document ont été répartis entre les co-auteurs.

Abstract

The dip-dip-dry method is a novel surface treatment that can tune the wetting properties of polylactic acid (PLA). This fast, solvent-induced method yields water contact angles up to 150°, resulting from hierarchical microstructure growth at the surface. This ~100% increase in static contact angle is achieved by successively dipping the solid PLA samples in solvent and coagulant baths, the choice of which allows us to tune the surface properties, producing wetting states approaching « lotus » or « petal » effects. SEM imaging, XRD and contact angle measurements have been deployed to characterize treated substrates, demonstrating stable properties, with only a gradual loss of the residual solvent to evidence the passage of time. Polymer crystallinity largely influenced the extent of surface modification - unless surface texturation (sanding) was applied, solvents only had a minor effect on wettability on crystallized substrates.

3.1 Introduction

Poly(lactic acid) (PLA), a biodegradable polymer derived from the fermentation of starch, has been the subject of enormous development over the past decades both as a commercial product and a research material [174]. This aliphatic polyester shows two optically active isomers, namely L- and D-lactic acid. While bacterial fermentation mostly produces the L-isomer, commercial grades always contain an amount of D-lactic acid due to purification

issues [36]. Moreover, D-isomer control yields engineered PLA properties, such as decreased crystallinity at higher content (4–8%wt) for blow molding [41].

Ester groups in its skeleton give PLA intrinsic hydrophilic surface properties, with a native water contact angle of 72° [64]. Modifying the wetting properties of PLA to make it more hydrophobic is needed for applications such as no-mass loss droplet transport, required for efficient conveying of microdroplets in biological cell culture or biochips [64, 175]. Additionally, tuning the wetting properties of polymers can be useful in niche applications, such as in netting used for protection, as this can affect water ingress and related fungal attacks [15]. Any material whose water static contact angle (SCA) is above 90° is classified as hydrophobic, while the term “superhydrophobic” is reserved for surfaces with a SCA above 150° [176]. Superhydrophobic surfaces do exist in nature (e.g. lotus leaf, bird feathers) and may be combined with very low contact angle hysteresis (CAH) to yield the lotus effect [145]. Hierarchical roughness has been shown to be essential to obtain that lotus effect [151], and this is modelled through the Cassie-Baxter wetting state. This model describes wetting with trapped air bubbles in the micro- and subscale structured surface to lower the contact area between the liquid and the surface (Fig. 3.1A). An analogous wetting phenomenon known as the Cassie impregnating (or parahydrophobic) state leads to the petal effect [152], defined as a hydrophobic contact angle with very high contact angle hysteresis, resulting from the different surface topologies involved (Fig. 3.1B). The Wenzel wetting model refers to the fully impregnated Cassie-Baxter model, with hydrophobicity arising from the large surface contact between solid and liquid (Fig. 3.1C) [145].

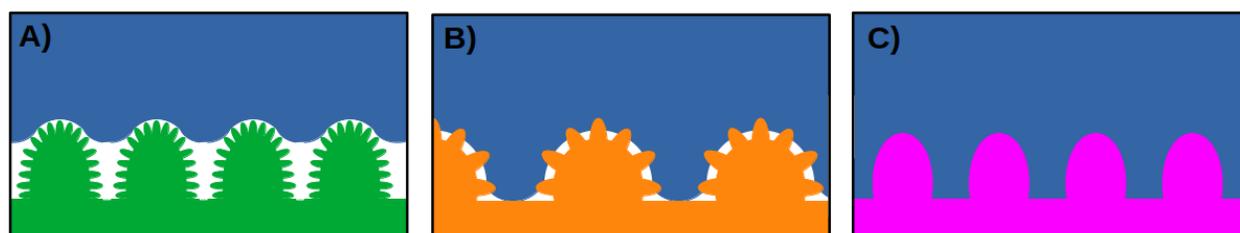


Figure 3.1 Illustration of (A) Cassie-Baxter wetting state, leading to the lotus effect ; (B) Cassie impregnated wetting state, leading to the petal effect ; (C) Wenzel wetting state is the fully impregnated Cassie-Baxter wetting state. Blue represents water, white represents air pockets trapped between the surface and the liquid, other colors are for solid materials (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

Imitations of such bio-structures on polymers can be obtained by direct templating, artificial templating or other processes [59, 140] to modify many features such as adhesion properties, biological interaction or wetting behaviour [59]. Solvent-free approaches include physical treatment [177], plasma modification [178], chemical vapor deposition [15] or laser templating [179] to name a few. Surface structured polymers have been also been produced with various solvent-based methods such as spin coating (from solution), specific surface wrinkling approaches [180], electrospinning [181], sol-gel [182], both through one-step [183] and multi-steps protocols [184]. Phase separation methods are solvent-based processes exploiting the instability of a multi-component system brought out of equilibrium. Phase separation approaches directed towards morphology modification are referred to in the literature by a variety of terms, including solvent-induced (S-I) crystallization [185], polymer reconformation [186], nonsolvent assisted treatment [187], nonsolvent induced phase (NIP) separation [143], NIP transformation [188], NIP inversion [189] and NIP coagulation [190]. In the present work, we retain “coagulant” as the terminology for non-solvent components used in S-I processes. S-I phase separation modifications of polymers mainly fall into two treatment categories :

- Solution-fed : a mixture of solvent and coagulant in which the polymer is dissolved and subsequently brought to conditions of phase separation between the solvent-polymer mixture and the coagulant, creating a porous structure [182, 191–196].
- Solid-fed : a polymer sample is exposed to solvents or solvent vapors to induce surface modifications [185, 188, 197, 198]. As developed in the present article, exposure to a coagulant is a parameter that can be used to tune the final material wetting properties.

PLA solid-fed S-I crystallization [199, 200], morphology control [197] and enzymatic surface processing [64], as well as solution-fed production of membranes [175, 187] and scaffolds [201] have been studied by numerous research groups. Solution-fed PLA processes resulted in a porous bulk structure and superhydrophobic surfaces exhibiting bio-mimetic structures with tunable properties, ranging from the lotus to the petal effect [202]. However, those methods involved long treatment times to allow for PLA dissolution and solvent evaporation before yielding the final solid membrane.

Here we describe the first solid-fed surface treatment applied to a biopolymer (PLA) to yield similarly tunable wetting properties, but with very short treatment times and ubiquitous solvents such as acetone. The implemented process, called the dip-dip-dry (DDD) method, yields PLA sample with relatively high and stable hydrophobicity, studied through dynamic contact angle measurements. Whereas a similarly simple process applied on polycarbonate and nylon [188, 198, 203] has shown great potential for the low-cost, fast and simple hydrophobic treatment of large areas [154, 188], here we explore solvent/coagulant relationships

in greater detail. Moreover, initial surface crystalline state and solvent/coagulant systems are shown to yield different surface structures, presenting different wetting behaviours with robustness to static water pressure. Finally, solvent weight content has been measured to study the solvent release over time after treatment – an important component for eventual applications.

3.2 Experimental

3.2.1 Materials

Commercial grade PLA 6202D was purchased from Natureworks LLC (USA) with a weight average molecular weight of 140 kDa and a 2%wt D-isomer content (data taken from the supplier specifications). Acetone (ACTN), ethyl acetate (EtOAc) and methanol (MeOH) were used as received from Fisher Scientific Co, along with acetonitrile (ACN) from Laboratoire AMT Inc. Deionized water (DIW) was used directly from the university circuit (conductivity of $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Table 3.1 Sample identification for all treatment conditions tested, showing which S-I treatments is applied on different initial surface states. Identification has the form ‘Surface state’-‘Pair#’ (e.g. QM2 identifies a QM substrate first treated with ACTN as a solvent, then DIW as the coagulant).

Treatments			Surface states and resulting sample identification			
Pair #	Solvent	Coagulant	Quenched mirror (QM)	Crystalline mirror (CM)	Sanded crystalline mirror (CSM)	Annealed mirror (AM)
0	None	None	QM0	CM0	CSM0	AM0
1	ACTN	Air	QM1	–	CSM1	–
2	ACTN	DIW	QM2	CM2	CSM2	AM2
3	ACTN	MeOH	QM3	–	CSM3	–
4	EtOAc	Air	QM4	–	CSM4	–
5	EtOAc	DIW	QM5	–	CSM5	–
6	EtOAc	MeOH	QM6	CM6	CSM6	AM6
7	90%vol ACTN, 10%vol DIW	DIW	QM7	–	CSM7	–
8	ACN	DIW	QM8	–	–	–

3.2.2 PLA samples preparation

PLA granules were dried at 80 °C overnight. Thereafter, they were introduced between metallic plates and polytetrafluoroethylene (PTFE) sheets in a heating press (model 3912, Carver Inc., US) set at 180 °C for 4 min. The pressure was gradually increased to 1 MPa, and held for 2 min. After this cycle, the top metallic plate and PTFE sheets were removed and replaced by a 6 mm thick glass slide, which was gently pressed on the molten polymer to evacuate

trapped air bubbles. Resulting samples were 3mm thick and had dimensions of 30x7 mm. Four surface states were produced :

- 1 - Quenched mirror (QM) : Samples were quenched with room temperature water immediately after the press cycle ;
- 2 - Crystalline mirror (CM) samples : Samples were returned to the press with the glass slide for a 45 s heating step without applied pressure, and subsequently cooled with an air stream ;
- 3 - Sanded crystalline mirror (CSM) : Samples were produced by homogeneously sanding the CM surfaces with 240-grit sandpaper with a pressure of 2.3 kPa applied using a standard weight ;
- 4 - Annealed mirror (AM) : QM samples annealed in a vacuum oven at 125 °C for 1 h to promote crystallization.

3.2.3 Solvent-induced treatment (DDD)

S-I texturation (i.e. DDD) was achieved by dipping the samples in 10 mL of the chosen solvent (ACTN, EtOAc or ACN) at room temperature. After 10 min in the solvent bath, the samples were carefully transferred to an 80 mL coagulant bath (DIW or MeOH) for 10 min. Samples were subsequently dried under vacuum at room temperature for 48 h before characterization. Solvent-coagulant couples are summarized in Table 3.2. Three samples were produced for each treatment condition.

3.2.4 Characterization

PLA crystallinity was studied with X-ray diffraction (XRD) at room temperature on an X'PERT apparatus (Philipps, Netherlands) with a Cu anode ($\lambda=0.15406$ nm, 50 kV, 40 mA, 1 s/step, 0.02° step size). Scanning electron microscopy (SEM) imaging was conducted

Table 3.2 Solvent acronyms used in the DDD treatment.

Solvent	Acronym
Acetone	ACTN
Ethyl acetate	EtOAc
Deionised water	DIW
Methanol	MeOH
Aectonitrile	ACN

after sputter-coating with a thin gold layer (model SC502, Fisons Instruments, UK, 30 s, 40mm sample-target distance, 16 W), on a JSM7600 F microscope (2 kV acceleration voltage, 15mm working distance, 5–20 nA current, JEOL, Japan). DIW contact angle measurements were taken with an OCA-20 tensiometer (Dataphysics, Germany). Advancing contact angles (ACA) were measured by growing a 10 μL DIW droplet at a rate of $0.1 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$, while receding contact angles (RCA) were recording with the drop receding at the same fluid flow. Values were extracted manually with the SCA20 software. Sliding angles were measured through deposition of a 7 μL DIW droplet on a horizontal surface, gradually tilted until the drop fell. Results reported are the average of two distinct measurements on each sample, with three samples per treatment. As some pinning and depinning of receding drops were observed, each measurement was captured on video and the CA measured three times per drop. To evaluate if the Cassie to Wenzel transition occurs on the textured surfaces, samples were introduced under a static water column (up to 1.5 m). Samples were inspected visually to conclude if the surface is wet (transition to Wenzel regime has occurred) or remains dry (Cassie regime), as per the method presented by Ahmmed and Kietzig [204]. Solvent adsorption (and desorption over time) was assessed by weighing samples on a microbalance (MS204S, Mettler Toledo, USA), using the following formula to calculate the weight evolution percentage :

$$m_{perc} = \frac{m_i - m_0}{m_0} * 100 \quad (3.1)$$

with m_{perc} the mass percentage, m_i the sample mass at time i and m_0 the sample mass before treatment (Table 3.1).

3.3 Results and discussion

3.3.1 Polymer and solvents systems

3.1. Polymer and solvents systems

Ubiquitous solvents have been chosen for the present study, aimed at introducing an especially simple hydrophobic treatment method. ACTN and EtOAc were chosen for their ability to swell PLA [205], as well as their relatively low toxicity as compared to solvents commonly employed for PLA dissolution (e.g. tetrahydrofuran and N-methyl pyrrolidone). DIW and MeOH are non-solvents for PLA and were retained for the same practical reasons as ACTN and EtOAc (availability and relatively low toxicity compared to others). Whereas ACTN is miscible in water, EtOAc is only miscible in water at low concentrations.

With its low crystallization kinetics and high equilibrium crystalline percentage, PLA can be

severely weakened by aging, even at room temperature, which explains why crystallization phenomena have been the focus of intense study [36]. Fig. 3.2 shows XRD scans of representative samples, before and after S-I treatment. Untreated QM samples (QM0) are amorphous, but untreated CM samples (CM0) have a diffraction peak at 16.7° , assigned to (200)/(110) crystal planes of PLA's phase [206]. Hence, partial crystallinity has been obtained on CM samples with the applied heat treatment. S-I treatment with ACTN/DIW (QM2, CM2) leads to diffraction peaks at 14.9° , 16.8° , 19.1° and 22.3° , characteristic of this phase [206], on both sample types. S-I crystallization has effectively occurred, concurrent with reports in the literature [171]. Additional XRD scans of AM and CSM samples are available in Fig. C.1.

3.3.2 S-I treatments of amorphous samples (QM)

S-I treatments on PLA solid samples lead to swelling of the polymer chains, phenomena starting at the interface of the solid samples by plasticization. A reorganization in crystalline structures is initiated in the solvent bath [197]. The initially transparent PLA sample becomes opaque, while the surface integrity is maintained (no visually observable defects). S-I treatment of QM surfaces altered the original flat and homogeneous structure (QM0) to a complex microstructure (Fig. 3.3, with included CA measurements). Four types of microstructures were found in those samples, namely :

- (i) scaffold microstructuration without subscale structures (called smooth scaffold) ;
- (ii) developed scaffold with hierarchical morphology (called pinned scaffold) ;
- (iii) less developed scaffold with hierarchical morphology (called low pinned scaffold) ;
- and
- (iv) two levels microstructuration (called multilevel structure).

The smooth scaffold is observed when no coagulant solution is used, such that the solvent is evaporating in air (QM1 in Fig. 3.3, similar to QM4 in Fig. C.2), creating a porous structure whose extremities are smooth with relatively low curvatures. Such structures exhibit a quasi-superhydrophobic behavior with very high contact angle hysteresis (CAH), the difference between ACA and RCA (for QM1, $ACA=156 \pm 1^\circ$, $RCA=2 \pm 1^\circ$, $CAH=154^\circ$). This is similar to the petal effect, where water deposits hydrophobically, but sticks to the surface. On the other hand, the use of a liquid coagulant (QM2, QM5, QM6 on Fig. 3.3, QM3 on Fig. C.2) allows for the growth of a scaffold decorated with very detailed, highly curved pins throughout the structure : a pinned scaffold. Such morphology presents a hierarchical topography, approaching the lotus leaf effect by trapping air pockets within the pins, and inducing a very tortuous and unstable triple line unfavorable to water penetration [207]. QM2 and QM3 had similar ACA ($161 \pm 2^\circ$ and $161 \pm 1^\circ$ respectively) and RCA ($123 \pm 8^\circ$ and

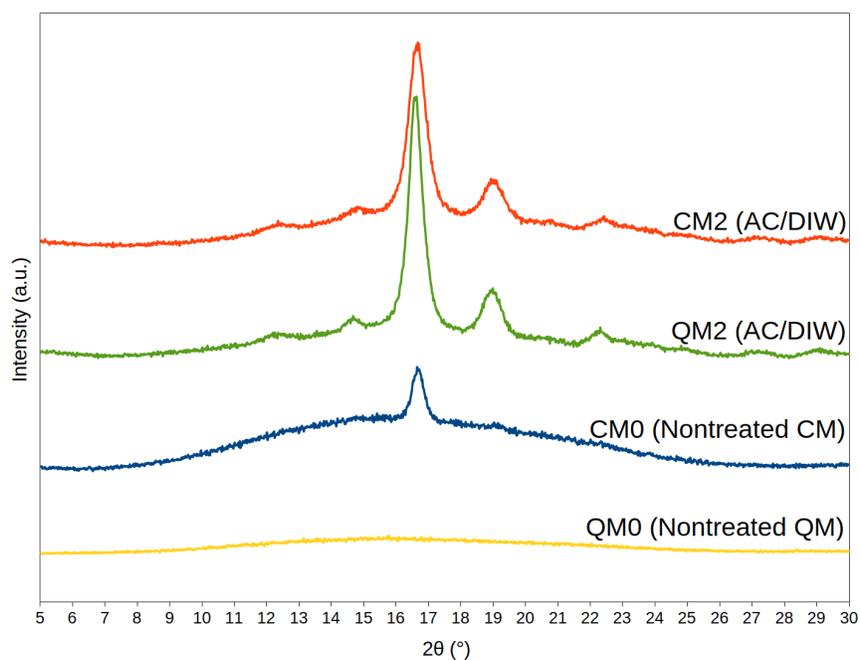


Figure 3.2 XRD scans of representative samples.

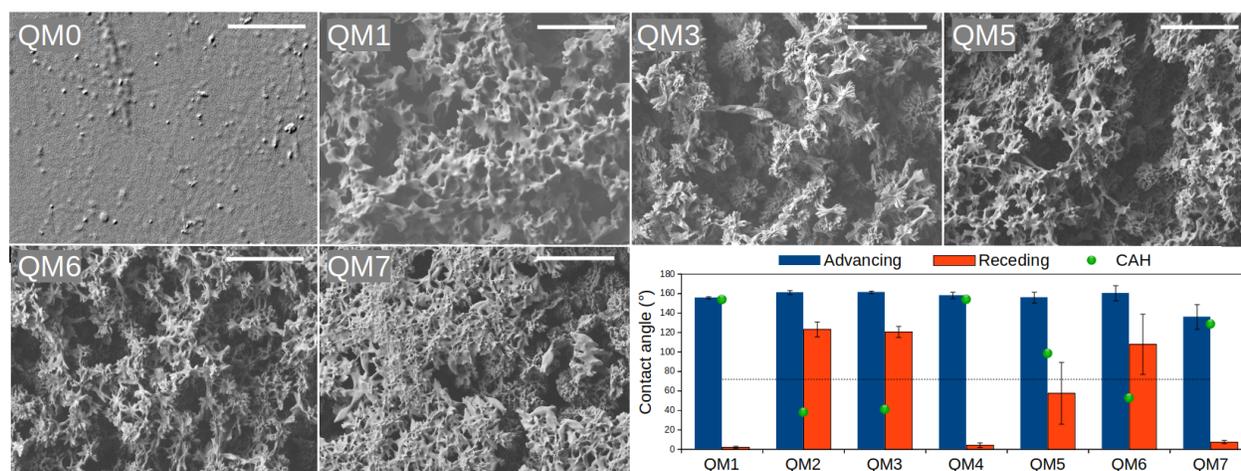


Figure 3.3 SEM imaging of pertinent structures of QM samples (scale bar =10 μm) and dynamic contact angle measurement of quenched mirror (QM) samples, following treatments as per Table 3.2. The dark dashed line represents the native static contact angle of PLA (72°).

$121 \pm 6^\circ$ respectively) values, yielding CAH of about 40° . Given this relatively low CAH, sliding angle measurements were performed on these samples, and measured at 35° for QM2 and QM3, concurrent with reports on solution-fed PLA hydrophobic treatment [175].

The differences measured between the RCA of QM2 and QM3 are small ($\sim 3^\circ$), while being important for QM5 and QM6 ($\sim 46^\circ$). The latter is linked with the very high standard deviation obtained for samples produced using EtOAc as a solvent. Indeed, EtOAc presents a higher cinematic viscosity ν and density ρ as compared to ACTN ($\nu_{EtOAc} = 0.43 \text{ cP} > \nu_{ACTN} = 0.32 \text{ cP}$; $\rho_{EtOAc} = 0.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^3 > \rho_{ACTN} = 0.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ [208]). Those properties lead to an EtOAc dynamic viscosity μ_{EtOAc} ($\mu = \rho \cdot \nu$) 35% higher than for acetone μ_{ACTN} . The shear stress τ (proportional to μ) imposed on the soft, swelled structures, was higher for EtOAc-swelled samples than for ACTN-swelled samples. Hence, during handling the solvated samples, EtOAc was more prone to damage the structure induced by polymer swelling. This effect was observed by SEM (Fig. C.3) showing damaged zones when EtOAc is used.

QM5's lower RCA compared to QM6 (58° and 108° respectively) may be due to the low miscibility of EtOAc with QM5's DIW coagulant, compared to QM6's MeOH coagulant. As the solvent has low affinity with the coagulant, its diffusion in the coagulant bath is delayed, and less detailed structures are formed [189]. ACTN and EtOAc yielded different topologies when coagulation was used. ACTN induces a highly detailed structure (pinned scaffold), while EtOAc yields less pronounced hierarchical structure (low pinned scaffold), still presenting low curvature extremities (compared to QM2 and QM3 pins, see Fig. 3.3). This is also in accordance with the lower PLA swelling ratio of EtOAc (10% less, compared to ACTN) [205]. The polymer chains were therefore less swollen in the solvent with EtOAc before coagulation. A multilevel structure was generated from an ACTN solvent bath comprising 10%vol DIW, a coagulant for PLA (QM7, Fig. 3.3). The outer surface, in direct contact with the solvent and coagulant bath, presents a closely packed set of coagulated polymer structures, with visible but relatively flat pins compared to the structures of QM2 (pure ACTN solvent). Through cracks in this primary level, we can observe structures as finely formed as those in QM2 or QM3 but arranged in spherical aggregates (additional images in Fig. C.4). Despite these striking morphological features, QM7 samples show relatively poor hydrophobic properties ($ACA = 136 \pm 13^\circ$, $RCA = 8 \pm 2^\circ$, $CAH = 129^\circ$), due to the less pronounced surface structures. Such conformation is in agreement with previous work using solvent-coagulant mixtures [197] for PLA swelling, with the difference that a 10%vol coagulant swelling bath (90%vol acetone/10%vol ethanol) had a much smaller effect on the produced morphology than in the present work. This divergence most probably arise from the volume of the swelling bath used (not specified in the mentioned study [197]).

3.3.3 Mechanism

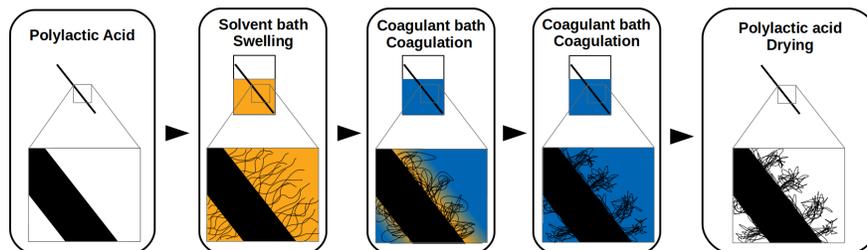


Figure 3.4 Schematic illustration of the swelling-coagulation mechanism involved in the DDD method.

NIP separation is a widely used solution-fed method for producing membranes [153]. By adding a miscible coagulant to a polymer solution, the Gibbs free energy of the solution is increased, leading to phase separation until equilibrium is reached between the polymer-solvent and the solvent-coagulant phases [189]. In the present study, a ternary system (polymer-solvent-coagulant) was created from a solid sample when the swelled polymer was introduced in the coagulant bath, as depicted in Fig. 3.4. Due to phase separation, solid PLA structures on the surface of the samples formed. In the case of QM7, the solvent bath included a coagulant, phase separation thus already happened prior to coagulation. The two levels can be interpreted as a phase separation of the initial solvent-coagulant bath through the cross-section of the surface because ACTN molecules only are prone to penetrate and swell the solid PLA. Therefore, two phases formed : (i) swelled PLA chains in ACTN and (ii) an ACTN-DIW mixture kept out of the swelled polymer perimeter. The outer surface is in direct contact with a water-rich solution, preventing mobile macromolecules from swelling and expanding outwards, such that the resulting conformation of the outer level is denser and planar-like (see Fig. 3.3). The inner surface presents detailed structures as ACTN molecules swell the polymer (similar to QM2 structures). Additionally, magnification of the QM7 surface (Fig. C.4) shows the orientation of the cracks, probably driven by preferential organization of the polymer chains in the solvent-rich and solvent-poor phases of the swelling bath. While kinetic effects have not been thoroughly studied as part of this work, we did investigate the general effect of swelling time. Samples from the QM series (amorphous PLA) were dipped in acetone for either 2, 10 or 180 min, followed by coagulation in water for 10 min. SEM micrographs (Fig. C.5) highlight two key aspects :

- At low swelling time (2 min), the sample presents a flat topography and relatively large holes dispersed on the surface. Red circles identify the beginning of fine structure formation below the still largely flat PLA layer. Low solvent immersion times induce incomplete PLA chain swelling, with some dissolution observed as perforations, but

without the topography to yield hydrophobic properties;

- Swelling for 3 h leads to surface structures very similar to those observed for 10 min solvent immersion.

Given that surface structures did not significantly evolve beyond 10 min of swelling, this solvent immersion time was retained to synthesize hydrophobic PLA surfaces for the remainder of the study. Coagulation time did not appear to influence surface structure formation, at least for the times explored. Indeed, QM samples coagulated for 30 s yielded the same wetting properties as samples coagulated for 10 min. However, solvent release into the coagulant bath is a relatively slow process that can be observed visually. Because no solvent flow out of the sample into the coagulation bath was observed after 10 min, this immersion time was retained as a trade-off between treatment time and residual solvent content.

The approximate depth of treatment, ranges from approximately 40 to 90 μm (Fig. C.6), though this element is not thoroughly controlled at present and is the focus of on-going work. It is however corroborated by previous work by Naga et al. [171].

A thermodynamic approach called Hansen solubility parameters (HSP) provides a practical tool for evaluating the affinity of chemical species, and by extension the ability of a solvent to dissolve a polymer. HSP ranks solvents for a given solute based on the relative energy difference (RED), ranging from 0 for very good solvents to 1 for poor solvents, based on energy parameters accounting for the various forces at play (dispersion forces/ δD , dipolar intermolecular forces/ δP , hydrogen bonds/ δH)(Table 3.3). ACTN ($\text{RED}_{\text{ACTN}}=0.59$) and EtOAc ($\text{RED}_{\text{EtOAc}}=0.70$) are considered relatively poor solvents as compared to N-methyl pyrrolidone ($\text{RED}_{\text{NMP}}=0.27$), but relatively close to tetrahydrofuran ($\text{RED}_{\text{THF}}=0.54$) in the HSP space [209]. While HSP theory can serve as an initial guide for solvent and non-solvent

Table 3.3 Hansen solubility parameters of PLA and the various compounds employed [209]. PLA is the reference for calculation of the RED and solvent behaviour considerations.

Solvent behaviour according to HSP	Compounds	δ_{D} ($\text{MPa}^{0.5}$)	δ_{P} ($\text{MPa}^{0.5}$)	δ_{H} ($\text{MPa}^{0.5}$)	RED (-)
–	Polylactic acid/PLA	18,6	9,9	6,0	–
Very common solvents	N-methyl pyrrolidone /NMP	18	12,3	7,2	0,27
	Tetrahydrofuran/THF	16,8	5,7	8,0	0,54
Intermediate solvents	Acetone/ACTN	15,5	10,4	7,0	0,59
	Ethyl acetate/EtOAc	15,8	5,3	7,2	0,69
Poor solvent	Acetonitrile/ACN	15,3	18	6,1	0,98
Coagulants (Nonsolvents)	Methanol/MeOH	15,1	12,3	22,3	1,67
	Water/DIW	15,5	16	42,4	3,50

selection, it has been recently criticized as a tool for evaluating the S-I swelling behaviour of polymers [205], due to the change in interaction parameters as a function of the polymer concentration, and the absence of consideration of physical chemistry involved during poly-

mer swelling in conventional HSP theory. To study the influence of the HSP values for the solvents used on resulting structures, acetonitrile (ACN) was used as an alternate swelling bath. With a RED value of 0.98 [209], ACN is considered as a poor solvent for PLA according to HSP theory. Indeed, its RED approaches 1, the limit above which a given solvent is considered as nonsolvent for a studied polymer. However, the structure formed upon swelling and coagulation was surprisingly finely formed and leaf-like (Fig. C.7), confirming that HSP values should not be taken as the sole reference when dealing with S-I polymer swelling. However, samples swelled with ACN showed delamination and uneven surface. The same deterioration of macroscopic surface homogeneity was observed with chloroform, benzene and dichloromethane, while those solvents did not grow hierarchical structures of PLA, see Fig. C.8.

Crystallinity of PLA has been studied within the scope of the DDD method as a major parameter. Annealed samples (AM), where thermal-induced crystallization has fully occurred [206], did not produce protuberant structure on the surface after S-I treatment (see Fig. C.9). Instead, small holes loosely spread on the surface were present on AM samples, not visible on DDD-treated amorphous PLA (QM).

3.3.4 S-I treatments of partially crystalline samples (CM and CSM)

Additional surface states were explored to illustrate the versatility of the proposed method on PLA solid samples. CM samples show a partial crystallinity, (CM0, Fig. 3.2). As seen in Fig. 3.5, the polymer chains did not swell in ACTN swelling bath (similar for EtOAc, see Fig. C.10) when PLA crystals are present (CM samples), due to the higher barrier properties of PLA crystals as compared to its amorphous phase [36]. However, spots of cracked surface were created, in which sponge-like structures were visible, indicating that the swelling solvent was able to grow polymer structures in localized zones at the surface or below it. This behavior is most probably attributable to the crystalline state varying throughout the samples, with lower crystalline zones able to be swelled by the solvent. Similar to treated AM samples, small holes are visible on the zones not affected by polymer swelling. The inhomogeneous surface resulting from the treatment of CM sample did not improve the wetting properties of PLA to any significant extent, and it was necessary to modify the process to yield changes in PLA hydrophobicity. Sanding the crystalline surface improved solvent access to the low crystallinity zones, as well as forming macrostructures susceptible of improving the hydrophobicity of polymeric surfaces [156,210] (Figs. 3.6 and C.11).

Along with swollen polymer on the sandpaper-imparted scratches, ACTN yielded pronounced cell structures tens of microns length and smaller spheres, about 1 μm in diameter, both with or without coagulant (see Fig. C.12 for more SEM imaging of CSM1, CSM2 and CSM3).

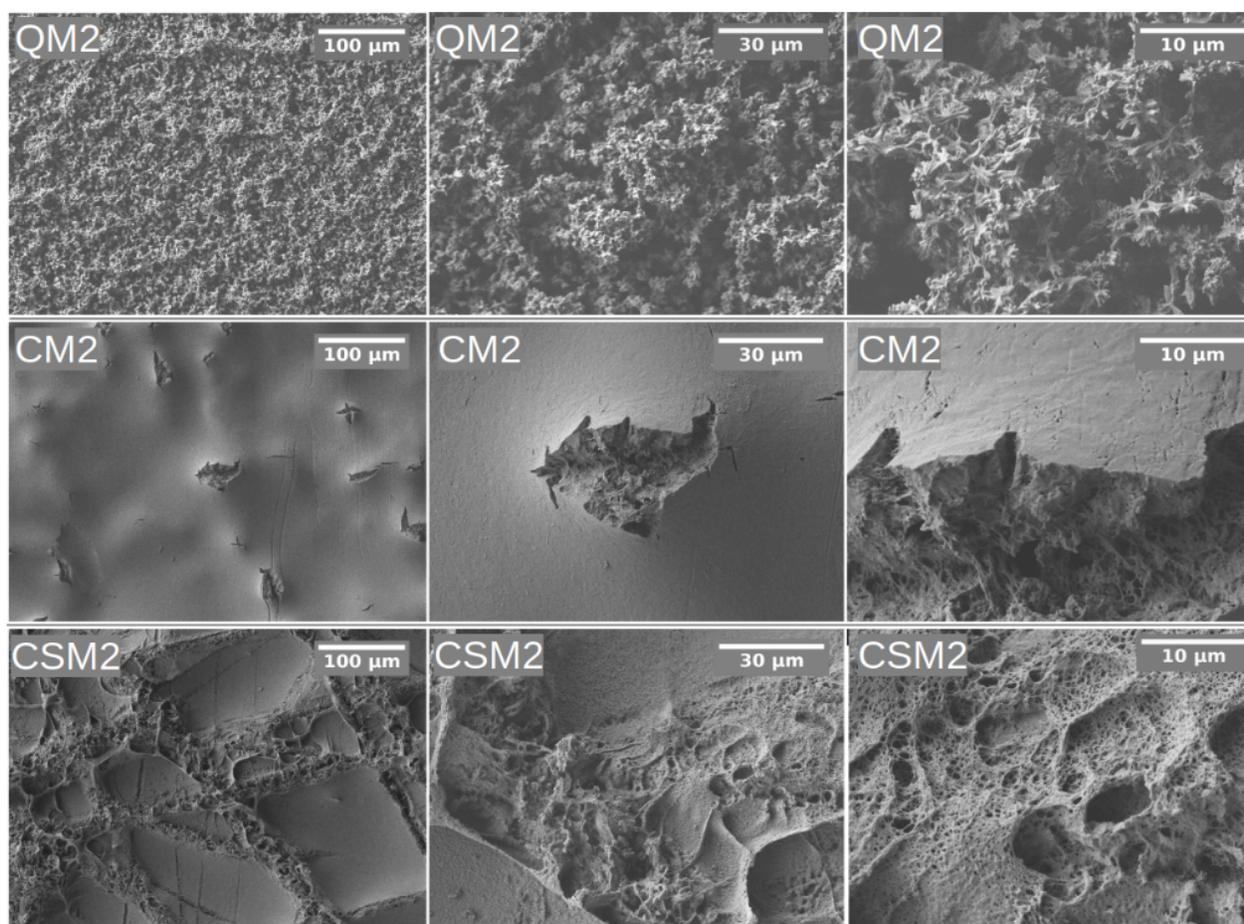


Figure 3.5 SEM imaging with increasing magnification of acetone swelled, water coagulated PLA samples with different initial surface state.

However, without coagulant, the surface of the structures only had minor texturation, which explains the low RCA of CSM1 ($\text{RCA}=8 \pm 3^\circ$, $\text{ACA}=124 \pm 12^\circ$) and CSM4 ($\text{RCA}=8 \pm 2^\circ$, $\text{ACA}=112 \pm 12^\circ$). With a coagulant, ACTN yields finely dispersed holes visible on the surface of the structures (CSM2 and CSM3), particularly in proximity to the sandpaper scratches and gradually spacing out on the untouched part of the polymer (between sanding scratches). This configuration was found to be the one presenting the lowest CAH (30°), with a sliding angle measured at 22° for both CSM2 and CSM3 samples. With EtOAc, cell-like structures are less developed (see Fig. C.13), with alternating holes and protruding structures appearing with coagulant use. Such topology yields relatively high hydrophobic properties, superior for miscible solvent-coagulant systems compared to immiscible one. Again, one can find a relatively high standard deviation within the RCA results of EtOAc-swelled samples. The latter is due to the higher shear stresses on the soft structures induced by this solvent compared to ACTN, prone to damages. Also, manual sanding yields inhomogeneous scratches on the surface, prone to inducing variable structures.

Swelling in a mixed ACTN-10%vol DIW yields CSM7 structures, visible in Fig. 3.5. Here, no cell-like shapes are visible, linked to the expected low swelling effect of the mixed solution compared to pure ACTN. However, one can note surface porosities, similarly to CSM2 and CSM3 samples (Fig. 3.6 and C.11). The low prevalence of microscopic structures induces petal-like hydrophobic behavior ($\text{CAH}=137^\circ$), along with a very high standard deviation for receding angles, most probably coming from different produced structures depending on the scratches density.

3.3.5 Wetting phenomena

To study the robustness of the hydrophobic treatments under static conditions [204], samples were submerged under a 15 kPa water column (height=1.5 m) and visually inspected to verify if the surface remained dry. QM and CSM samples submitted to treatments involving either no coagulant (air) or a non-miscible coagulant (EtOAc and DIW) yielded wet samples after simple immersion (as expected from the low RCA). On the other hand, samples employing a miscible coagulant (ACTN and both coagulant, EtOAc and MeOH) showed stable Cassie hydrophobic behaviour even under 15 kPa. ACTN-coagulant treated samples (QM2, QM3, CSM2 and CSM3) were dry after full immersion. In other words, no Cassie-Wenzel transition was observed. EtOAc-coagulant treated samples showed inhomogeneous wetting, with zones wet after only dipping the samples in water (low static pressure), due to the damaged zone (as seen by SEM observations). At 15 kPa water pressure, QM6 and CSM6 were wet, emphasizing the low wetting robustness of hydrophobic coating yielded with those treatments. Indeed, the structure of QM6 and CSM6 samples were found to be less finely formed than with ACTN-

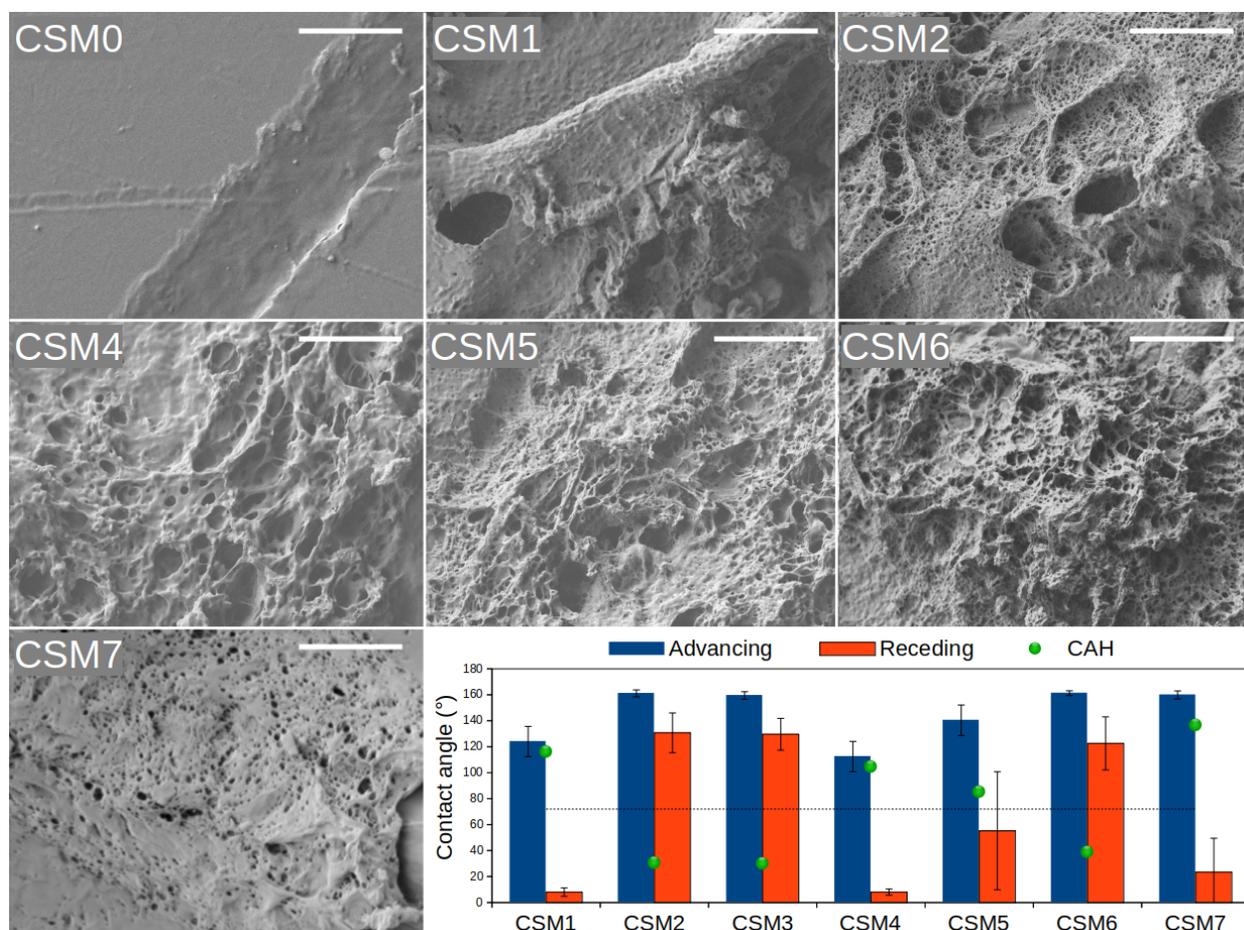


Figure 3.6 SEM imaging of pertinent structures of CSM samples (scale bar=10 μm) and dynamic contact angle measurement of sanded crystalline mirrors (CSM) samples, following treatments as per Table 3.2. The dark dashed line represents the native static contact angle of PLA (72°).

treated samples, lacking the hierarchy needed for robust hydrophobic surfaces [151]. Also, CSM sample wetting was influenced by the density of the sandpaper-imparted scratches, as the PLA between those were not be affected by the solvent treatment at a large extend.

Such very simple hydrophobic surface treatment could be implemented as an economical approach for the production of no-mass loss micro-droplet transport, which uses materials with different water adhesion properties to drive liquid drops, useful for example in cell culture [175, 211]. To illustrate the versatility of the proposed approach, a $5 \mu\text{L}$ water drop was deposited on a QM2 sample. Then a QM1 surface was approached until touching the droplet, and finally the QM1 surface was pulled back to test if the water drop would adhere preferentially to QM1. Fig. 3.7A shows that the drop is efficiently removed from the bottom

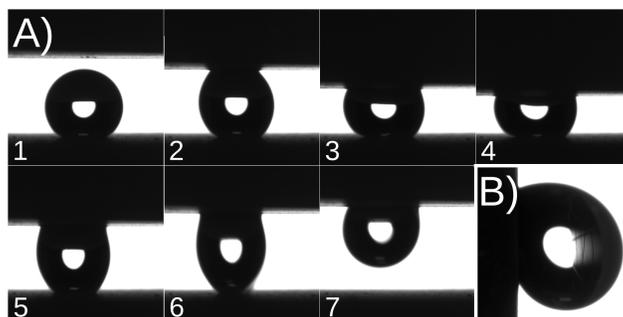


Figure 3.7 A) Image sequence showing a no-loss mass transport of a 5 μL water drop from QM2 to QM1 surfaces ; B) A 7 μL water drop on a 90° inclined QM1 sample, illustrating the petal effect.

plate without water loss and sticks to the upper plate (QM1). Additionally, Fig. 3.7B shows water drop remains adhered onto the QM1 surface inclined despite being inclined 90°. Solvent loss over time, discussed in the next paragraph, did not modify the hydrophobic properties of DDD-treated PLA, which were stable over the period of the study (more than four weeks).

3.3.6 Solvent loss over time

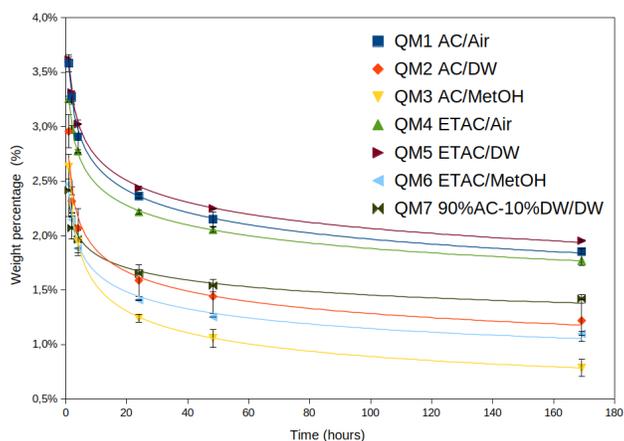


Figure 3.8 Mass percentage evolution of QM samples, attributed to solvent evaporation in vacuum.

Solvent loss through evaporation has been measured by mass loss as a function of time after S-I treatments (samples stored in air at room temperature). As seen in Fig. 3.8, a significant drop in mass was observed through evaporation of solvents from QM samples (see Fig. C.14 for CSM mass evolution diagram). The measurements are displayed along with corresponding

trend curves (power laws, $R^2 \geq 0.97$). Two groups can be highlighted according to their mass evolution. First, PLA with relatively higher solvent content ($\geq 2\%$ wt after 48 h) was produced without coagulant or with a non-miscible coagulant (QM1, QM4 and QM5). Therefore, the solvent present in the swelled macromolecules did not evacuate properly in the coagulant, because of the lack of liquid-liquid diffusion (QM1 and QM4), and the lack of affinity between solvent and coagulant (QM5). Hence, the solvent is trapped in the polymer. Samples produced with a miscible coagulant showed relatively low solvent content ($\leq 1.5\%$ wt after 48 h for QM2, QM3, QM6 and QM7, Fig. 3.8). Thus, it was demonstrated that coagulant miscibility played a determinant role regarding solvent leakage from the swelled polymer. It should be noted that measurements on samples QM2, QM3, QM6 and QM7 showed great discrepancies. This is probably due to the different solvent and non-solvent systems, with MeOH producing samples with the lowest solvent percentage after 1 week (QM3 and QM6). That effect might arise from the higher affinity of MeOH with PLA ($RED_{MeOH} = 1.57$) as compared to DIW ($RED_{DIW} = 3.50$), inducing either a faster diffusion of MeOH molecules through the polymer bulk (if molecules of coagulant are trapped in PLA), or inducing nanostructures as holes increasing the available surface for evaporation. As reported, affinity between solvent, coagulant and polymer is a critical factor in S-I treatments [189]. Therefore, even if no difference was observed in terms of surface structure or wetting properties, secondary effects could have arisen from the use of different coagulant, leading to the results observed for mass percentage evolution over time.

Residual solvent content must be taken into account when designing devices for sensitive applications, such as biomedical surfaces. With an initial solvent mass uptake of 2.5% and a residual mass percentage of 1% after 1 week in vacuum (close from the QM2 ACTN/DIW samples behavior), calculations provide an approximation of 6 mg/cm² of solvent released through vacuum treatment over one week, for 3mm thick PLA samples. It has been observed by Naga and al. [171] that acetone at 1.15%wt content in PLA decreased its Young's modulus and yield stress by 30%, as well as increased its elongation at break from 9.8% to 12.4%. Hence PLA's brittleness, one of the major limitation of this polymer [42], could potentially be reduced through solvent exposure.

3.4 Conclusion

PLA surfaces have been successfully modified to improve their hydrophobic properties by the Dip-Dip-Dry method, applied on substrates with different initial crystalline states. From the two solvents chosen as likely to generate interesting topologies, acetone seemed the most appropriate as it combines a large swelling ratio, low density and low viscosity. Ethyl acetate

was more susceptible to damage the structure formed by swelled polymer chains. For hydrophobic treatments, two main topologies of interest were observed : one presenting a petal effect when no liquid coagulant was used, the other approaching the lotus effect when a coagulant was used. Liquid coagulation is thought to permit the polymer chains to arrange and crystallize in an extended structure due to coagulant physical support, while if no coagulant is used, the chains retract on themselves to yield a smooth scaffold. Quasi lotus leaf effects were obtained when treatments induced a hierarchical structure (pins on a porous scaffold), while petal effects were obtained for treatments yielding a porous scaffold and smooth surface. Also, PLA crystallinity is found to play a very important role in solvent induced treatments, even when crystallization had not fully occurred. Indeed surfaces presenting partial crystallinity were not able to produce a hydrophobic PLA surface by structure growth, unless they were mechanically damaged beforehand with sand paper (in which case surfaces with a contact angle hysteresis as low as 30° were produced). These experiments confirm the importance of hierarchical topology to yield superhydrophobic surfaces, while demonstrating an extremely simple method for hydrophobic surface modification of solid PLA, with clear implementation guidelines with respect to solvent, coagulant and initial crystalline state selection.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation (MAPAQ) [Innov'action grant IA117739]; the Research Center for High Performance Polymer and Composite Systems (CREPEC); Dubois Agrinovation; Les Producteurs de Pommes du Québec; and l'Association des producteurs de fraises et framboises du Québec. The authors also wish to acknowledge support and expertise of the Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM)² at Polytechnique Montréal, and the McGill Materials Characterization (MMC) laboratory.

Appendix C. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at

doi :<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123591>.

CHAPITRE 4 ARTICLE 2 : SURFACE MODIFICATION OF PLA NETS INTENDED FOR AGRICULTURAL APPLICATIONS

**Simon Knoch, Francine Pelletier, Mikaël Larose, Gérald Chouinard,
Marie-Josée Dumont, Jason R. Tavares**

Le présent article a été soumis le 29 novembre 2019 dans le journal *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*.

Les expérimentations ainsi que la rédaction ont été entrepris par l'auteur principal. Le suivi du travail ainsi que les révisions du document ont été répartis entre les co-auteurs.

Abstract

Exclusion nets create a physical barrier between pests and crops, serving as a practical tool to reduce pesticide use in a wide variety of crops, and their negative impacts on the environment. The efficiency of this method has been recently assessed, however protection from pests is not complete, as microorganisms such as fungi are not hindered by netting. In order to avoid favorable conditions for those to develop (e.g. wet leaf surfaces), the present study discusses two methods of hydrophobic surface treatment, each applied to two PLA substrates that can be used as hydrophobic exclusion nets to reduce water ingress on protected fruit trees. A commercial exclusion net as well as a fused deposition modelled (or 3D printed) mesh were treated by a solvent-free and a solvent-induced modification. Photo-initiated chemical vapor deposition (PICVD) allowed organic thin film growth on the substrate at near-ambient conditions. Dip-dip-dry (DDD) used solvent-induced topology modification to yield hydrophobic PLA samples, showing various microstructures (crazes or hierarchical topology) depending on the substrate properties. Both substrates were efficiently rendered hydrophobic after surface treatments, with water contact angles climbing from 73° to 101° (PICVD) or 143° (DDD) for printed PLA samples, and to 131° (PICVD) or 135° (DDD) for commercial exclusion nets. The hierarchical features present on DDD-treated printed PLA substrates showed potential for molecular binding, paving the way for a method to increase the phytosanitary effect of agricultural textiles by active ingredient surface incorporation (limonene is used here as a test case). Surface properties were characterized with SEM imaging, contact angle measurement, tensile tests and drop penetration assessments (rain simulation).

4.1 Introduction

After decades of agriculture intensification to increase crop yields, global food security is facing tremendous threats. Soil degradation, water and land pollution, as well as the upcoming upheaval caused by climate change are major challenges to feed a growing human population [3, 4]. Beyond these challenges, protection from crop pests, made more difficult by their spread from globalisation and climate change, is now a priority for the United Nations Food and Agriculture Organization [7]. For example, a recent global assessment demonstrated that rice, ranked first in human caloric intake (2013), has seen worldwide crop losses of 30% in the past years due to pests and pathogens attacks [3]. Since the Green Revolution, pest management has mostly relied on the use of synthetic pesticides. Despite a considerable reduction of the application rate and of the toxicity of agricultural chemicals, global consumption of active ingredients has almost doubled compared to 1980 values (up to 2.8 million tons) [6]. Pesticides affecting only targeted species are the exception, and the overuse of non-specific chemicals has contributed to numerous problems including the reduction of biodiversity and the disruption of natural and agricultural ecosystems [3].

Hence, this has led to the development of Integrated Pest Management (IPM), a set of principles to allow for economically and ecologically sustainable agriculture, providing guidelines to fight and monitor pest populations [212]. A major focus of IPM is to privilege non-chemical methods, if they provide sufficient efficiency [16]. In that regard, exclusion nets have demonstrated their viability to protect a large number of crops in several regions of the world without loss in quantity or quality of harvests [5, 8, 14, 213]. By draping a crop with an exclusion net, the induced physical barrier impedes incoming pests, therefore drastically reducing related damages. However, most plant pathogens are microorganisms - not hindered by nets - which can induce high yield losses. This is the case, for example, of *Venturia inaequalis*, a fungus responsible for apple scab that requires the use of multiple fungicide sprays annually in most regions where apples are grown worldwide. Therefore, synthetic chemicals such as fungicide are still needed to maintain quality harvests under most netted environments [14].

Nowadays, the vast majority of exclusion nets is manufactured with fossil fuel-based polymers, with a predominance of high-density polyethylene (HDPE) [18]. The use of renewable resource-based polymers to fabricate exclusion nets has recently been put forth in order to reduce their ecological impact and related fossil fuel consumption [5]. Of the bio-sourced polymers, polylactic acid (PLA) is a key candidate, and has already served as the base material for a European project, leading to the commercialisation of a PLA exclusion net [23, 138]. An advantage of this material is its biodegradability, potentially addressing the growing issue of

plastic waste contamination in the environment. Agricultural textiles are moreover seen as products where biodegradation could be a beneficial end-of-life alternative [17,129].

PLA is a thermoplastic polyester derived mainly from fermentation of vegetable hexoses. This biobased polymer has been extensively studied in the past decades due to its biodegradability, biocompatibility and physical properties approaching traditionally used polymers such as HDPE [39]. However, modifications are needed, mainly to reduce its brittleness [35]. Its use for additive manufacturing (i.e. 3D printing), namely via the versatile fused deposition modelling (FDM) approach, has brought up a wide range of applications [183,214], including as a tool for evaluating exclusion efficiency of different mesh shapes [Unpublished results].

Here, surface treatments to increase the hydrophobic property of PLA have been applied on different substrate variants intended for agricultural applications. Indeed, by reducing the humidity level within the crop environment, the development of fungal diseases can be decreased, further suppressing or reducing the need for fungicides. In that context, the reduction of water ingress through agricultural nets by modification of polymer surface properties towards hydrophobicity has been recently reported [15]. Wetting properties are assessed with the sessile drop method, in which a water drop is deposited on a surface and its shape is analyzed to extract water contact angles (WCA) [139]. For agricultural purposes, a stable and clean treatment should be used, in order to avoid any degradation of surface and mechanical properties over time, or chemicals leaching into the environment.

Two methods have been developed here to modify PLA surface properties towards hydrophobicity for exclusion netting applications. The first, photoinitiated chemical vapor deposition (PICVD) is an innovative, solvent-free method using inexpensive equipment and materials to grow thin film on substrates to alter their wetting properties [15,163,169]. The benefits of this method over other chemical vapor deposition (CVD) techniques (such as plasma enhanced CVD, thermally activated CVD) are its operation at near-atmospheric pressure and temperature using readily available precursors, namely syngas. This mixture of dihydrogen (H_2) and carbon monoxide (CO) is activated by ultraviolet light (UV) to grow an organic thin film covalently attached to the substrate.

The second method, dip-dip-dry (DDD), was recently developed to tune the surface properties of PLA [173]. Dipping the polymer in a solvent bath induces surface polymer chain swelling, and subsequent transfer to a coagulant bath collapses the swelled chains. Thus, hierarchical surface structures are created. This architecture yields a quasi-superhydrophobic surface by roughness formation [215], stable over more than a year and under relatively high water static pressure. Ubiquitous liquids such as acetone and water are used, and treatment times as low as 20 minutes can increase the WCA of PLA by $\sim 100\%$. The resulting wetting can be

tuned from slippery ('lotus effect' [151]) to adherent ('petal effect' [151]) behaviour depending on the chosen solvent system and the initial crystalline state of PLA. Roughness control by a similar process (using heated cyclohexane and heptane as solvents to swell surface polymer chains, but without liquid coagulation) yielded a superhydrophobic behaviour on polypropylene nonwoven textiles [159].

To improve the effectiveness of agricultural exclusion netting, bioactive chemicals can be added, for example by applying a resin-based coating containing pesticides. However, the relatively fast release and loss of efficiency upon washing are important drawbacks [216]. To overcome this issue, pesticides incorporated within the polymer have been developed in recent years [217–219], and can withstand longer field use without loss of their properties. However, these employ synthetic pesticides whose efficiency and time stability can be related to environmentally-deleterious effects. The use of pheromones [220], repellants or lower impact pesticides [221] are promising alternatives. Here, limonene has been chosen as a model molecule for its high availability and recognition as an environmentally benign pest control agent / repellent [93].

In the present work, hydrophobic treatments have been applied to two types of PLA nets : commercial exclusion net (Filbio[®]) as well as FDM printed meshes were used as substrates for PICVD and DDD treatments. Topological characterization by scanning electron microscopy (SEM) was used to link limonene adsorption behaviour to surface structuration. Hence, a novel approach for bioactive molecule adsorption within a hydrophobic surface structure created by DDD treatment was developed.

4.2 Experimental

4.2.1 Materials

Filbio[®] PLA net samples were obtained from MDB Texinov (France). Translucent PLA 3D850 filaments were purchased from Materio3D (Canada). Acetone and limonene (97%) were used as received from Fisher Scientific and Sigma Aldrich, respectively. Deionized water (DIW) was used directly from the university circuit (conductivity of $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Carbon monoxide (CO, >99,99%), hydrogen (H₂) and argon (Ar) tanks were purchased from Air Liquide. It is pertinent to note that iron pentacarbonyl (Fe(CO)₅) is present in the CO tank and is known to increase the deposition rate in PICVD [169, 170].

4.2.2 Methods

PLA mesh samples were produced by FDM with a Lulzbot Taz 6, Aleph Objects, Inc, USA. The nozzle temperature was set to 200 °C and the bed was at room temperature to reduce thermally induced PLA crystallization. Samples were tested as printed.

PICVD has been described in detail in previous works [15, 163, 169]. Briefly, substrates were inserted 80 cm from the inlet of a tubular quartz reactor (internal diameter : 25 mm) and purged with argon for 3 min. Then, syngas was introduced to the reactor (pressure of 10 kPa, H₂:CO ratio = 0.12, flow rate of 400 mL·min⁻¹) and illuminated with two UVC lamps (total irradiance at 253.7 nm of 5.5x10⁻³ W·cm⁻² at 10 cm) for 1 hour. The experiment was terminated by switching the UVC lamps off, and purging with Ar for 3 min.

Details on the DDD process can be found in a recently published work [173]. Briefly, samples were introduced in an acetone bath for 10 min, and subsequently dipped in a DIW bath for another 10 min. The sample was then transferred to a vacuum drier environment for 48 hours, to allow evaporation of the remaining solvents.

4.2.3 Characterization

DIW contact angles were recorded with an OCA-20 tensiometer (Dataphysics, Germany), and extracted with the SCA20 software. Three 5- μ L drops were deposited on each substrate, with at least three replicates per treatment. As some absorption of the droplet by the substrate over time was observed, the contact angle was measured 2 s after drop deposition.

SEM characterization was made on a JSM7600 F apparatus (2 kV acceleration voltage, 15 mm working distance, 5–20 nA current, JEOL, Japan). Polymeric substrates needed a thin gold layer, deposited by sputtering (model SC502, Fisons Instruments, UK, 30 s, 40 mm sample-target distance, 16 W). To study the retention behaviour difference of limonene as a function of surface morphology, samples were dipped in limonene for 1 min. These samples were kept open in a laboratory fume hood (room temperature, relative humidity ca. 42%) and their weights were measured over time with a microbalance (MS204S, Mettler Toledo, USA). Limonene mass percentage was calculated as per equation 4.1 :

$$m_{\%} = \frac{m_i - m_0}{m_0} * 100 \quad (4.1)$$

With $m_{\%}$ the mass percentage of limonene, m_i and m_0 the samples weight at times i and 0 respectively (before soaking in limonene, after at least 24h of conditioning in ambient environment).

For tensile testing, Filbio[®] exclusion nets were tested in the weft direction, and FDM printed meshes were tested at 45° respectively to the orthogonal mesh. Three replicates were tested for each treatment. The tensile test apparatus was a model 3365, Instron, USA. Gage length was set to 25 mm, with a test speed of 50 mm/min. Thermogravimetric analysis (TGA) was used to evaluate volatile solvent residual content in FDM samples after DDD treatment using a TGA Q500 model (TA Instruments, USA). A heating rate of 10 °C / min was used from 30 °C to 600 °C in a nitrogen atmosphere. Acetone mass content was calculated at 270 °C (before PLA thermal degradation) using equation 4.2 :

$$\text{Acetone wt}\% = \text{weight loss of FDM-DDD} - \text{weight loss of FDM-as} \quad (4.2)$$

Sample dimensions and identification are summarized in Table 4.1. Untreated and DDD-treated samples do not have the same dimensions, due to the effect of the DDD treatment on the mesh morphology, as discussed in the section 4.3.2. Water ingress through the different

Table 4.1 Net sample identification and dimensions. The number of nodes is explained in Figure D.1.

<u>Substrate</u>	<u>Surface treatment</u>	<u>Identification</u>	<u>Width</u>		<u>Thickness (mm)</u>	<u>Length (mm)</u>
			(mm)	(number of nodes)		
Filbio [®] PLA	<u>Untreated</u>	Fil-as	24.0	12	0.19	50.0
Filbio [®] PLA	DDD	<u>Fil-DDD</u>	19.0	12	0.23	50.0
Filbio [®] PLA	<u>PICVD</u>	<u>Fil-PICVD</u>	24.0	12	0.19	50.0
<u>FDM-Printed PLA</u>	<u>Untreated</u>	<u>FDM-as</u>	24.0	27	0.30	50.0
<u>FDM-Printed PLA</u>	DDD	<u>FDM-DDD</u>	22.8	27	0.43	46.7
<u>FDM-Printed PLA</u>	<u>PICVD</u>	<u>FDM-PICVD</u>	24.0	27	0.30	50.0

substrates was based on a previously described methodology [15]. A syringe pump feeds water through a fine needle at a rate of 1 mL·min⁻¹, allowing drops of 2.45 mm in diameter to fall on a 20x20 mm mesh placed 60 cm below the syringe nozzle. Water passing through the mesh inclined at 10° and at 60° was collected in a beaker, and the mass was measured after a testing period of 3 min. Triplicates were used to assess the reproducibility of the rain simulation results. Additional tests showing water drops falling from ~1cm on samples tilted at 60° were used to evaluate water behaviour at very low impact energy (videos provided as supplementary material (unpublished)).

4.3 Results and discussion

4.3.1 Treatment effects on surface characteristics

The surface treatments developed in the present work used different methods to induce hydrophobic properties. While DDD modified the surface morphology, PICVD mostly altered the surface chemical composition by thin film growth (Figure 4.1). Some nanosized (~ 40 nm) surface features could form on PICVD-treated samples [163], however these played a minor role in the wettability [222].

Fil-as samples were typically smooth, and presented a superhydrophilic WCA approaching 0° , the water drop being instantaneously absorbed in the net. Surface treatments modified commercial PLA nets from superhydrophilic to hydrophobic (up to 135° with DDD, 131° with PICVD). Fil-DDD samples presented surface microcracks, or crazes, in the longitudinal direction, without hierarchical structures seen in FDM-DDD samples (Figure 4.1). Indeed, PLA crystallinity limited the swelling of PLA chains, and hence the effect of DDD treatment on surface morphology [173]. Moreover, PLA crystallinity is a parameter to maximize during the processing of structural parts in order to avoid excessive secondary crystallization [23, 41]. The commonly used two-steps fibre fabrication, with a final drawing stage, improves the mechanical properties and increases the crystallinity of polymer fibres while driving an orientation of the crystals along the axis of the fibres [24]. Hence, Filbio[®] nets' relatively high crystallinity (see Figure D.2) was thought to lead to the surface microcracks observed on Fil-DDD samples, with a preferred orientation of the microcracks arising from the crystals orientation. However, the purity of Filbio[®] net material was unknown to the authors, and additives affecting the DDD treatment should be studied further. It should also be noted that the organic coating deposited by PICVD did not waterproof the net, despite the increased initial WCA, as water drops were absorbed over time. On average, the time required for the WCA to drop below 20° was about 100 s, but with very high variations (from ~ 15 s to 240 s, and two drops were not absorbed after 10 minutes on one Fil-PICVD sample). However, the initial WCA of Fil-PICVD was significantly increased compared to Fil-as samples, due to the PICVD-induced coating effect. Indeed, a WCA $> 90^\circ$ (see WCA of FDM-PICVD, 101°) impedes water infiltration into the spaces formed between net's filaments by reducing the capillarity effect [139]. Hence, the roughness of the commercial net combined with an increased material WCA leads to the observed higher hydrophobicity.

FDM-as samples presented a relatively smooth surface, with some visible defects, probably arising from the FDM process (Figure 4.1). The initial WCA value of 73° was considered hydrophilic and no drop was absorbed. FDM-DDD samples showed hierarchical surface struc-

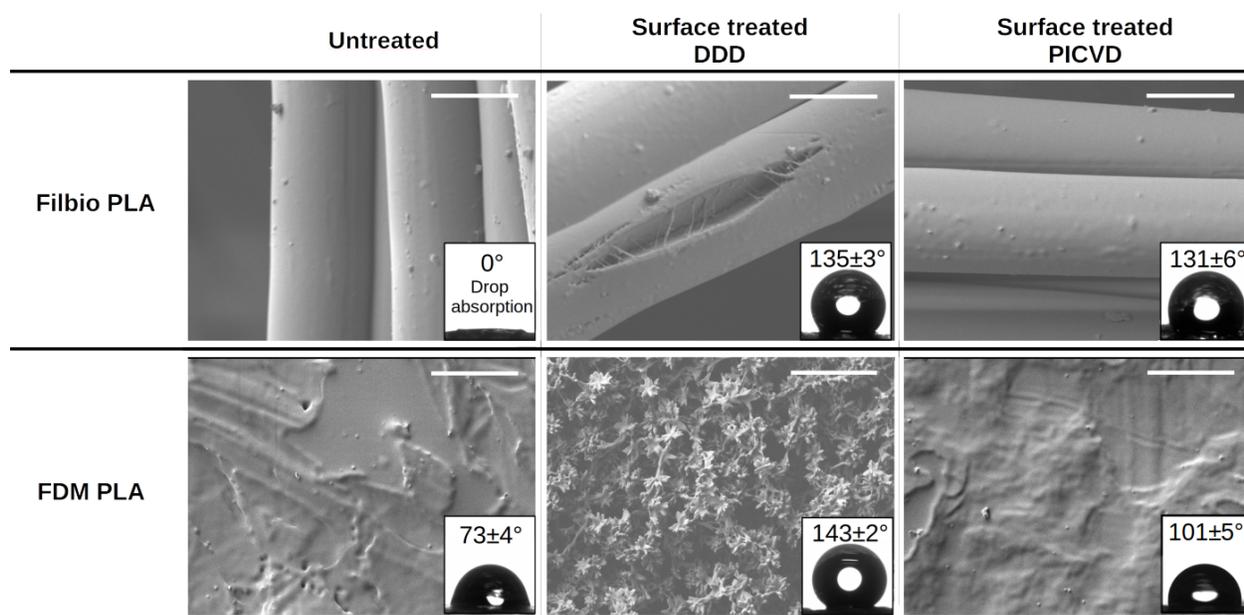


Figure 4.1 SEM imaging of the substrates subjected to the various surface treatments. Scale bar is 10 μm . The inserts show the corresponding WCA values.

tures, composed of a porous scaffold with finely formed ‘flower-like’ terminations, consistent with literature reports [173]. These hierarchical surface structures yielded the highest WCA (a 95% increase, to 143°), concurrent with literature for DDD treatment on amorphous PLA [173]. Moreover, such structuration induced a Cassie-Baxter wetting model, where air pockets are trapped between the structures and the water drop [223]. This wetting phenomenon gives FDM-DDD samples the ability to stay dry after immersion in water, and allows drops to slide off when the sample is inclined (see supplementary material) [173]. FDM-PICVD samples showed an increase of the WCA of 39% up to 101° without noticeably modifying the surface morphology of the polymer. Interestingly, DDD treatment is the first method using PLA morphology modification to yield hydrophobic FDM printed samples without the addition of other constituents at the surface, such as particles or chemical additives [214, 224]. FDM-PICVD samples showed an increase of the WCA of 39% up to 101° without noticeably modifying the surface morphology of the polymer.

4.3.2 Treatments effect on mechanical properties

Mechanical properties of polymers are crucial for agricultural applications, where physical stresses and weathering damage the agricultural nets. A 50 % reduction in the mechanical strength is a criterion to practically evaluate the lifetime of an exclusion net [5]. Surface

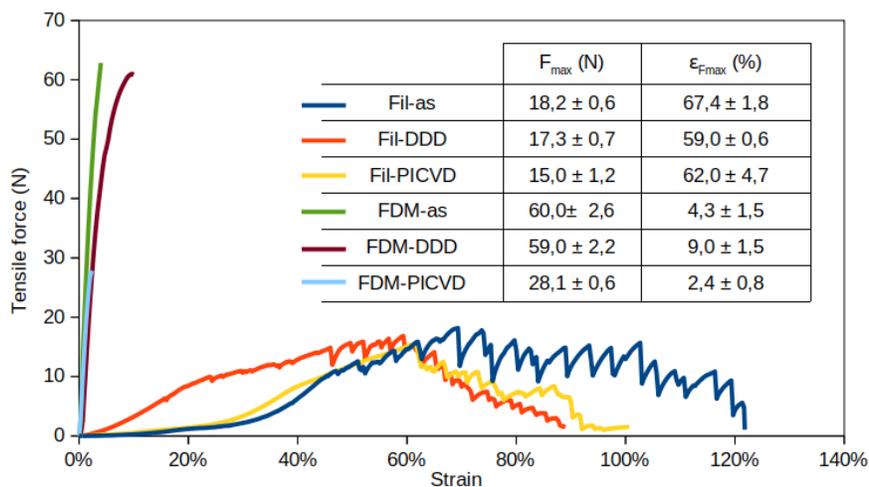


Figure 4.2 Mechanical properties of the substrates subjected to the various surface treatments. Illustrative stress-strain curves are depicted, with an inserted table of the average values and standard deviation of the maximum tensile force (F_{max}) and the elongation at F_{max} point ($\epsilon_{F_{max}}$) of the samples.

treatment effects on the mechanical properties are shown in Figure 4.2. The solvent-induced DDD process changes the sample dimensions by crystallization, stress relief and by modifying the physical morphology of the polymer (see Table 4.1). As such, the maximum tensile strength is expressed in Newtons for comparison purposes.

Filbio[®] nets measured in the weft direction presented an elongation of 67% at the maximum tensile force (F_{max}) point, measured at 18 N. DDD treatment reduced the elongation at maximum force point (59%), while slightly decreasing the value of F_{max} (17 N). Elongation at complete rupture of the net was also lowered by the DDD treatment, arising from the more brittle material produced, reducing the possibility of node deformation before breakage (even if more longitudinal nodes were mechanically tested for FDM-DDD samples, due to solvent-induced shrinkage). This behaviour can be explained by the change in PLA properties upon DDD treatment (see Figure D.3), yielding a stiffer material as shown by the rapid increase in tensile force at low elongation as compared to Fil-as (higher elastic modulus, see Figure 4.2). PICVD surface treatment reduced to a greater extent the F_{max} to 15 N, while inducing a lower damage on $\epsilon_{F_{max}}$ to 62 %, likely by UV-induced photodegradation mechanisms such as chain scissions. Indeed PLA, as well as other polymers, is sensitive to light exposure, and more especially to high energy photons such as UV irradiation [225]. Polymeric products intended for outdoor exposure almost always contain stabilizing additives. Adequate treatment time or use of selected UV stabilizers [103] should be therefore attempted to reduce the detrimental effect of PICVD on the mechanical properties of the nets.

As seen on Figure 4.2, FDM-as samples were relatively stiff ($\epsilon_{Fmax} = 4\%$) and strong ($F_{max} = 60$ N), as expected from the intrinsic brittle properties of PLA [43]. FDM-DDD samples exhibited a similar maximum tensile force, while the elongation at break was increased towards a value of 9%, due to the plasticizing effect of the remaining acetone in the polymer [171]. Indeed, during DDD treatment, acetone molecules are absorbed by the PLA and released over time, owing the mobility of acetone molecules within the PLA matrix [173]. Thermogravimetric analysis suggested an acetone content of 1,6 wt% in the FDM-DDD samples (see Figure D.3). The value of ϵ_{Fmax} for FDM-PICVD samples decreased by half (to 2 %), while the F_{max} was decreased by 53 % (to 28 N). The same photodegradation processes as for Fil-PICVD samples caused this reduction in mechanical properties, with the difference being that FDM samples do not contain stabilizers. Hence, the PICVD effect on mechanical properties was more pronounced for FDM-PICVD samples than for Fil-PICVD samples.

4.3.3 Rain simulator

Figure 4.3A shows that Filbio[®] nets, independently of the type of surface treatment applied, present a water penetration percentage of $\sim 80\%$ with a tilt angle of 10° . Fil-as and Fil-PICVD absorbed water droplets and the upper surface of the net showed relatively flat water build-up. Fil-DDD net showed a build-up of water on the mesh during the first two minutes of the experiment, followed by a sudden large drop fall when the pressure allowed the build-up to be evacuated (see supplementary material). FDM samples showed an increasing water penetration percentage as follows : FDM-as ($52 \pm 3\%$) < FDM-DDD ($58 \pm 7\%$) < FDM-PICVD ($64 \pm 4\%$). This counter-intuitive trend is exacerbated by the reduction in opening size of FDM-DDD samples (~ 0.51 mm) as compared to FDM-as mesh dimensions (~ 0.62 mm) for the same reasons as discussed in section 4.3.2 (contraction effect of DDD treatment). To note, the adsorption of water onto the surface was visible during rain simulations on FDM-DDD samples, showing that the Cassie-Baxter wetting phenomenon was replaced by a Wenzel-like or impregnated Cassie-Baxter wetting [148](where the surface structures were filled or partially impregnated with water, respectively [223]). This transition impedes water drops from sliding on the FDM-DDD samples. Hence, the impact energy of impinging water seems to have induced a loss of hydrophobic properties for the DDD-treated samples by wetting state modification [226], though Cassie-Baxter wetting was recovered after drying.

Recent studies have shown that drop penetration through fine fabrics is mostly dependent on the mesh size, velocity and size of water drops [227]. Superhydrophobicity of a metallic mesh has moreover been used to demonstrate a novel water penetration mechanism specifically

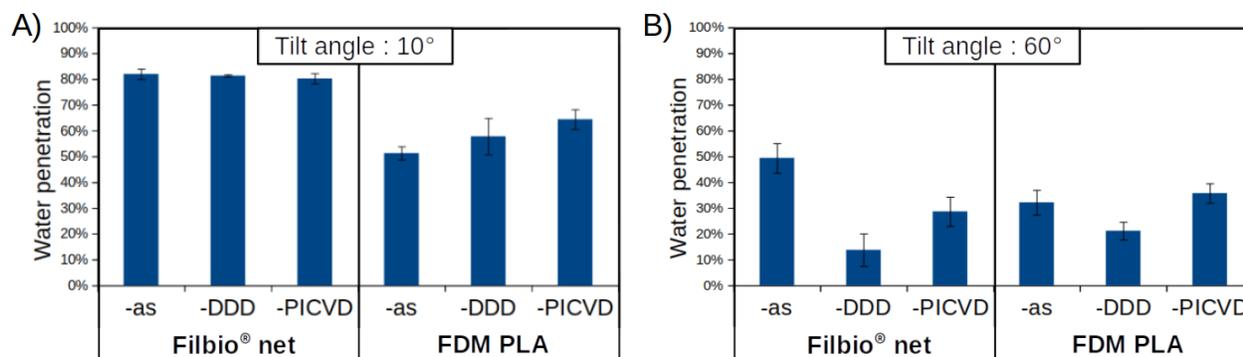


Figure 4.3 Effect of the surface treatments on the substrates on water penetration through the mesh inclined at A) 10° and B) 60°, expressed in percentage of the water ingress without mesh.

related to this wetting phenomena [228]. As an example, rain drops at terminal velocity v_t (diameter of ~ 1.6 mm, $v_t = 1.77$ m·s⁻¹) can theoretically penetrate any fabric with a mesh size larger than 100 μ m, independently of the hydrophobicity of the material [227]. However, this study considered the impact of single drops on textiles orthogonal to the drop's trajectory, which could differ from the impact of rain drops on already wetted surfaces. Indeed, the water build-up on hydrophobic textiles could reduce the impact energy of water droplets by water-on-water impact, leading to lower drop penetration through the textile. It was previously shown that hydrophobic treatments on exclusion nets can limit water ingress [15], though that study relied on low drop impact speeds (~ 5 cm fall height), using silicon derived hydrophobic coatings on larger aperture mesh (0,6 x 1 mm opening size).

Tilting the substrate angle to 60° in rain simulation tests significantly reduced water ingress through the commercial Fil nets, especially when hydrophobic : Fil-DDD ($14 \pm 6\%$) < Fil-PICVD ($29 \pm 6\%$) < Fil-as ($49 \pm 6\%$) (see Figure 4.3B). For FDM samples tilted at 60°, water ingress was reduced by DDD treatment ($21 \pm 3\%$) compared to FDM-as ($32 \pm 5\%$), whereas FDM-PICVD ingress was statistically unchanged ($36 \pm 4\%$).

Table 4.2 summarizes the observations of water drops falling on a 60° tilted substrate with low impact energy (see supplementary material for videos of all substrates (unpublished)). Except for FDM-PICVD, the surface treatments drastically modified water drops behaviour. DDD treatment allowed rapid drop evacuation for FDM-DDD samples, but to a lower extent for Fil-DDD. Absorption of the drop on Fil-as and Fil-PICVD (and to a smaller extent Fil-DDD) was apparent when the drop fell from 60 cm. However, low drop impact energy (falling from 1 cm), water absorption is no longer visible on Fil-PICVD or Fil-DDD samples.

Tilt angle trends could help bring forward new strategies to reduce water ingress through

Table 4.2 Drop behaviour on substrates tilted at 60° with low impact energy (fall height 1 cm) (see supplementary material for videos (unpublished)).

	<u>Untreated (-as)</u>	<u>DDD treated (-DDD)</u>	<u>PICVD treated (-PICVD)</u>
Fil	- Incorporation in the net - Absorption by capillarity	- No absorption - Adhesion on the net - <u>Sliding if sufficiently large</u>	- No absorption at the time scale - Adhesion on the net - Sliding if sufficiently large
FDM	- Adhesion on the net - Sliding if large	- No adhesion on the net - Instantaneous drop sliding	- Adhesion on the net - Sliding if large

agricultural nets, by targeting specific zone for treatment (e.g. where the nets are tilted at high angles), and using alternate means to prevent water ingress at low tilt angles (such as impermeable films).

4.3.4 Limonene release over time

While water-repelling properties resulting from surface treatments may not be improved, the DDD-induced surface structures did show a favorable morphology for molecule adsorption. Indeed, given the hydrophobic characteristics of the surface, organic solvents (such as limonene) can penetrate the structures. Accordingly, Figure 4.4 shows that FDM-DDD samples ($m_{\%} = 1.01\%$) retained limonene more efficiently as compared to FDM-as samples ($m_{\%} = 0.02\%$) after 25 days of air exposure. On the other hand, Fil-DDD did not adsorb as much limonene as compared to Fil-as (0.35% and 0.09%, respectively). This difference arose from the high structuration of FDM-DDD samples (see Figure 4.1), increasing the surface area for limonene to be adsorbed.

Although limonene adsorption has been effectively increased upon DDD treatment on FDM samples, the molecule load has yet to be assessed with respect to a bioactive range (both in terms of concentration and release time). The success of this adsorption approach paves the way to adsorption of alternative bioactive molecules. It is further pertinent to note that hydrophobicity is retained after liquid impregnation and evaporation of the top limonene layer (less than 10 min).

A time-controlled release could be optimized, with additional bioactive molecule impregnation before each period where increased pest control is needed. Also, control of the surface moieties as well as choice of the bioactive molecules could improve the molecular adsorption on the PLA surfaces. A current option for PLA biomimetic protein attachment using dopamine as linker is one such route for increasing adsorption [183].

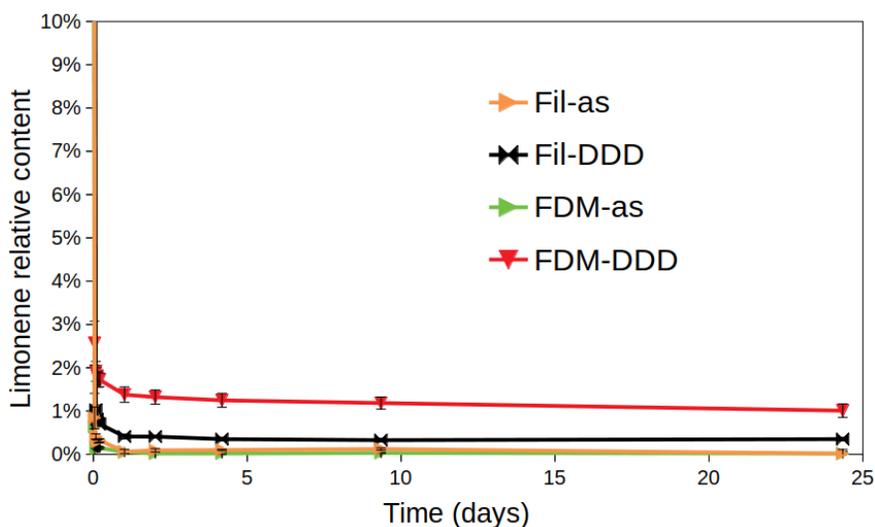


Figure 4.4 Effect of the surface treatments on the substrates on limonene release by evaporation in air.

4.4 Conclusion

Surface treatments towards hydrophobic properties have been applied to commercial PLA exclusion nets and to FDM printed meshes. Commercial nets were modified from superhydrophilic (water absorption, WCA $\sim 0^\circ$) to hydrophobic (WCA up to 135°) via two surface treatments : a novel solvent-induced treatment (DDD), and a chemical vapor deposition approach (PICVD). FDM printed sample hydrophobicity was increased by up to 96% to 143° using DDD. The mechanical characterization showed a relatively mild effect of DDD treatment on decreasing the mechanical properties of both commercial and printed meshes. UV-aided treatment (PICVD) induced an important reduction of the mechanical properties of the meshes through polymer degradation by UV light exposure. Such photo-initiated treatment should be optimized, with the help of shorter treatment times or appropriate stabilizers. Hierarchical surface structure formation by DDD treatment on FDM printed meshes allowed the introduction of bioactive molecules. Indeed, DDD-treatment on amorphous PLA allowed a more efficient retention of limonene after a simple dipping stage. Water ingress through the meshes was reduced by hydrophobic treatments, provided that the netting was tilted at 60° (a 10° tilt shows no decrease in water ingress). Finally, the developed method of PLA surface structuration and its application for increased molecule adsorption could be an avenue for future development of environmentally friendly pest control methods.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge funding support from the Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation (MAPAQ) [Innov'action grant IA117739]; The Research center for High Performance Polymer and Composite Systems (CREPEC); Dubois Agrinovation; Les Producteurs de Pommes du Québec; and l'Association de producteurs de fraises et framboises du Québec. The authors also wish to thank the Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM²) at Polytechnique Montréal for their support and expertise and Sébastien Chénard for FDM-aided sample production. Valuable discussions with Charles Bruel were also highly appreciated.

Declarations of interest None.

CHAPITRE 5 DISCUSSIONS GÉNÉRALES

5.1 Tests de mélanges PLA/PHBV, PLA/Limonène et PLA/PHBV/Limonène

Des essais d'augmentation de la ductilité du PLA par mélange ont été testés en se basant sur la littérature décrite en sections 2.2.7 et 2.2.8. En revanche, au vu du nombre de recherches cherchant une méthode de plastification idéale pour le PLA [35,51,90] et des résultats mitigés des tests ici présentés, ces essais n'ont pas été menés plus loin.

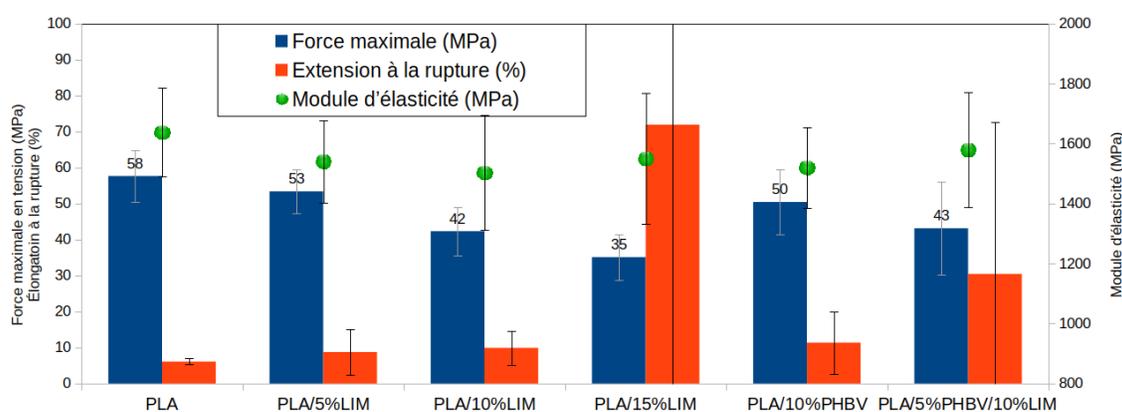


Figure 5.1 Résultats mécaniques en tension du PLA, PLA/PHBV, PLA/Limonène et combinaison. Ces échantillons ont été produits dans un mélangeur.

Le limonène a été testé comme plastifiant, et le PHBV comme biopolymère en additif pour essayer d'augmenter la résistance mécanique du PLA. Les granules ont été séchés à 80 °C sous vide au moins 12 heures. Le limonène a été ajouté 2 min après l'introduction des granules de PLA et de PHBV dans le mélangeur à 180 °C et sous flux d'azote, pour éviter que le limonène agisse comme 'lubrifiant' ce qui réduit la fonte des granules solides. Le mélange a ensuite toujours été mis en éprouvette de traction sous presse (180 °C, 6 min, 1 MPa). Les résultats mécaniques des échantillons produits avec ces combinaisons et mis en forme dans le mélangeur sont montrés en Figure 5.1. Le PHBV comme additif dans le PLA a été vite oublié, au vu des résultats médiocres exhibés à une charge de 10%. De plus, le prix de ce polymère est prohibitif pour penser l'utiliser en application agricole.

Les propriétés intéressantes venant de l'ajout de PHBV dans le PLA ont été démontrées dans la littérature [66] sont ainsi dues à un contrôle de la morphologie grâce à des processus de mise en forme de fibres comme l'étirage, non disponibles durant le présent projet. On voit que

l'ajout de limonène jusqu'à 15% entraîne une diminution graduelle de la contrainte maximale en tension, comportement classique lors de l'ajout de plastifiant. En revanche, l'élongation à la rupture ne suit pas la même tendance, avec une relative stagnation jusqu'à une charge de limonène de 15%. Les résultats en tension d'échantillons PLA/Limonène mis en forme à l'extrudeuse (température maximale 200 °C, vitesse de la vis à 100 rpm, introduction du limonène dans le dernier port d'injection) montrent pratiquement les mêmes valeurs pour la contrainte maximale, et ce jusqu'à une charge de limonène de 10% (voir Figure 5.2).

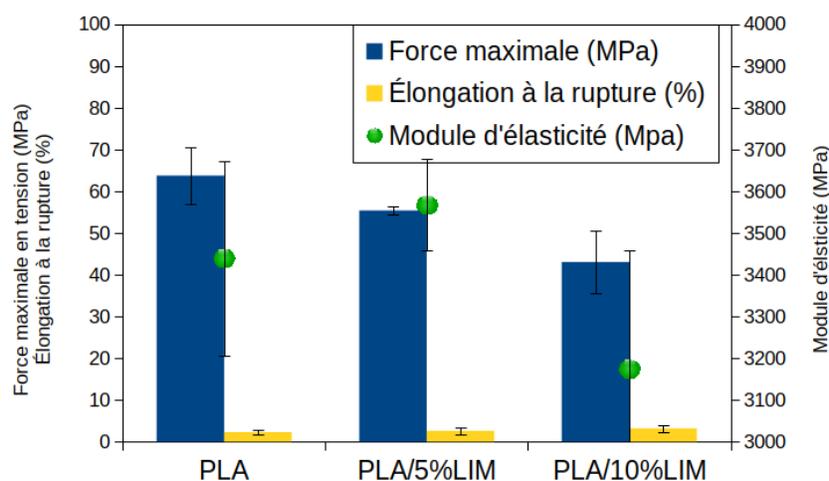


Figure 5.2 Résultats mécaniques en tension du PLA et PLA/Limonène et combinaison. Ces échantillons ont été produits dans une extrudeuse.

L'augmentation subite de l'élongation est possiblement à mettre en lien avec un phénomène d'antiplastification, observé lors de l'addition à faible dose d'un plastifiant à masse moléculaire faible possédant des interactions avec le polymère [58,229]. Théoriquement, l'antiplastification produit un matériau plus fragile et rigide que le polymère pur, avec une hausse de la T_g . Les molécules de masse moléculaire faible remplissent les espaces inter-chaînes polymériques, ce qui réduit l'espace libre (*free volume*) du polymère, avec en plus des interactions accrues entre chaînes par l'intermédiaire de l'additif, et/ou enfin pour les polymères semi-cristallins par une cristallisation induite par l'additif [58]. Cet effet a été observé sur le PLA dans la littérature avec de charges inférieures ou égales à 10% de bis(2-ethylhexyl) adipate ($M = 371$ g/mol) [230] et des charges de polyéthylène glycol inférieures ou égales à 5% ($M = 1500$ g/mol) [231]. A noter, les études sur le mélange PLA/limonène n'utilisent jamais de charges massiques inférieures à 15% [98,99,119], sûrement pour les raisons observées dans le présent travail. La théorie des paramètres de solubilité de Hansen, qui décrit théoriquement l'affinité entre des espèces chimiques par le moyen de différentes interactions (force de dispersion, force

dipolaires intermoléculaires et liaisons hydrogènes) peut classer les solvants d'un polymère sur une échelle de différence d'énergie relative (DER) de 0 pour un solvant parfait à 1 pour un solvant très mauvais. Une valeur plus élevée classe le liquide comme coagulant du polymère. Le limonène a une DER par rapport au PLA de 0,98 [38], le classant comme mauvais solvant. Pour autant, cette valeur montre une affinité non nulle entre le limonène et le PLA, ce qui peut expliquer le phénomène d'antiplastification du PLA par interaction moléculaire.

Il est notable que les différentes techniques de mise en forme (mélangeur ou extrudeuse) entraînent des propriétés mécaniques relativement similaires (sauf pour le module d'élasticité). Des tests DSC et TGA (Figure 5.3) ont été conduits sur ces mélanges pour en caractériser les propriétés thermiques et pour valider la charge de limonène dans les produits. Les tests TGA permettent l'évaluation de la teneur en limonène en soustrayant la perte de masse à 270 °C du PLA pur à la perte de masse à 270 °C du mélange considéré. Ainsi deux échantillons par mélange donnent des moyennes de 2,6 wt% et 4,9 wt% pour le PLA/5%Limonène et pour le PLA/10%Limonène, respectivement. Ainsi, environ la moitié de la quantité de limonène injectée dans l'extrudeuse est perdue dans le processus. Aussi, le traitement DDD a été appliqué à des échantillons PLA/10% Limonène, et n'ont pas donné de bons résultats quant à l'hydrophobicité, avec un aspect de surface hétérogène.

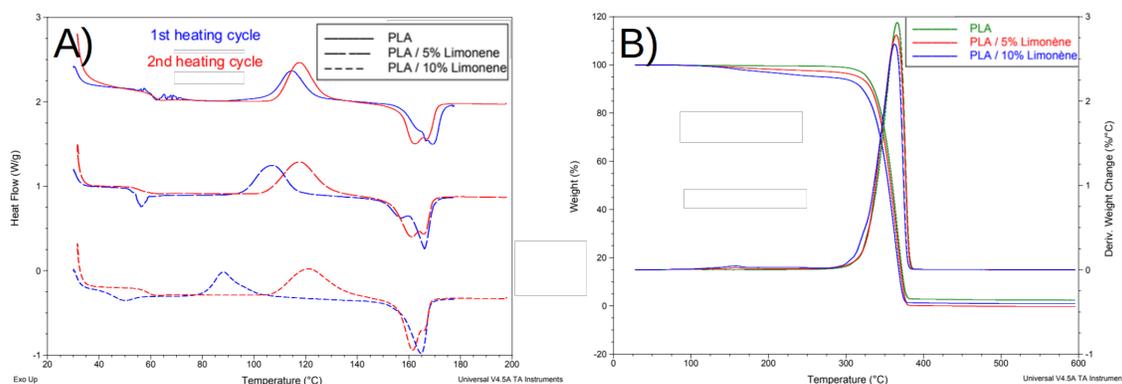


Figure 5.3 Courbes A) TGA et B) DSC des échantillons produits par extrusion.

5.2 Amélioration de la technique DDD

Comme vu en Chapitre 3, le traitement DDD crée des structures hiérarchiques sur le PLA, lui conférant des propriétés quasi superhydrophobes. La surface ainsi produite présente un aspect blanc mat et homogène. Pour vérifier la qualité du procédé, les angles de contact du substrat peuvent être mesurés grâce au tensiomètre. Aussi, il est utile de tremper les échantillons dans

de l'eau, à la sortie de laquelle le PLA présentant les structures hiérarchiques hydrophobes escomptées ne doit pas être mouillé (la surface doit être semblable à celle avant la trempe dans l'eau). Le paragraphe suivant aborde des possibilités de modification de cette surface pour la rendre plus hydrophobe encore.

Une méthode utilisant un procédé similaire au DDD sur le nylon (PA6,6) a donné un angle de contact de 157° à ce matériau intrinsèquement hydrophile (SCA d'environ 75° [232]). Grâce à la déposition d'acide formique sur une plaque de nylon, ensuite trempé dans un coagulant (éthanol), des structures hiérarchiques sont créées, mais produisent une surface superhydrophile. Ces plaques ont ensuite été immergées dans une solution de paraffine dans de l'éther diéthylique (0,8 mg/mL), suivi par une évaporation lente de la solution. La couche de cire ainsi déposée sur le nylon permet une superhydrophobicité remarquable de la surface [203]. Ainsi, la stratégie d'utilisation d'un matériau à énergie de surface basse peut être combinée à l'utilisation de structures hiérarchiques pour produire une surface superhydrophobe. Dans le présent projet, les structures hiérarchiques ont été produites sur le PLA par traitement DDD, et l'ajout d'un matériau à énergie de surface basse a été tenté.

D'une part, un petit nombre de tests PICVD ($n=5$) ont été testés sur des substrats de PLA amorphes traités au DDD. Les résultats n'ont pas été probants, avec une mouillabilité équivalente entre les échantillons avec et sans traitement PICVD. Ainsi cette combinaison n'a pas été continuée, mais pourrait faire l'objet de développements futurs en reproduisant l'expérimentation avec d'autres paramètres pour le PICVD par exemple. Ceux utilisés lors de ces expérimentations préliminaires étaient les mêmes que présentés Chapitre 4 (pression = 10 kPa ; $H_2:CO = 0,12$; échantillon à 80 cm de l'entrée du réacteur ; traitement de 1 heure).

D'autre part, la Figure 5.4A montre l'effet sur le CA de l'évaporation de solutions contenant des matériaux à basse énergie de surface. Plusieurs volumes de solution (1, 2 et 3 mL d'éther diéthylique et d'hexane, 0,8 mg/mL de matériau solide) ont été versés sur des échantillons de PLA traités au DDD, puis laissés à évaporer lentement dans des flacons de 20 mL laissés entrouverts. D'un angle de contact de 145° pour les surfaces traitées au DDD, l'évaporation de solution de paraffine a fait chuter l'angle de contact aux environs de 125° . Un autre matériau a été tenté, le colophane. Ce produit de la résine de pin, mélange de molécules comprenant en grande partie des acides résiniques (abiétique par exemple), est un produit solide biosourcé, abondant, versatile et intrinsèquement hydrophobe [233]. Des surfaces de bois hydrophobes ont déjà été produites grâce à ce composé partiellement modifié (introduction de groupes maléiques dans les acides résiniques), en utilisant un composé métallique (chlorure d'aluminium) comme liant entre les groupes hydroxyles de surface du bois et les acides résiniques modifiés [234]. Ainsi le colophane a aussi été testé, mais n'a pas donné de meilleurs résultats

(chute du CA). Une caractérisation en MEB pour analyser la morphologie produite par ces traitements est montrée en Figure 5.4. On peut voir que la paraffine (Figure 5.4B) forme une couche continue et relativement plane recouvrant les structures hiérarchiques formées par DDD. L'hydrophobicité est donc perdue car les structures sont occultées par la paraffine. On peut voir que la paraffine ne touche pas les structures de PLA, en laissant émerger des parties. L'affinité paraffine/PLA est donc mise en cause pour l'échec de ce traitement, la cire ne se déposant pas sur les structures. L'essai avec du colophane, Figure 5.4C, montre une particule solide, vraisemblablement du colophane, sur des structures de PLA. Le colophane est un solide cristallin [233], et la faible affinité avec le PLA a pu conduire à la formation de ces particules ponctuelles lors de l'évaporation de la solution.

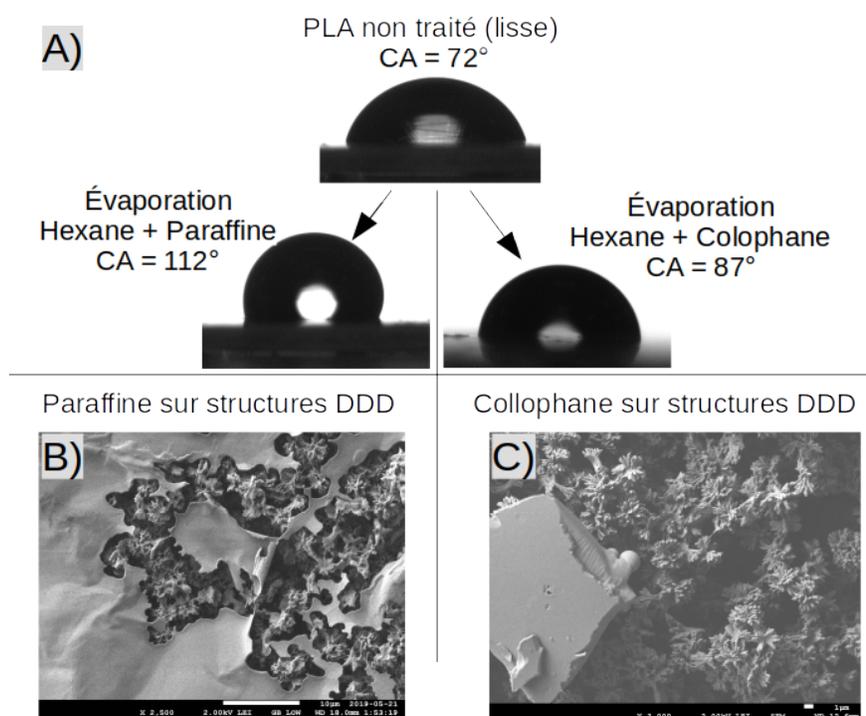


Figure 5.4 Photographies MEB d'une surface de PLA traité par DDD, suivi de l'évaporation d'une solution de (B) paraffine et (C) colophane.

Pour la production d'une surface de PLA superhydrophobe en ajoutant une couche de matériau à basse énergie de surface, un matériau aux propriétés adéquates est donc encore à trouver. Alternativement, des liants, comme les sels d'aluminium pourraient être testés pour améliorer l'adhésion de colophane au PLA. Enfin, la technique d'infusion liquide de surface poreuse (*slippery liquid-infused porous surfaces*) utilisant un liquide non miscible avec le liquide à repousser (l'eau) pour remplir les pores d'un matériau ou d'une surface [146] pour-

rait théoriquement être développée sur des surfaces créées par DDD. Encore une fois, une combinaison propice de fonctionnalités de surface et de lubrifiant doit être développée.

5.3 Robustesse des structures créées par DDD

Comme développé dans la revue de littérature (Chapitre 2), l'hydrophobicité résulte d'une combinaison entre des matériaux à énergie de surface basse et une rugosité. Dans ce paragraphe est discutée la robustesse de cette hydrophobicité, c'est à dire sa résistance à des facteurs perturbateurs. Deux robustesses distinctes sont communément employées, la robustesse mécanique et la robustesse thermodynamique. Une surface hydrophobe ou superhydrophobe mécaniquement robuste reste hydrophobe (ou superhydrophobe) après un dommage mécanique. Or, l'hydrophobicité de la surface est souvent réduite par endommagement de la rugosité ou arrachement du matériau à basse énergie de surface. Cette perte d'hydrophobicité est encore augmentée si le matériau de base est hydrophile [235], comme c'est le cas lors de la modification de surface du PLA. D'une surface sur laquelle les gouttes d'eau peuvent glisser relativement facilement, un endommagement mécanique produit une surface sur laquelle les gouttes d'eau restent accrochées. Différentes méthodes sont utilisées pour étudier la robustesse au dommage mécanique, comme l'abrasion (avec papier sablé, lame, tissu), les tests de cavitation sous ultrasons, de déformation ou d'adhésion avec des matières collantes [146]. Dans le présent projet a été testé l'abrasion des surfaces créées par DDD avec un abraseur linéaire, en anglais *abraser* (Taber Linear Abraser 5750, Geneq Inc) muni de deux types de pierres, avec des rugosités différentes, et sans poids additionnel. Il est visible en Figure 5.5 que l'angle de contact statique des surfaces décroît très rapidement lors de l'abrasion, et ce même après 3 cycles. Les tendances concernant l'influence de la pierre sur l'endommagement sont difficiles à extraire de cette étude, entre autres dues aux déviations standards élevés rapportées sur le graphique de la Figure 5.5. On peut en revanche conclure que la diminution de l'angle de contact est drastique jusqu'à 10 cycles, puis se rapproche de valeurs limites autour de 110° . La perte de l'hydrophobicité est due à la perte des structures hiérarchiques induites par DDD, réduisant la possibilité pour les structures de piéger des bulles d'air [146]. Aussi, la rugosité de la pierre joue sur l'angle de contact final des échantillons non traités (MQ0). En effet une pierre à plus grande rugosité peut imprimer une texture de plus grande échelle sur la surface, et donc augmenter l'hydrophobicité par texturation. Finalement, c'est certain que les structures créées par DDD sont relativement sensibles à l'abrasion mécanique,

étant donné leur caractéristique seulement surfacique. Pour une surface très robuste, il est par exemple nécessaire de retrouver en dessous des structures de surface un matériau aux propriétés similaires, pour ainsi avoir le même mouillage après arrachement de la partie superficielle [236].

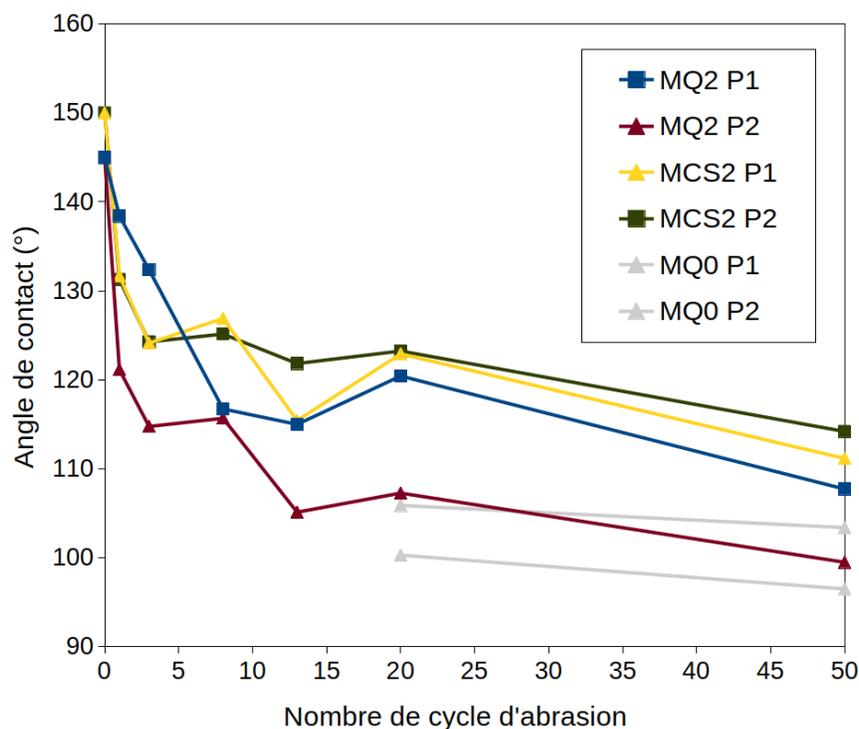


Figure 5.5 Angle de contact des surfaces de PLA traitées à la méthode DDD, en fonction du nombre de cycles d'abrasion et de la pierre utilisée. La nomenclature des échantillons reprend les éléments utilisés en section 3.2.4. P1 désigne la pierre 1, relativement lisse (H18) comparé à la pierre 2 (P2 sur la figure, H22).

La robustesse thermodynamique fait référence à la stabilité des bulles d'air piégées dans les structures de surface, les plastrons. Autrement dit, cette robustesse discute des conditions pour une transition du modèle de mouillage de Cassie-Baxter (plastrons présents) à celui de Wenzel (liquide dans les structures). En effet l'eau peut pénétrer dans la surface par condensation de vapeur ou par le biais de pression élevée, comme des impacts de goutte, de la pression hydrostatique et des hautes pressions de Laplace. La pénétration de l'eau dans les structures peut annuler les propriétés hydrophobes des surfaces texturées, et même augmenter l'adhérence de l'eau à la surface [146]. Enfin, la solubilisation de l'air des plastrons dans l'eau est un phénomène nuisant à une hydrophobicité de longue durée lorsqu'une surface est immergée dans l'eau. Ainsi, les plastrons primaires (bulles d'air qui donnent à la surface immergée un aspect 'miroir') ainsi que les plastrons secondaires (dans les surfaces) peuvent disparaître

avec le temps lors d'une immersion. Ces caractéristiques des surfaces superhydrophobes par effet Cassie-Baxter impactent négativement le développement possible de tels revêtements pour des applications sous-marines par exemple. La robustesse thermodynamique des surfaces créées par DDD est discutée en Chapitre 3, lors de tests de pressurisation statique des plaques de PLA traitées. Aussi, le Chapitre 4 illustre un autre test de robustesse, cette fois par impact de gouttelettes. Une chute de 60 cm de gouttes d'eau de 2,45 mm de diamètre sur les filets imprimés et traités au DDD a fait la transition entre les mouillages Cassie-Baxter (visible grâce à la forme des gouttes déposées) par énergie d'impact, ce qui serait dommageable pour une application en extérieur de ces surfaces hydrophobes. Enfin, des tests d'immersion de longue durée ont été effectués sur les filets de PLA imprimés à Polytechnique et traités au DDD. La surface démontre une stabilité des plastrons d'au moins 24h, suivi par la perte graduelle des plastrons principaux. Ce comportement est facilement identifiable lors de l'immersion des filets grâce aux bulles d'air piégées dans les mailles du filet. Il est notable que la forme des filets imprimés pourrait influencer l'efficacité du traitement DDD à produire une surface homogène, et ainsi compromettre une robustesse thermodynamique maximale en introduisant des défauts. En effet, un des problèmes récurrents des surfaces superhydrophobes utilisant un mouillage Cassie-Baxter est la sensibilité aux anomalies de surface. En effet, si la surface n'est pas homogène, et que les structures piégeant les plastrons sont endommagées ou malformées à un endroit précis, la transition Cassie-Wenzel est initiée à cet endroit et peut se diffuser graduellement jusqu'à ce que la surface perde ses propriétés hydrophobes [146].

Dans l'optique d'une application industrielle de la méthode DDD, des tests de coagulation avec des mélanges acétone/eau ont été entrepris pour simuler une utilisation répétée du bain de coagulation. Après 10 minutes de gonflement à l'acétone, des échantillons de PLA ont été introduits dans des solutions de coagulation avec différents ratios volumique eau:acétone (7:1, 3:1, 5:3, volume de 80mL). Les angles de contact dynamiques sont présentés en Figure 5.6, démontrant que la teneur en acétone relarguée dans le bain de coagulation n'influence pas, aux teneurs étudiées, les propriétés hydrophobes des surfaces produites.

5.4 DSC sur DDD

Les tests DSC des échantillons utilisés pour tester le DDD (voir Figure 5.7) permettent de mesurer le pourcentage de cristallinité χ_c d'un polymère semicristallin, grâce à l'équation 5.1 :

$$\chi_c = 100 * \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \quad (5.1)$$

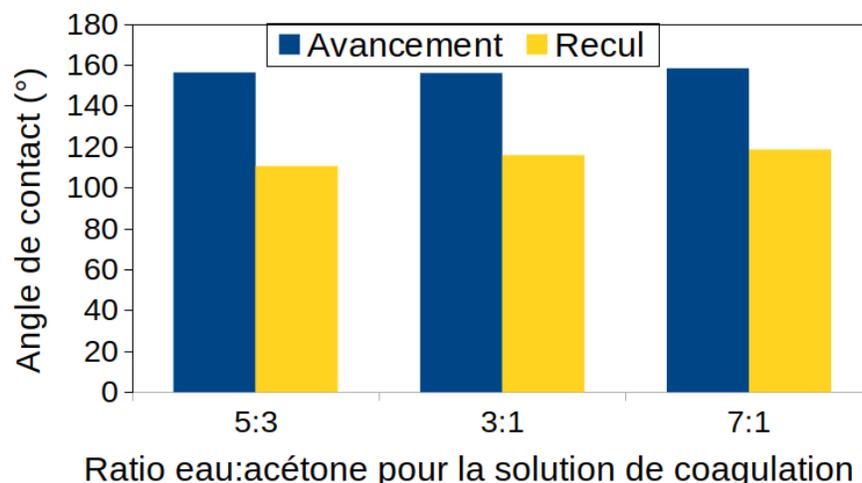


Figure 5.6 Angles de contact dynamiques de surface de PLA traités au DDD modifié pour simuler une utilisation répétée du bain de coagulation.

Avec ΔH_m , ΔH_{cc} et ΔH_m^0 les enthalpies (J/g) expérimentales de fusion, de cristallisation à froid et de fusion théorique pour un échantillon de cristal pur (d'une valeur de 93 J/g) respectivement [36]. Les valeurs sont mesurées lors du 1^{er} cycle de la DSC, pour ressortir les propriétés du polymère après la mise en forme.

Le Tableau 5.1 montre les résultats de cristallinité, pour du PLA pris à la surface des échantillons utilisés lors des différentes versions du DDD. Il est à noter que la détermination des enthalpies se fait avec une étape manuelle (définition des limites des pics), et est donc sujet à des incertitudes d'opérateur. On peut en revanche statuer que la cristallinité maximale induite par solvant se situe vers 40%. Aussi, une relativement faible différence de cristallinité est visible entre les échantillons MQ0 et MC0 (~4%), qui pourtant entraîne un changement notoire sur l'effet du traitement DDD. Ce résultat démontre que le traitement DDD est vraiment sensible à la cristallinité du PLA. Il serait intéressant dans des travaux futurs d'étudier la dépendance du DDD au taux de cristallinité du PLA, ainsi qu'à la morphologie des échantillons (gradient de cristallinité dans l'échantillon par exemple).

5.5 Relargage de limonène, TGA

La méthode de piégeage de limonène dans les structures formées par DDD présentée en Chapitre 4 a été l'objet de méthodes un peu plus approfondies par TGA, voir Figure 5.8 et Tableau 5.2. Des échantillons en PLA, imprimés en 3D (FDM), traités ou non au DDD, trempés ou non dans le limonène, ont été testés sous atmosphère d'azote jusqu'à 600 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C par minute. Les échantillons pesaient environ 10 mg.

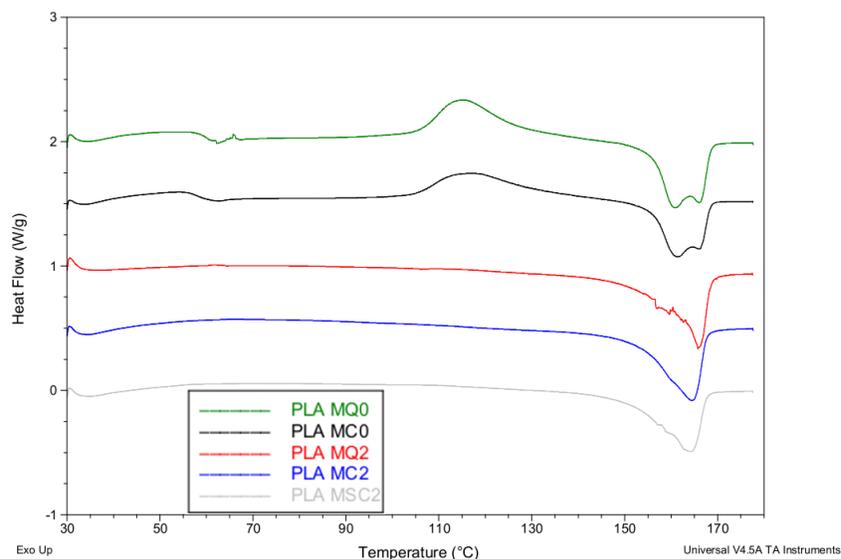


Figure 5.7 Courbes DSC des différents substrats utilisé en chapitre 3. La nomenclature est reprise de la section 3.2.4.

À noter, la masse résiduelle à 600 °C peut indiquer des artefacts de mesure, mais les mesures à 300 °C seront tout de même étudiées. Deux groupes distincts sont remarquables quant au 1^{er} maximum de dérivation de la courbe de perte de masse. Les échantillons ayant relativement récemment subi le traitement DDD (FDM-DDD-Limo du 28.08, FDM-DDD) voient le premier pic de dT aux alentours de 130 °C. En revanche, le logiciel d'analyse TA Universal donne pour la courbe de dérivation dT de l'échantillon FDM-Limo un maximum à 151 °C (bien que la perte de masse soit linéaire, voir Figure 5.8). Cela peut suggérer que le pic de 130 °C vient de la perte en acétone du PLA, corroboré par la courbe TGA d'un échantillon seulement trempé dans l'acétone puis gardée sous vide jusqu'à l'expérimentation TGA, Figure B.1. Vers 150 °C arriverait la vitesse maximale de désorption du limonène adsorbé à la surface du PLA, processus amorcé à des températures plus basses (perte de masse linéaire visible sur la Figure 5.8). La courbe TGA du limonène est visible en Figure B.1, et démontre une masse résiduelle négligeable sous 100 °C. Bien que cette molécule ait un point d'ébullition de 176 °C, la petite quantité déposée dans la coupelle de TGA est vite volatilisée. Il est notable que l'échantillon FDM-DDD-Limo mesuré en TGA environ un mois après (le 20.09) voit son premier pic de dT décalé à 141 °C, bien que peu visible sur la Figure 5.8.

Des tests complémentaires ont été fait sur des échantillons FDM. La Figure 5.9 montre la masse relative dans le temps de FDM-DDD trempés dans différents solvants. Premièrement,

Tableau 5.1 Pourcentage de cristallinité mesurés sur les échantillons de plaque de PLA avec le test DSC.

	Pourcentage de cristallinité χ_c (%)	
	Échantillon 1	Échantillon 2
MQ0 (non traité, amorphe)	2,4	2,5
MC0 (non traité, partiellement cristallin)	6,2	5,9
MQ2 (acétone/eau, amorphe)	35,7	35,7
MC2 (acétone/eau, partiellement cristallin)	41,4	41,3
MCS2 (acétone/eau, partiellement cristallin sablé)	40,4	40,5

Tableau 5.2 Résultats des tests TGA et de pesée sur filet FDM. Ces échantillons ont été imprimés à l'IRDA.

	Perte de masse à 270 °C	Dérivé de la Température (dT) maximale		$m_{\%}^{Limo}$ pesé le 27.08 (%)
		1 ^{er} pic	2 nd pic	
FDM as printed	0,3	-	358	-
FDM-DDD	1,1	128	359	-
FDM-Limo	2,3	151 (très léger)	359	1,1
FDM-DDD-Limo (28.08)	6,0	130	358	6,8
FDM-DDD-Limo (20.09)	5,5	141	356	-

la masse relative passe pour tous les échantillons en dessous de 0%, démontrant un artefact expérimental. Ceci pourrait être dû à la perte de masse dans les solvants, ou à cause de la petite taille des échantillons rendant la mesure très sensible. Le méthanol et le diethyl ether étaient troubles lorsque le PLA a été ressorti, contrairement à l'hexane et au limonène qui sont toujours aussi clairs avant et après immersion. En revanche, au vu des valeurs stabilisées après 19 jours, on peut statuer que la quantité des solvants adsorbées est négligeable comparé à l'adsorption de limonène. On pourrait lier cette observation avec les valeurs HSP des solvants utilisés relativement au PLA, en insertion à la Figure 5.9. On effet on peut observer que le limonène est la molécule qui a la différence d'énergie relative DER la plus faible des solvants testés (0,9). Ensuite, on peut voir que le diéthyl éther semble s'adsorber légèrement plus en tout cas après 1 heure d'exposition à l'air, et c'est la molécule avec une DER légèrement plus grande (1,1), mais toujours inférieure aux derniers solvants de l'expérience. Ainsi, la DER pourrait potentiellement être utilisé pour prédire l'adsorption d'une molécule aux structures créées par DDD sur le PLA.

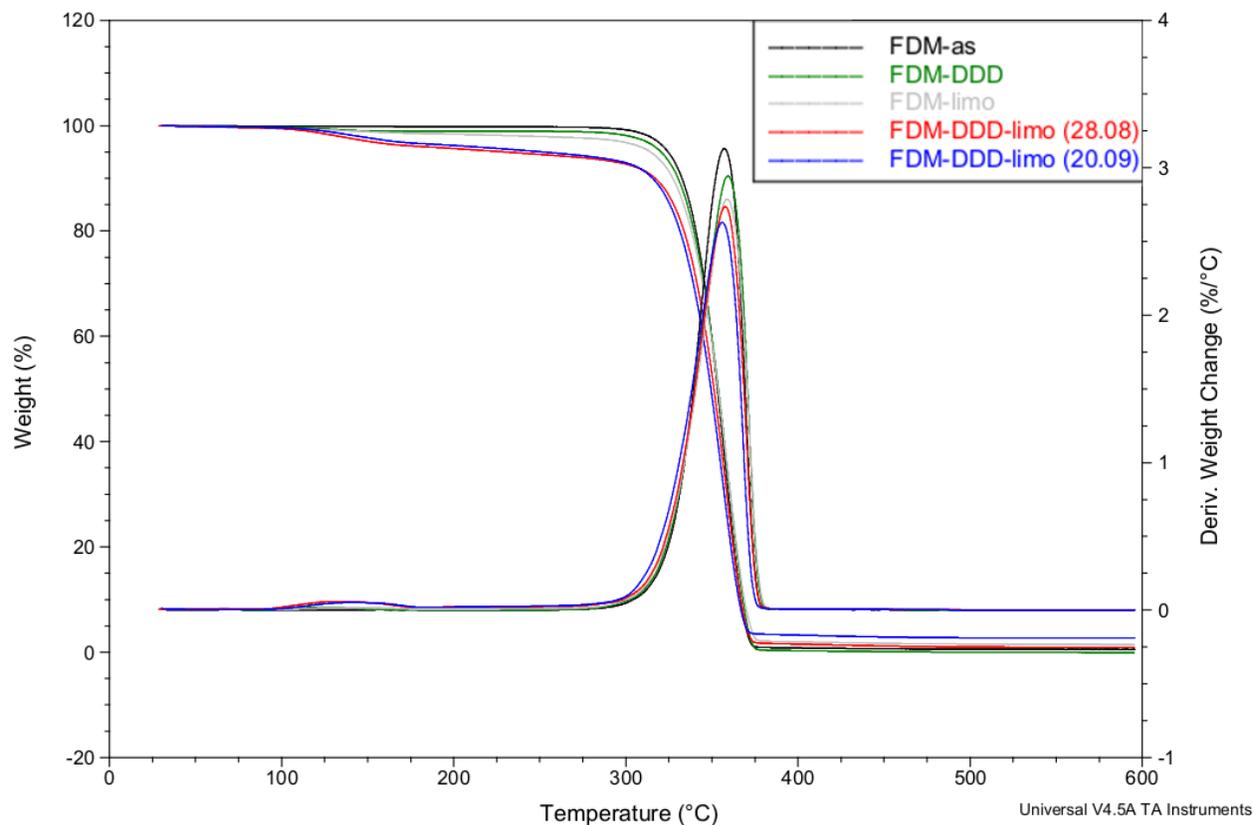


Figure 5.8 Courbes TGA des échantillons imprimés en PLA, sujets ou non aux différents traitements. FDM-as : FDM non traité ; FDM-DDD : FDM traité au DDD ; FDM-limo : FDM trempé dans le limonène ; FDM-DDD-limo : FDM traité au DDD et trempé dans le limonène (tests TGA effectués le 28.08 et le 29.09).

Le graphique en Figure 5.10 montre les masses relatives de limonène mesurées après 1300 minutes pour plusieurs substrats de PLA imprimés. On y voit clairement que la masse de limonène adsorbée est dépendante du substrat. Cela pourrait être dû au matériau de base, le PLA, dont les propriétés peuvent être modifiées par vieillissement durant l'entreposage des filaments et après impression, étape qui pourrait être aussi un facteur expliquant les résultats variables.

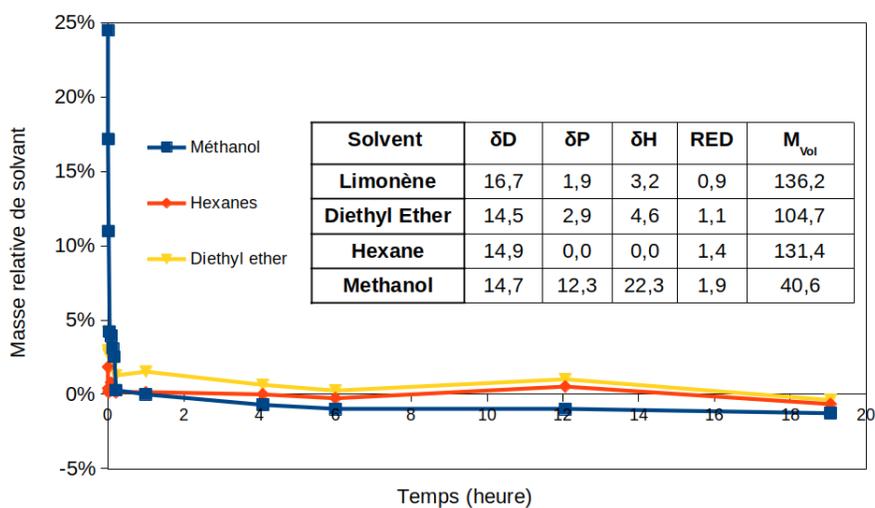


Figure 5.9 Masse relative attribuée au solvant d'immersion (cf. légende) en fonction du temps. Les composants d'interaction dispersif, polaire et d'interaction hydrogène sont exprimés en $MPa^{0,5}$ et la masse volumique M_{vol} des composés est en g/mol.

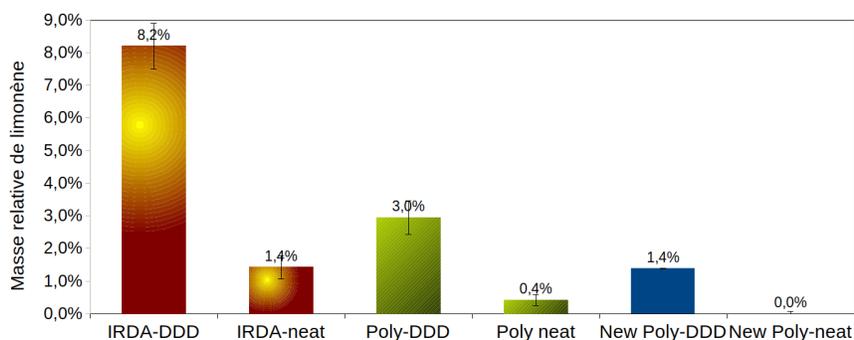


Figure 5.10 Masse relative de limonène après 1300 minutes dans les échantillons de PLA imprimés avec filaments commerciaux à l'IRDA (IRDA-), à Polytechnique avec des filaments extrudés à Polytechnique (Poly-) et à Polytechnique avec des filaments commerciaux (New-Poly-).

5.6 Impression FDM de filets

Plusieurs tests ont été effectués sur les substrats en PLA produits par FDM. D'une part, des impressions avec des filaments extrudés en laboratoire avec une charge de limonène de 10% ont été testés. Des échantillons ont pu être produits, mais manquent de stabilité dans l'impression. En effet les filaments plastifiés sont très ductiles, 'mous', et l'impression s'arrête donc au bout de quelques minutes lorsque le moteur fait se tordre le filament dans la machine, bloquant son entrée dans la buse. Ce phénomène pourrait potentiellement être réduit en refroidissant le filament juste avant son entrée dans la roue d'entraînement.

Les courbes DSC mesurées sur les échantillons FDM en Figure 5.11A montrent une cristallisation induite par exposition au solvant durant le procédé DDD, visible par l'absence de pic de cristallisation à froid pour l'échantillon traité (FDM-DDD). L'absence de pic de diffraction sur la Figure 5.11B appuie le caractère amorphe des substrats de PLA produits par FDM.

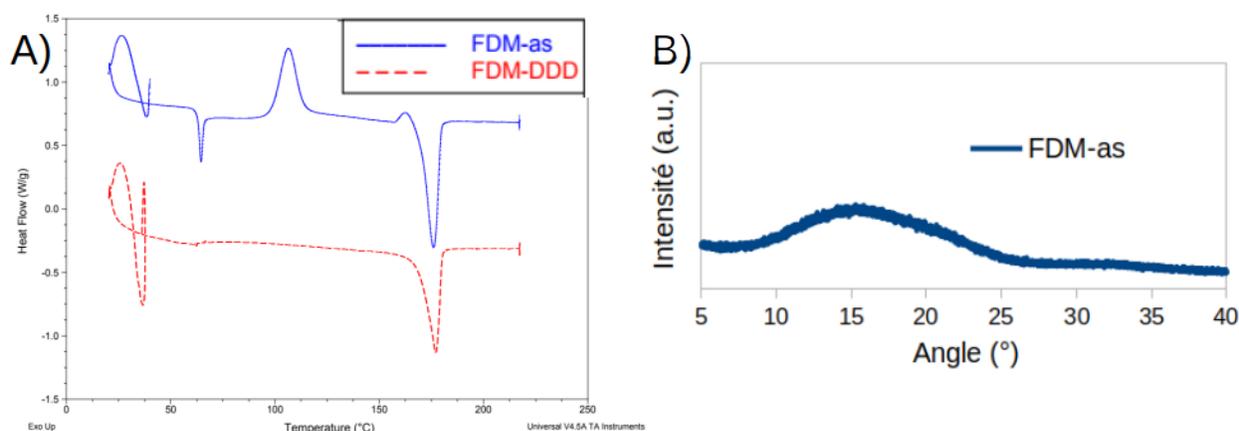


Figure 5.11 Analyse A) DSC (1^{er} cycle de chauffe) d'échantillon imprimé par FDM non traité (FDM-as) et traité au DDD (FDM-DDD), et B) DRX d'un échantillon FDM-as.

5.7 Expérimentations inabouties

Plusieurs tests effectués durant ce projet n'ont pas donné des résultats probants, et ne sont donc pas présentés en détail. En revanche, pour en garder une trace, le prochain paragraphe aborde ces étapes de la recherche. L'optimisation du PICVD a été d'abord tentée selon différents paramètres. En revanche, les substrats utilisés étaient imprimés avec la technique FDM en coupon plein. Il s'est avéré que ces substrats ne pouvaient pas être intéressants dans l'étude de l'effet des paramètres du PICVD sur l'hydrophobicité produite. En effet, la rugosité

créé par FDM entre les filaments déposés est trop importante et variable pour permettre la production d'échantillons reproductibles.

Pour augmenter la déposition par PICVD, il a aussi été tenté d'incorporer à la surface des échantillons du benzophénone, molécule très connue pour sa photosensibilité. Du benzophénone a été dissous dans de l'acétone, puis un échantillon de PLA a été introduit dans ce bain, pour se laisser enfler en surface. Ensuite, l'échantillon a été transféré à un bain d'eau pour refermer les chaînes de polymères, et ainsi bloquer les molécules dans le PLA. Cette méthode a effectivement produit des surfaces très hydrophobes, mais plus par DDD que par photoinitiation lors du PICVD. Des tests de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été entrepris à de nombreuses reprises pour étudier les effets de différents traitements, sans donner de résultats. L'introduction de limonène est considérée comme trop faible pour détecter la double liaison présente, puis l'étude de l'effet du DDD sur l'intégrité des chaînes de PLA n'a rien donné.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

Lors de ces deux années de travail ont été abordés de nombreux sujets, condensés dans ces points-ci :

- Les propriétés mécaniques du biopolymère PLA ont été modifiées

L'ajout de limonène dans la matrice de PLA a permis de réduire la fragilité de ce dernier, à des charges massiques de 15%. Les mélanges avec le PHBV n'ont pas été concluantes. Ces expériences n'ont en revanche pas été menées très loin, vu le défi de taille que représente la plastification efficace, à bon prix et respectueuse de l'environnement du PLA.

- Le PLA a été modifié vers des propriétés hydrophobes par structuration

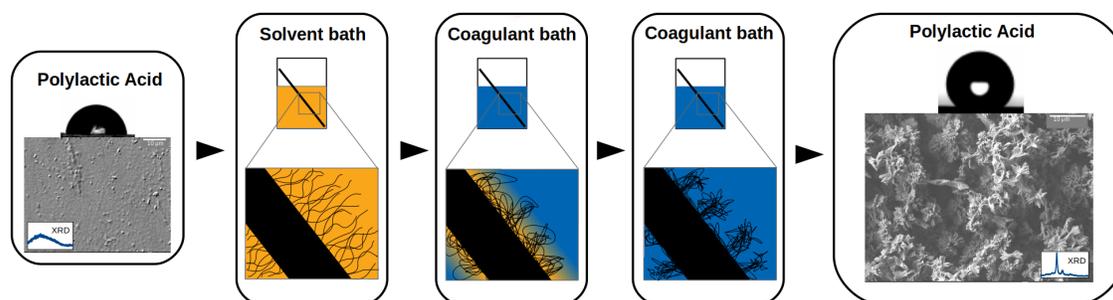


Figure 6.1 Résumé graphique de l'article présenté en Chapitre 3.

Pour conclure ce sujet, des substrats solides ont été rendus hydrophobes grâce à des structures hiérarchiques créées par des trempes successives dans un solvant, puis un coagulant. En 20 minutes et grâce à des solvants omniprésents en laboratoire, en industrie et dans la plupart des logis, le phénomène de mouillage du PLA a complètement été modifié par traitement DDD (voir Figure 6.1).

- Le PLA a été rendu hydrophobe par déposition d'une couche organique

Le PICVD a permis la déposition d'une couche organique sur différents substrats de PLA, permettant d'augmenter leur propriété hydrophobe (voir figure 6.2). Grâce à des précurseurs gazeux très courants dans la plupart des grosses industries consommatrices d'énergie (pétrochimie, production d'ammoniac), un traitement en une seule étape permet de faire croître une couche organique sur un substrat solide. Et ce grâce à un apport en énergie relativement faible et à bas coût, notamment de la lumière UV.

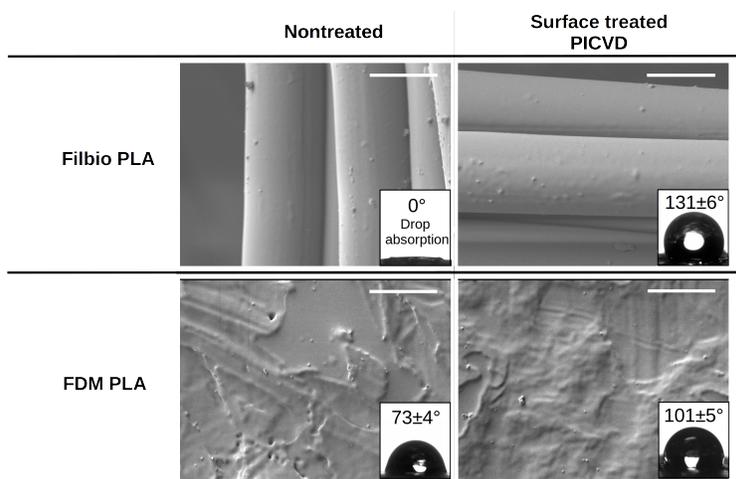


Figure 6.2 Images SEM avec insertion de gouttes déposées sur les surfaces avant et après traitement (voir Chapitre 4).

- L'effet des traitements de surface sur les propriétés des substrats a été étudiée

L'étude des propriétés mécaniques des filets commerciaux et des substrats produits en FDM a montré que les traitements de surface peuvent endommager le comportement physique du PLA. Le filet commercial Filbio® est endommagé par les deux traitements DDD et PICVD, par dégradation de la morphologie des filaments et par photodégradation, respectivement. Les substrats FDM se retrouvent d'autant plus fragilisés par l'irradiation UV qu'ils ne contiennent pas d'additifs stabilisants. En revanche la technique DDD n'entache pas les propriétés mécaniques du PLA imprimés. Du côté de l'effet de la mouillabilité sur l'entrée d'eau dans les filets, les tests de simulation de pluie démontrent que l'hydrophobicité des substrats n'influence pas la pénétration de la pluie lorsque le filet est légèrement incliné (10°), mais l'entrée de l'eau en est réduite lorsque le filet est incliné à 60°.

- Une méthode de maximisation de l'absorption de limonène sur le PLA a été développée

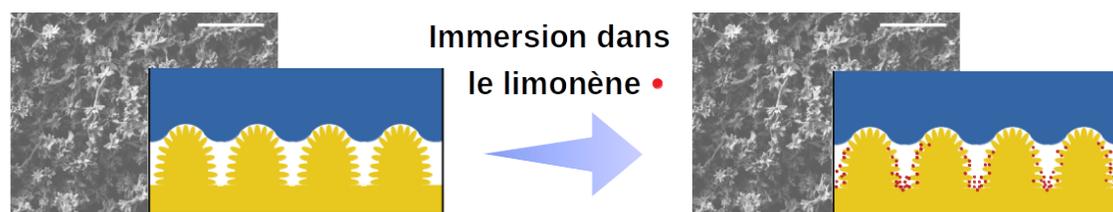


Figure 6.3 Illustration de la méthode développée d'incorporation de limonène

Pour augmenter l'efficacité des textiles d'exclusion, l'incorporation de molécules répulsives à la surface du PLA a été étudié, comme illustré en Figure 6.3. Grâce à l'intégration dans les

structures formées par DDD de limonène, une méthode d'amélioration des filets d'exclusion a été abordée.

6.2 Limitations et solutions possibles

En dépit de l'avancement effectué dans le présent projet, de nombreuses questions et obstacles sont encore à aborder.

- Les propriétés mécaniques du PLA ont été modifiées

La plastification entraînée par l'ajout de limonène est seulement effective à des relativement hautes charges, ce qui entraîne un souci de coût pour un éventuel développement industriel, et d'abaissement de la T_g sous ou similaire aux températures maximales d'utilisation (40 °C-50 °C). De plus, la stabilité temporelle de la plastification du limonène peut être mise à mal de par sa mobilité dans la matrice de PLA.

—> Les propriétés du limonène dans le PLA devraient être analysées plus en avant dans le cas d'une continuité, en particulier son temps de résidence avant de fuir le PLA. Une autre alternative peu discutée dans le présent projet, mais qui a fait partie des discussions avec les différents intervenants, est l'incorporation de limonène dans le PLA pour utiliser ses effets entomologiques, en plus des effets plastifiants. En effet des petites charges de limonène, combinées à un meilleur plastifiant, pourraient mener à un PLA mécaniquement utile et entomologiquement actif, car comprenant des composés répulsifs. La stabilité du limonène devrait encore faire partie des analyses à mener.

- Le PLA a été modifié vers des propriétés hydrophobes par structuration

Les structures produites par DDD sont dépendantes de plusieurs facteurs pouvant grandement affecter le succès de cette méthode. En effet la cristallinité du PLA empêche la dissolution des chaînes de PLA, ce qui rend le traitement DDD beaucoup moins efficace. Ainsi, pour le déployer sur des produits commerciaux, tout un développement en amont devrait être poursuivi. Pour un textile déjà onéreux, cela pourrait refroidir de nombreux producteurs. Le traitement DDD nécessitant une dissolution partielle du PLA, le traitement d'un filet déjà tricoté pourrait être difficile à cause des interactions des fibres, particulièrement dans les nœuds ou les filaments sont serrés entre eux. Aussi, la robustesse de la modification de surface et sa durabilité est à questionner. Par frottement et par énergie d'impact de l'eau, le caractère hydrophobe des surfaces traitées par DDD est perdu, ce qui peut bloquer son utilisation en agriculture.

—> Dans le cas hypothétique d'une collaboration avec un industriel produisant des filets, il serait intéressant de discuter de la possibilité de fabriquer des filaments de PLA amorphe,

pour ensuite les traiter par DDD et enfin les tisser. Aussi, l'utilisation de solvants plus 'agressifs' pour la dissolution des cristaux de PLA pourrait être pensée, en retardant son effet de dissolution par un travail à température plus basse, par exemple. D'ailleurs, ce dernier paramètre pourrait faire l'objet de recherches approfondies pour voir l'effet de sa modification sur le traitement DDD à l'acétone. La nécessité d'avoir des surfaces robustes est discutée lors du point sur l'entrée d'eau dans les filets.

- Le PLA a été rendu hydrophobe par déposition d'une couche organique

Le traitement PICVD entraîne une augmentation notable de l'hydrophobicité des substrats du PLA, mais comporte tout de même des lacunes. Son effet sur les propriétés mécaniques des polymères est discutable, le substrat étant par définition sensible à des apports d'énergie. De plus, l'hydrophobicité du filet Filbio[®] est relative, les gouttes d'eau déposées à sa surface étant absorbées avec le temps. Ce phénomène, lié au manque de déposition de couche organique sur les surfaces non exposées lors du PICVD (entre les microfilaments) et à la capillarité en résultant est problématique pour rendre hydrophobe un textile. Enfin, il serait intéressant de se pencher sur la composition exacte du film déposé sur PLA, pour en évaluer la nature, la toxicité potentielle ou encore les facteurs influençant sa durabilité (liaisons majoritairement créées suivant les paramètres de traitement par exemple).

→ Ainsi, une optimisation du procédé prenant en compte le temps minimum nécessaire pour un traitement efficace, une longueur d'onde minimisant la photodégradation et des stabilisateurs adéquats pourrait réduire les dommages liés au traitement UV. Aussi, le développement du PICVD vers un contrôle de la concentration de pentacarbonyle de fer serait très intéressant pour la suite de son utilisation. La composition et les liaisons chimiques du film déposé pourraient être étudiés par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X. De plus, utiliser la méthode FTIR pour étudier la composition des filets Filbio[®] pourrait être utile pour une suite du projet.

- L'effet des traitements de surface sur les propriétés des substrats a été étudiée

En plus des modifications des propriétés mécaniques réduites par la plupart des traitements, les simulations de pluie ont remis en question l'hypothèse liant les angles de contact à la pénétration de l'eau. Un filet hydrophobe ou superhydrophobe est observé ici comme inopérant pour réduire l'entrée d'eau dans les filets lorsque incliné à 10°, ce qui peut rendre difficile la réduction des attaques fongiques dans les cultures protégées.

→ D'une part, il serait intéressant d'étudier la fraction du filet d'exclusion qui présente des angles d'inclinaison proche de 10° en pratique, ce qui pourrait être faible (voir Figure 1.1, principalement la photographie de droite). Pour pallier au manque de contrôle sur la pénétration d'eau dans les filets, il est aussi possible de penser à des filets optimisés d'une autre

manière pour réduire l'humidité dans les cultures. Par exemple, un filet aux propriétés de mouillage différents selon la section pourrait être pensé. Avec une zone imperméable partant de la cime de la culture jusqu'à la mi-hauteur, puis une section hydrophobe sur tout la partie inférieure, on pourrait imaginer que l'eau serait plus vite évacuée par gravité après avoir dévalé le long du filet. En effet une surface hydrophobe pourrait permettre aux gouttes de tomber sans rester accrochées au polymère. La compagnie Texinov, fabriquant aujourd'hui les filets Filbio® PLA, produit une nouvelle gamme de filets d'exclusion combinant une partie 'perlante' (la pluie n'y pénétrant pas grâce à un film plastique soudé au filet) à un filet traditionnel. cette dernière partie pourrait être fonctionnalisée pour présenter des propriétés hydrophobes, aidant ainsi à la réduction de développement fongique sous filet.

- Une méthode de maximisation de l'absorption de limonène sur le PLA a été développée

Cette méthode, encore à ses balbutiements, fait face à certains problèmes. Les défis reliés à la production de filets traités au DDD mis à part, la robustesse mécanique (frottement) et thermodynamique (impact des gouttes) des structures créés par DDD pourrait influencer la longévité des textiles imprégnés. Encore, l'exposition à l'extérieur (oxygène, humidité, radiations solaires) pourrait poser problème pour la stabilité du limonène en surface.

→ L'efficacité de la répulsion des insectes, en fonction de l'incorporation de molécules en surface serait intéressante à étudier. Aussi, plusieurs options de molécules sont à envisager, pour trouver une combinaison optimale entre quantité d'adsorption, stabilité et caractère répulsif des molécules. Dans cette optique, il est possible de prendre en compte des composés proches du limonène comme le carvone ou le carvacrol par exemple. Pour ce qui est de la robustesse des structures, il est intéressant de constater que le limonène, comme la plupart des composés actifs en agriculture, est hydrophobe. Sa présence sur les filets n'est donc peut-être pas mise à mal par la pénétration d'eau dans les structures. La robustesse mécanique est plus délicate, et devrait être étudiée en lien avec l'efficacité phytosanitaire des filets développés pour déterminer la durée de vie d'une telle technologie. Encore, il pourrait être intéressant de coaguler des échantillons de PLA dans le limonène, pour observer comment cela pourrait influencer la perte de masse dans le temps.

6.3 Liste de contribution

— Publications scientifiques :

- A. Mukherjee, S. Knoch, G. Chouinard, J.R. Tavares, M.-J. Dumont, Use of bio-based polymers in agricultural exclusion nets : A perspective, *Biosyst. Eng.* 180 (2019) 121–145. doi :10.1016/j.biosystemseng.2019.01.017.
- S. Knoch, G. Chouinard, M. Dumont, J.R. Tavares, Dip-dip-dry : Solvent-induced tuning of polylactic acid surface properties, *Colloids Surfaces A.* 578 (2019) 123591. doi :10.1016/j.colsurfa.2019.123591.
- S. Knoch, F. Pelletier, M. Larose, G. Chouinard, M.-J. Dumont, J. R. Tavares, Surface modification of PLA nets intended for agricultural applications, Soumis à *Colloids Surfaces A.* le 29 novembre 2019.
- G. Chouinard, F. Pelletier, M. Larose, J. Tavares, S. Knoch, M.-J. Dumont, Insect netting : effect of mesh size on exclusion of some natural enemies of aphids under laboratory and orchard conditions, Unpublished.

— Activités de diffusion :

- Affiche : S. Knoch, M.-J. Dumont, G. Chouinard & J.R. Tavares, Development of Bio-Based Polymer Agricultural Netting, *Colloque du Centre de Recherche sur les systèmes Polymères et Composites à haute Performance (CREPEC)*, Montréal, QC (2018).
- Présentation orale : S. Knoch, M.-J. Dumont, G. Chouinard and J.R. Tavares, Development of Bio-Based Polymer Agricultural Netting, *Chemical Engineering Research day*, Montréal, QC (2019).
- Présentation orale : S. Knoch, M.-J. Dumont, G. Chouinard & J.R. Tavares, Modifying Polylactic Acid Surface Properties towards Hydrophobicity, *69th Canadian Chemical Engineering Conference*, Halifax, NS (2019).

RÉFÉRENCES

- [1] M. Mazoyer et L. Roudart, *Histoire des agriculteurs du monde. Du Néolithique à la crise contemporaine*, seuil éd., Paris, 2002.
- [2] “Food and Agriculture Organization (FAO). World agriculture : Towards 2015/2030-summary report. Retrieved from <http://www.fao.org/3/a-y3557e.pdf>.” Rapport technique, 2002.
- [3] S. Savary, L. Willocquet, S. J. Pethybridge, P. Esker, N. McRoberts et A. Nelson, “The global burden of pathogens and pests on major food crops,” *Nature Ecology and Evolution*, vol. 3, n^o. 3, p. 430–439, 2019. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1038/s41559-018-0793-y>
- [4] D. Tilman, K. G. Cassman, P. A. Matson, R. Naylor et S. Polasky, “Agricultural sustainability and intensive production practices,” *Nature*, vol. 418, n^o. 8, p. 671–677, 2002.
- [5] A. Mukherjee, S. Knoch, G. Chouinard, J. R. Tavares et M.-J. Dumont, “Use of bio-based polymers in agricultural exclusion nets : A perspective,” *Biosystems Engineering*, vol. 180, p. 121–145, 2019.
- [6] Phillips McDougall, “Evolution of the Crop Protection Industry since 1960,” n^o. November, 2018. [En ligne]. Disponible : <https://agribusinessintelligence.informa.com/resources/product-content/evolution-of-the-crop-protection-industry-since-1960>
- [7] FAO, “FAO in emergencies : Plant pests and diseases.” 2016. [En ligne]. Disponible : <http://www.fao.org/emergencies/emergency-types/plant-pests-and-diseases/en/>
- [8] G. Chouinard, A. Firlej et D. Cormier, “Going beyond sprays and killing agents : Exclusion, sterilization and disruption for insect pest control in pome and stone fruit orchards,” *Scientia Horticulturae*, vol. 208, p. 13–27, 2016. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423816301200>
- [9] J. A. Foley, N. Ramankutty, K. A. Brauman, E. S. Cassidy, J. S. Gerber, M. Johnston, N. D. Mueller, C. O’Connell, D. K. Ray, P. C. West, C. Balzer, E. M. Bennett, S. R. Carpenter, J. Hill, C. Monfreda, S. Polasky, J. Rockström, J. Sheehan, S. Siebert, D. Tilman et D. P. Zaks, “Solutions for a cultivated planet,” *Nature*, vol. 478, n^o. 7369, p. 337–342, 2011.
- [10] S. Longo, M. Mistretta, F. Guarino et M. Cellura, “Life Cycle Assessment of organic and conventional apple supply chains in the North of Italy,” *Journal*

- of *Cleaner Production*, vol. 140, p. 654–663, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.049>
- [11] A. Alaphilippe, F. Angevin, J. Buurma, T. Caffi, Y. Capowiez, S. Simon et J. Strassmeyer, “Application of DEXiPM ® as a tool to co-design pome fruit systems towards sustainability,” *Integrated protection of fruit crops*, vol. 91, p. 531–535, 2013.
- [12] M. Dassisti, F. Intini, M. Chimienti et G. Starace, “Thermography-enhanced LCA (Life Cycle Assessment) for manufacturing sustainability assessment. The case study of an HDPE (High Density Polyethylene) net company in Italy,” *Energy*, vol. 108, p. 7–18, 2016. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.043>
- [13] T. A. Hottle, M. M. Bilec et A. E. Landis, “Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 122, p. 295–306, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.03.002>
- [14] G. Chouinard, J. Veilleux, F. Pelletier, M. Larose, V. Philion, V. Joubert et D. Cormier, “Impact of Exclusion Netting Row Covers on ‘ Honeycrisp ’ Apple Trees Grown under Northeastern North American Conditions : Effects on Photosynthesis and Fruit Quality,” *Insects*, vol. 10, n°. 7, p. 214, 2019.
- [15] A. Bérard, G. S. Patience, G. Chouinard et J. R. Tavares, “Photo Initiated Chemical Vapour Deposition To Increase Polymer Hydrophobicity,” *Scientific Reports*, vol. 6, p. 31574, feb 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.nature.com/articles/srep31574https://www.nature.com/articles/srep31574.pdf>
- [16] European Parliament, “Directive 2009/128/EC of the European Parliament and the Council of 21 October 2009 establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides,” *October*, vol. 309, p. 71–86, 2009.
- [17] G. Scarascia-Mugnozza, C. Sica et G. Russo, “Plastic Materials in European Agriculture : Actual Use and Perspectives,” *Journal of Agricultural Engineering*, vol. 42, n°. 3, p. 15, 2012.
- [18] S. Castellano, G. Scarascia Mugnozza, G. Russo, D. Briassoulis, A. Mistriotis, S. Hemming et D. Waaijenberg, “Plastic Nets in Agriculture : A General Review of Types and Applications,” *Applied Engineering in Agriculture*, vol. 24, n°. 6, p. 799–808, 2008.
- [19] G. Chouinard, F. Pelletier, M. Larose, J. Tavares, S. Knoch et M.-J. Dumont, “Insect netting : effect of mesh size on exclusion of some natural enemies of aphids under laboratory and orchard conditions,” *Unpublished*.

- [20] D. Briassoulis, A. Mistriotis et D. Eleftherakis, “Mechanical behaviour and properties of agricultural nets-Part I : Testing methods for agricultural nets,” *Polymer Testing*, vol. 26, n^o. 6, p. 822–832, 2007.
- [21] “GloryTangGroup, High quality PLA weed mat- nonwoven spunbond fabric - biodegradable weed control fabric for gardening and agriculture, on Alibaba.” [En ligne]. Disponible : <https://glorytanggroup.en.alibaba.com/>
- [22] D. Briassoulis, G. Russo, D. Waaijenberg, G. Scarascia Mugnozza, S. Hemming, A. Mistriotis et S. Castellano, “Design and Use Criteria of Netting Systems for Agricultural Production in Italy,” *Journal of Agricultural Engineering*, vol. 39, n^o. 3, p. 31, 2012.
- [23] “BIOAGROTEX, Development of new agrotextiles from renewable resources and with a tailored biodegradability,” Organisation : Centexbel, Rapport technique, 2012. [En ligne]. Disponible : <https://cordis.europa.eu/project/rcn/89311/factsheet/en>
- [24] B. Gupta et N. Revagade, “Poly(lactic acid) fiber : An overview,” *Progress in Polymer Science*, vol. 32, p. 455–482, 2007.
- [25] O. Avinc et A. Khoddami, “OVERVIEW OF POLY(LACTIC ACID) (PLA) FIBRE. Part II : Wet Processing ; Pretreatment, Dyeing, Clearing, Finishing , and Washing Properties of Poly(lactic acid) Fibres,” *Fibre Chemistry*, vol. 42, n^o. 1, p. 59–69, 2010.
- [26] R. Dobson, “Mechanical exclusion and biological control strategies for the invasive brown marmorated stink bug, *Halyomorpha halys* (Hemiptera : Pentatomidae),” Thèse de doctorat, University of Kentucky., 2015.
- [27] R. Taylor, S. Shalhevet, I. Spharim, M. J. Berlinger et S. Lebiush-Mordechi, “Economic evaluation of insect-proof screens for preventing tomato yellow leaf curl virus of tomatoes in Israel,” *Crop Protection*, vol. 20, n^o. 7, p. 561–569, aug 2001. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261219401000229?via%3Dihub>
- [28] P. Ridgen, “To net or not to net.” 2008. [En ligne]. Disponible : <https://otcobirdnet.com.au/Orchard-Netting-Report.pdf>
- [29] G. Wypych, *Handbook of Material Weathering*. Toronto : ChemTec Publishing, 2013.
- [30] G. Q. Chen et M. K. Patel, “Plastics derived from biological sources : Present and future : A technical and environmental review,” *Chemical Reviews*, vol. 112, n^o. 4, p. 2082–2099, 2012.
- [31] L. Shen, J. Haufe et M. K. Patel, “Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009.” *Report for European polysaccharide network of excellence (EPNOE) and European bioplastics.*, 2009.

- [32] J. Mozejko-Ciesielska et R. Kiewisz, “Bacterial polyhydroxyalkanoates : Still fabulous?” *Microbiological Research*, vol. 192, n°. 2016, p. 271–282, 2016.
- [33] G. John, S. Nagarajan, P. K. Vemula, J. R. Silverman et C. K. Pillai, “Natural monomers : A mine for functional and sustainable materials – Occurrence, chemical modification and polymerization,” *Progress in Polymer Science*, vol. 92, p. 158–209, 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.008>
- [34] Y. Zhu, C. Romain et C. K. Williams, “Sustainable polymers from renewable resources,” *Nature*, vol. 540, n°. 7633, p. 354–362, 2016.
- [35] K. Hamad, M. Kaseem, M. Ayyoob, J. Joo et F. Deri, “Polylactic acid blends : The future of green, light and tough,” *Progress in Polymer Science*, vol. 85, p. 83–127, 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001>
- [36] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li et C. B. Park, “Poly(lactic acid) crystallization,” *Progress in Polymer Science*, vol. 37, n°. 12, p. 1657–1677, 2012. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>
- [37] T. Mekonnen, P. Mussone et D. Bressler, “Progress in bio-based plastics and plasticizing modification,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, p. 13 379–13 398, 2013.
- [38] R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke et H. Tsuji, *Poly(lactic acid) : synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Wiley, 2010. [En ligne]. Disponible : [https://www.wiley.com/en-ca/Poly\(lactic+acid\):+Synthesis,+Structures,+Properties,+Processing,+and+Applications-p-9780470293669](https://www.wiley.com/en-ca/Poly(lactic+acid):+Synthesis,+Structures,+Properties,+Processing,+and+Applications-p-9780470293669)
- [39] S. M. Anders et Stolta, “Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, p. 1123–1163, 2002.
- [40] S. P. Dubey, V. K. Thakur, S. Krishnaswamy, H. A. Abhyankar, V. Marchante et J. L. Brighton, “Progress in environmental-friendly polymer nanocomposite material from PLA : Synthesis, processing and applications,” *Vacuum*, vol. 146, p. 655–663, dec 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0042207X17305547>
- [41] L. Lim, R. Auras et M. Rubino, “Processing technologies for poly(lactic acid),” *Progress in Polymer Science*, vol. 33, p. 820–852, 2008.
- [42] R. M. Rasal, A. V. Janorkar et D. E. Hirt, “Poly(lactic acid) modifications,” *Progress in Polymer Science*, vol. 35, n°. 3, p. 338–356, 2010. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>
- [43] M. Nofar, D. Sacligil, P. J. Carreau, M. R. Kamal et M.-c. Heuzey, “Poly (lactic acid) blends : Processing, properties and applications,” *International Journal of*

- Biological Macromolecules*, vol. 125, p. 307–360, 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002>
- [44] S. Farah, D. G. Anderson et R. Langer, “Physical and mechanical properties of PLA , and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, p. 367–392, 2016. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- [45] S. Sato, D. Gondo, T. Wada, S. Kanehashi et K. Nagai, “Effects of various liquid organic solvents on solvent-induced crystallization of amorphous poly(lactic acid) film,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, n° 3, p. 1607–1617, feb 2013. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.38833><https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.38833>
- [46] L. Santonja-Blasco, A. Ribes-Greus et R. G. Alamo, “Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n° 3, p. 771–784, 2013. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.012>
- [47] S. Bocchini, K. Fukushima, A. Di Blasio, A. Fina, A. Frache et F. Geobaldo, “Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation,” *Biomacromolecules*, vol. 11, n° 11, p. 2919–2926, 2010.
- [48] Y. Yuryev, P. Wood-Adams, M. C. Heuzey, C. Dubois et J. Brisson, “Crystallization of polylactide films : An atomic force microscopy study of the effects of temperature and blending,” *Polymer*, vol. 49, n° 9, p. 2306–2320, 2008.
- [49] W. Y. Zhou, B. Duan, M. Wang et W. L. Cheung, “Crystallization kinetics of poly(L-lactide)/carbonated hydroxyapatite nanocomposite microspheres,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, n° 6, p. 4100–4115, sep 2009. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/app.30527>
- [50] J. Huang, M. S. Lisowski, J. Runt, E. S. Hall, R. T. Kean, N. Buehler et J. S. Lin, “Crystallization and Microstructure of Poly(l-lactide-co-meso-lactide) Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 31, n° 8, p. 2593–2599, apr 1998. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma9714629>
- [51] K. S. Anderson, K. M. Schreck et M. A. Hillmyer, “Toughening Polylactide,” *Polymer Reviews*, vol. 48, n° 1, p. 85–108, dec 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583720701834216><https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/15583720701834216>
- [52] J. B. Zeng, K. A. Li et A. K. Du, “Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends,” *RSC Advances*, vol. 5, n° 41, p. 32 546–32 565, 2015.

- [53] Y. Wang et M. A. Hillmyer, “Polyethylene-poly(L-lactide) diblock copolymers : Synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends,” *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 39, n°. 16, p. 2755–2766, aug 2001. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1254>
- [54] G. Singh, H. Bhunia, A. Rajor, R. N. Jana et V. Choudhary, “Mechanical properties and morphology of polylactide, linear low-density polyethylene, and their blends,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, n°. 1, p. 496–502, oct 2010. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/app.32305>
- [55] A. M. Zolali, V. Heshmati et B. D. Favis, “Ultratough Co-Continuous PLA/PA11 by Interfacially Percolated Poly(ether-b-amide),” *Macromolecules*, vol. 50, n°. 1, p. 264–274, jan 2017. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.6b02310>
- [56] E. Jalali Dil et B. D. Favis, “Localization of micro- and nano-silica particles in heterophase poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends,” *Polymer*, vol. 76, p. 295–306, oct 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386115301865?via%3Dihub>
- [57] M. Mihai, M. A. Huneault, B. D. Favis et H. Li, “Extrusion Foaming of Semi-Crystalline PLA and PLA/Thermoplastic Starch Blends,” *Macromolecular Bioscience*, vol. 7, n°. 7, p. 907–920, jul 2007. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/mabi.200700080>
- [58] P. A. Bhadane, A. H. Tsou, J. Cheng, M. D. Ellul et B. D. Favis, “Enhancement in interfacial reactive compatibilization by chain mobility,” *Polymer*, vol. 55, n°. 16, p. 3905–3914, 2014. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.023>
- [59] S. K. Nemani, R. K. Annavarapu, B. Mohammadian, A. Raiyan, J. Heil, M. A. Haque, A. Abdelaal et H. Sojoudi, “Surface Modification of Polymers : Methods and Applications,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 5, n°. 24, p. 1801247, feb 2018. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/admi.201801247>
- [60] G. S. Mann, L. P. Singh, P. Kumar, S. Singh et C. Prakash, “On briefing the surface modifications of polylactic acid : A scope for betterment of biomedical structures,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, n°. June, 2019.
- [61] U. Edlund, M. Ka et A.-c. Albertsson, “Single-Step Covalent Functionalization of Polylactide Surfaces,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 38, n°. 13, p. 8865–8871, 2005.

- [62] A. Höglund, M. Hakkarainen, U. Edlund et A.-c. Albertsson, “Surface Modification Changes the Degradation Process and Degradation Product Pattern of Polylactide,” *Langmuir*, vol. 26, n^o. 1, p. 378–383, 2010.
- [63] A. V. Janorkar, A. T. Metters et D. E. Hirt, “Modification of Poly(lactic acid) Films : Enhanced Wettability from Surface-Confined Photografting and Increased Degradation Rate Due to an Artifact of the Photografting Process,” *Macromolecules*, vol. 37, p. 9151–9159, 2004.
- [64] A. Ortner, A. Pellis, C. Gamerith, A. O. Yebra, D. Scaini, I. Kaluzna, D. Mink, S. D. Wildeman, E. H. Acero et G. M. Guebitz, “Superhydrophobic functionalization of cutinase activated poly(lactic acid) surfaces,” *Green Chemistry*, vol. 19, p. 816–822, 2017.
- [65] J. Gu, P. Xiao, P. Chen, L. Zhang, H. Wang, L. Dai, L. Song, Y. Huang, J. Zhang et T. Chen, “Functionalization of Biodegradable PLA Nonwoven Fabric as Superoleophilic and Superhydrophobic Material for Efficient Oil Absorption and Oil / Water Separation,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, p. 5968–5973, 2017.
- [66] L. Li, W. Huang, B. Wang, W. Wei, Q. Gu et P. Chen, “Properties and structure of polylactide/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) blend fibers,” *Polymer*, vol. 68, p. 183–194, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.024>
- [67] J. C. C. Yeo, J. K. Muiruri, W. Thitsartarn, Z. Li et C. He, “Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials : Approaches, advantages and applications,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 92, p. 1092–1116, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.006>
- [68] M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, J. López et J. M. Kenny, “Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 121, p. 265–275, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.056>
- [69] R. Hufenus, F. A. Reifler, K. Maniura-Weber, A. Spierings et M. Zinn, “Biodegradable bicomponent fibers from renewable sources : Melt-spinning of poly(lactic acid) and poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)],” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 297, n^o. 1, p. 75–84, jan 2012.
- [70] Y. He, Z. Hu, M. Ren, C. Ding, P. Chen, Q. Gu et Q. Wu, “Evaluation of PHBHHx and PHBV/PLA fibers used as medical sutures,” *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, vol. 25, n^o. 2, p. 561–571, feb 2014.
- [71] J. S. Lim, K. I. Park, G. S. Chung et J. H. Kim, “Effect of composition ratio on the thermal and physical properties of semicrystalline PLA/PHB-HHx composites,”

- Materials Science and Engineering C*, vol. 33, n^o. 4, p. 2131–2137, 2013. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.030>
- [72] X. Huang, X. Tao, Z. Zhang et P. Chen, “Properties and performances of fabrics made from bio-based and degradable polylactide acid/poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) filament yarns,” *Textile Research Journal*, vol. 87, n^o. 20, p. 2464–2474, dec 2017. [En ligne]. Disponible : <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0040517516671128>
- [73] S. Pivsa-Art, N. Srisawat, N. O-Charoen, S. Pavasupree et W. Pivsa-Art, “Preparation of Knitting Socks from Poly (Lactic Acid) and Poly [(R)-3-Hydroxybutyrate-co-(R)-3-Hydroxyvalerate] (PHBV) Blends for Textile Industrials,” *Energy Procedia*, p. 589–597, jan 2011. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610211018224>
- [74] L. M. W. K. Gunaratne et R. A. Shanks, “Miscibility, melting, and crystallization behavior of poly(hydroxybutyrate) and poly(D,L-lactic acid) blends,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 48, n^o. 9, p. 1683–1692, sep 2008. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/pen.21051>
- [75] M. L. Focarete, M. Scandola, P. Dobrzynski et M. Kowalczyk, “Miscibility and mechanical properties of blends of (L)-lactide copolymers with atactic poly(3-hydroxybutyrate),” *Macromolecules*, vol. 35, n^o. 22, p. 8472–8477, 2002.
- [76] B. M. P. Ferreira, C. A. C. Zavaglia et E. A. R. Duek, “Films of PLLA/PHBV : Thermal, Morphological, and Mechanical Characterization,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, n^o. 11, p. 2898–2906, 2002.
- [77] A. M. El-Hadi, “Effect of processing conditions on the development of morphological features of banded or nonbanded spherulites of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and polylactic acid (PLLA) blends,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 51, n^o. 11, p. 2191–2202, nov 2011. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/pen.21991>
- [78] Y. Hu, H. Sato, J. Zhang, I. Noda et Y. Ozaki, “Crystallization behavior of poly(l-lactic acid) affected by the addition of a small amount of poly(3-hydroxybutyrate),” *Polymer*, vol. 49, n^o. 19, p. 4204–4210, 2008. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108006113>
- [79] L. Zhang, C. Xiong et X. Deng, “Miscibility, crystallization and morphology of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends,” *Polymer*, vol. 37, n^o. 2, p. 235–241, 1996.
- [80] M. R. Nanda, M. Misra et A. K. Mohanty, “The Effects of Process Engineering on the Performance of PLA and PHBV Blends,” *Macromolecular Materials and*

- Engineering*, vol. 296, n° 8, p. 719–728, aug 2011. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/mame.201000417>
- [81] K. Zhang, A. K. Mohanty et M. Misra, “Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with balanced properties,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 4, n° 6, p. 3091–3101, 2012.
- [82] Q. Liu, C. Wu, H. Zhang et B. Deng, “Blends of polylactide and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with low content of hydroxyvalerate unit : Morphology, structure, and property,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, n° 42, nov 2015. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/app.42689>
- [83] H. Zhao, Z. Cui, X. Sun, L.-S. Turng et X. Peng, “Morphology and Properties of Injection Molded Solid and Microcellular Polylactic Acid/Polyhydroxybutyrate-Valerate (PLA/PHBV) Blends,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n° 7, p. 2569–2581, feb 2013. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/ie301573y>
- [84] J. P. Mofokeng et A. S. Luyt, “Dynamic mechanical properties of PLA/PHBV, PLA/PCL, PHBV/PCL blends and their nanocomposites with TiO₂ as nanofiller,” *Thermochimica Acta*, vol. 613, p. 41–53, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.019>
- [85] S. Modi, K. Koelling et Y. Vodovotz, “Assessing the mechanical, phase inversion, and rheological properties of poly-[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] (PHBV) blended with poly-(L-lactic acid) (PLA),” *European Polymer Journal*, vol. 49, n° 11, p. 3681–3690, 2013. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.036>
- [86] Y. He, Z. Hu et M. Ren, “Evaluation of PHBHHx and PHBV / PLA fibers used as medical sutures,” *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, vol. 25, p. 561–571, 2014.
- [87] R. Sca, A. Maio et F. Lopresti, “Effect of graphene and fabrication technique on the release kinetics of carvacrol from polylactic acid,” *composites Science and Technology*, vol. 169, n°. November 2018, p. 60–69, 2019.
- [88] A. Ruellan, A. Guinault, C. Sollogoub, V. Ducruet et S. Domenek, “Solubility factors as screening tools of biodegradable toughening agents of polylactide,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, n° 48, p. n/a–n/a, dec 2015. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/app.42476>
- [89] G. Mele, E. Bloise, F. Cosentino, D. Lomonaco, F. Avelino, T. Marciànò, C. Massaro, S. E. Mazzetto, L. Tammaro, A. G. Scalone, M. Schioppa et R. Terzi, “Influence of

- Cardanol Oil on the Properties of Poly(lactic acid) Films Produced by Melt Extrusion,” *ACS Omega*, vol. 4, n° 1, p. 718–726, 2019.
- [90] H. Moustafa, N. El Kissi, A. I. Abou-Kandil, M. S. Abdel-Aziz et A. Dufresne, “PLA/PBAT bionanocomposites with antimicrobial natural rosin for green packaging,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, n° 23, p. 20 132–20 141, 2017.
- [91] A. F. Thomas et Y. Bessiere, “Limonene,” *Natural Product Reports*, vol. 6, n° 3, p. 291–309, 1989.
- [92] C. J. Clarke, W.-C. Tu, O. Levers, A. Bröhl et J. P. Hallett, “Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes,” *Chemical Reviews*, vol. 118, n° 2, p. 747–800, jan 2018. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00571>
- [93] R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Carà, J. A. Lopez-Sanchez et M. Pagliaro, “Limonene : A versatile chemical of the bioeconomy,” *Chemical Communications*, vol. 50, n° 97, p. 15 288–15 296, 2014. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/C4CC06147K>
- [94] M. Jacque, “La production de jus d’orange s’écroule au plus bas depuis 1990.” [En ligne]. Disponible : <https://www.lesechos.fr/2016/08/la-production-de-jus-dorange-secroule-au-plus-bas-depuis-1990-212373>
- [95] J. M. Onyari, F. Mulaa, J. Muia et P. Shiundu, “Biodegradability of Poly (lactic acid), Preparation and Characterization of PLA/Gum Arabic Blends,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 16, p. 205–212, 2008.
- [96] H. Soto-Valdez, R. Auras et E. Peralta, “Fabrication of poly(lactic acid) films with resveratrol and the diffusion of resveratrol into ethanol,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121, n° 2, p. 970–978, jul 2011. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/app.33687>
- [97] S. W. Hwang, J. K. Shim, S. E. Selke, H. Soto-Valdez, L. Matuana, M. Rubino et R. Auras, “Poly(L-lactic acid) with added α -tocopherol and resveratrol : Optical, physical, thermal and mechanical properties,” *Polymer International*, vol. 61, n° 3, p. 418–425, 2012.
- [98] M. P. Arrieta, J. López, S. Ferrándiz et M. A. Peltzer, “Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications,” *Polymer Testing*, vol. 32, n° 4, p. 760–768, 2013. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941813000561>
- [99] M. P. Arrieta, J. López, A. Hernández et E. Rayón, “Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications,” *European Polymer*

- Journal*, vol. 50, p. 255–270, 2014. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430571300548X>
- [100] E. Morici, R. Arrigo et N. Tzankova, “Quercetin as natural stabilizing agent for biopolymer,” dans *AIP Conference Proceedings 1599*, vol. 314, 2014.
- [101] R. Arrigo et N. T. Dintcheva, “Natural Anti-oxidants for Bio-polymeric Materials,” *Archives in Chemical Research*, vol. 1, n°. 2, p. 13, 2017.
- [102] H. Kang, Y. Li, M. Gong, Y. Guo, Z. Guo, Q. Fang et X. Li, “An environmentally sustainable plasticizer toughened polylactide,” *RSC Advances*, vol. 8, n°. 21, p. 11 643–11 651, 2018.
- [103] M.-p. Ho, K.-t. Lau, H. Wang et D. Hui, “Improvement on the properties of polylactic acid (PLA) using bamboo charcoal particles,” *Composites Part B*, vol. 81, p. 14–25, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.048>
- [104] C. M. Righetti, P. Cinelli, N. Mallegni, A. C. Massa, M. Irakli et A. Lazzeri, “Effect of the Addition of Natural Rice Bran Oil on the Thermal, Mechanical, Morphological and Viscoelastic Properties of Poly(Lactic Acid),” 2019.
- [105] M. Gurgel, A. Vieira, M. Altenhofen, L. Oliveira et M. M. Beppu, “Natural-based plasticizers and biopolymer films : A review,” *European Polymer Journal*, vol. 47, n°. 3, p. 254–263, 2011. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>
- [106] I. Armentano, E. Fortunati, N. Burgos, F. Dominici, F. Luzi, K. Yoon, J. Ahn, S. Kang, S. Fiori, A. Jim et M. Kenny, “Bio-based PLA _ PHB plasticized blend films : Processing and structural characterization,” *LWT - Food Science and Technology*, vol. 64, p. 980–988, 2015.
- [107] R. Sca et F. Lopresti, “Processing , structure , property relationships and release kinetics of electrospun PLA / Carvacrol membranes,” *European Polymer Journal*, vol. 100, n°. December 2017, p. 165–171, 2018.
- [108] K. Boonruang, N. Kerddonfag, W. Chinsirikul, E. J. Mitcham et V. Chonhenchob, “Antifungal effect of poly(lactic acid) films containing thymol and R(-)-carvone against anthracnose pathogens isolated from avocado and citrus,” *Food Control*, vol. 78, p. 85–93, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713517300750>
- [109] Ł. Łopusiewicz, F. Jędra et M. Mizielińska, “New Poly(lactic acid) Active Packaging Composite Films Incorporated with Fungal Melanin,” 2018.
- [110] Y. Qin, W. Li, D. Liu, M. Yuan et L. Li, “Development of active packaging film made from poly (lactic acid) incorporated essential oil,” *Progress in*

- Organic Coatings*, vol. 103, p. 76–82, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.017>
- [111] M. Khodayari, A. Akhondzadeh, A. Khanjari, A. Misaghi et A. Kamkar, “Effect of poly(lactic acid) films incorporated with different concentrations of *Tanacetum balsamita* essential oil, propolis ethanolic extract and cellulose nanocrystals on shelf life extension of vacuum-packed cooked sausages,” *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 19, n°. November 2018, p. 200–209, 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.11.009>
- [112] P. A. Ulloa, J. Vidal, C. Lopéz de Dicastillo, F. Rodriguez, A. Guarda, R. M. S. Cruz et M. J. Galotto, “Development of poly(lactic acid) films with propolis as a source of active compounds : Biodegradability, physical, and functional properties,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, n°. 8, p. 47090, feb 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/app.47090>
- [113] S. M. Bhasney, R. Patwa, A. Kumar et V. Katiyar, “Plasticizing effect of coconut oil on morphological, mechanical, thermal, rheological, barrier, and optical properties of poly(lactic acid) : A promising candidate for food packaging,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, n°. 41, p. 1–12, 2017.
- [114] R. Arrigo, E. Morici et N. T. Dintcheva, “Biopolyester-based systems containing naturally occurring compounds with enhanced thermooxidative stability,” *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials*, vol. 14, n°. 4, p. e455–e462, 2016.
- [115] F. Pan, L. Chen, Y. Jiang, L. Xiong, L. Min, J. Xie, J. Qi, H. Xiao, Y. Chen et C. F. De Hoop, “Bio-based UV protective films prepared with polylactic acid (PLA) and *Phoebe zhenan* extractives,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 119, p. 582–587, nov 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018318117>
- [116] W. Zhang, C. Huang, O. Kusmartseva, N. L. Thomas et E. Mele, “Electrospinning of polylactic acid fibres containing tea tree and manuka oil,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 117, p. 106–111, aug 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381514817301190>
- [117] M. P. Arrieta, M. d. M. Castro-López, E. Rayón, L. F. Barral-Losada, J. M. López-Vilariño, J. López et M. V. González-Rodríguez, “Plasticized Poly(lactic acid)–Poly(hydroxybutyrate) (PLA–PHB) Blends Incorporated with Catechin Intended for Active Food-Packaging Applications,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 62, n°. 41, p. 10 170–10 180, oct 2014. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf5029812>

- [118] F. Iñiguez-Franco, H. Soto-Valdez, E. Peralta, J. F. Ayala-Zavala, R. Auras et N. Gámez-Meza, “Antioxidant Activity and Diffusion of Catechin and Epicatechin from Antioxidant Active Films Made of Poly(l -lactic acid),” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 60, n°. 26, p. 6515–6523, jul 2012. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf300668u>
- [119] B. Brüster, Y.-O. Adjoua, R. Dieden, P. Gysan, C. E. Federico, V. Berthé et F. Adiego, “Plasticization of Polylactide with Myrcene and Limonene as Bio-Based Plasticizers : Conventional vs. Reactive Extrusion,” *Polymers*, vol. 11, n°. 8, p. 1363, 2019.
- [120] O. Talon et M. Nova, “Greening the Life Cycle of Polylactide : Why We Need Transparency in LCA,” dans *4th International Conference on Life Cycle approaches, Lille, November 2014*, 2014.
- [121] T. A. Hottle, M. M. Bilec et A. E. Landis, “Sustainability assessments of bio-based polymers,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n°. 9, p. 1898–1907, 2013. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.016>
- [122] K. Changwichan, T. Silalertruksa et S. H. Gheewala, “Eco-efficiency assessment of bioplastics production systems and end-of-life options,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 10, n°. 4, p. 1–15, 2018.
- [123] C. Belley, “Comparative life cycle assessment report of food packaging products. Final assessment report for Cascades Speciality Products Group Consumer Product Packaging,” CIRAIG, Rapport technique, 2011.
- [124] A. Djukić-Vuković, D. Mladenović, J. Ivanović, J. Pejin et L. Mojović, “Towards sustainability of lactic acid and poly-lactic acid polymers production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 108, p. 238–252, jul 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211930190X>
- [125] M. D. Tabone, J. J. Cregg, E. J. Beckman et A. E. Landis, “Sustainability Metrics : Life Cycle Assessment and Green Design in Polymers,” *Environmental Science & Technology*, vol. 44, n°. 21, p. 8264–8269, nov 2010. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es101640n>
- [126] R. Geyer, J. R. Jambeck et K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made,” *Science Advances*, vol. 3, n°. 7, p. 25–29, 2017.
- [127] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre et J. E. Nava-Saucedo, “Polymer biodegradation : Mechanisms and estimation techniques - A review,” *Chemosphere*, vol. 73, n°. 4, p. 429–442, 2008.
- [128] B. Hermann, L. Debeer, B. De Wilde, K. Blok et M. Patel, “To compost or not to compost : Carbon and energy footprints of biodegradable materials’ waste treatment,”

- Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, n^o. 6, p. 1159–1171, jun 2011. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391011000206?via%3Dihub>
- [129] T. P. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester et F. R. Wurm, “Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 58, n^o. 1, p. 50–62, 2019.
- [130] A. Jarerat, Y. Tokiwa et H. Tanaka, “Production of poly(l-lactide)-degrading enzyme by *Amycolatopsis orientalis* for biological recycling of poly(l-lactide),” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 72, n^o. 4, p. 726–731, sep 2006. [En ligne]. Disponible : <http://link.springer.com/10.1007/s00253-006-0343-4>
- [131] M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran et M. Jacquot, “Poly-Lactic Acid : Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies,” *comprehensive reviews in food science and food safety*, vol. 9, p. 552–571, 2010.
- [132] L. C. Wadsworth, D. G. Hayes, A. L. Wszelaki, T. L. Washington, J. Martin, J. Lee, R. Raley, C. T. Pannell, S. Dharmalingam, C. Miles, A. M. Saxton et D. A. Inglis, “Evaluation of Degradable Spun-Melt 100% Polylactic Acid Nonwoven Mulch Materials in a Greenhouse Environment,” *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 8, n^o. 4, p. 155892501300800, dec 2013. [En ligne]. Disponible : <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/155892501300800414>
- [133] M. M. Moreno, S. González-Mora, J. Villena, J. A. Campos et C. Moreno, “Deterioration pattern of six biodegradable, potentially low-environmental impact mulches in field conditions,” *Journal of Environmental Management*, vol. 200, p. 490–501, sep 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717305881>
- [134] S. Kasirajan et M. Ngouajio, “Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications : a review,” *Agronomy for Sustainable Development*, vol. 32, n^o. 2, p. 501–529, apr 2012. [En ligne]. Disponible : <http://link.springer.com/10.1007/s13593-011-0068-3>
- [135] “YaolongNonwoven®.” [En ligne]. Disponible : <http://www.yaolongnonwoven.com/en/Non-woven-for-Agriculture-and-Horticulture/>
- [136] M. Noruzi, “Electrospun nanofibres in agriculture and the food industry : a review,” *journal of the*, vol. 96, n^o. September 2015, p. 4663–4678, 2016.
- [137] N. L. Garcia, M. Fascio, M. I. Errea, A. Dufresne, S. Goyanes et N. D’Accorso, “Absorption of Siderite Within a Chemically Modified Poly(lactic acid) Based Composite Material for Agricultural Applications,” *Journal of Polymers and the*

- Environment*, vol. 26, n^o. 5, p. 2173–2181, may 2018. [En ligne]. Disponible : <http://link.springer.com/10.1007/s10924-017-1119-x>
- [138] Texinov, “Anti-insect netting FILBIO ® BIOTHRIPS ®.” [En ligne]. Disponible : <https://www.protection-textile-agriculture.texinov.com/en/product/filbio/>
- [139] C. Bruel, S. Queffeuilou, G. S. Patience, T. Darlow, N. Virgilio et J. R. Tavares, “Experimental Methods in Chemical Engineering : Contact Angles,” *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 97, n^o. 4, p. 832–842, 2018.
- [140] S. Wang, K. Liu, X. Yao et L. Jiang, “Bioinspired Surfaces with Superwettability : New Insight on Theory, Design, and Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 115, n^o. 16, p. 8230–8293, aug 2015. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cr400083y>
- [141] J. T. Korhonen, T. Huhtamäki, O. Ikkala et R. H. A. Ras, “Reliable measurement of the receding contact angle,” *Langmuir*, vol. 29, n^o. 12, p. 3858–3863, 2013. [En ligne]. Disponible : <https://users.aalto.fi/~rras/publications/47.pdf><https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la400009m>
- [142] C. Zhou, Z. Chen, H. Yang, K. Hou, X. Zeng, Y. Zheng et J. Cheng, “Nature-Inspired Strategy toward Superhydrophobic Fabrics for Versatile Oil/Water Separation,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, n^o. 10, p. 9184–9194, 2017.
- [143] X. Zhao, Y. Su, J. Cao, Y. Li, R. Zhang, Y. Liu et Z. Jiang, “Fabrication of antifouling polymer–inorganic hybrid membranes through the synergy of biomimetic mineralization and nonsolvent induced phase separation,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n^o. 14, p. 7287–7295, feb 2015. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c5ta00654f#!divAbstract>
- [144] W. Wang, K. Lockwood, L. M. Boyd, M. D. Davidson, S. Movafaghi, H. Vahabi, S. R. Khetani et A. K. Kota, “Superhydrophobic Coatings with Edible Materials,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, n^o. 29, p. 18 664–18 668, 2016.
- [145] A. Lafuma et D. Quéré, “Superhydrophobic states,” *Nature Materials*, vol. 2, n^o. 7, p. 457–460, jul 2003. [En ligne]. Disponible : <http://www.nature.com/articles/nmat924>
- [146] L. R. J. Scarratt, U. Steiner et C. Neto, “A review on the mechanical and thermodynamic robustness of superhydrophobic surfaces,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 246, n^o. May, p. 133–152, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.018>
- [147] R. N. Wenzel, “Resistance of solid surfaces to wetting by water,” *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, n^o. 8, p. 988–994, aug 1936.

- [148] W. Fang, H.-y. Guo, B. Li, Q. Li et X.-q. Feng, “Revisiting the Critical Condition for the Cassie Wenzel Transition on Micropillar-Structured Surfaces,” *Langmuir*, vol. 34, p. 3838–3844, 2018.
- [149] K. Koch, B. Bhushan et W. Barthlott, “Multifunctional surface structures of plants : An inspiration for biomimetics,” *Progress in Materials Science*, vol. 54, n°. 2, p. 137–178, feb 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642508000704>
- [150] D. Quéré, “Non-sticking drops,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, n°. 11, p. 2495–2532, 2005.
- [151] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia et L. Jiang, “Petal Effect : A Superhydrophobic State with High Adhesive Force,” *Langmuir*, vol. 24, n°. 8, p. 4114–4119, feb 2008. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/la703821h>
- [152] Y. Y. Yan, N. Gao et W. Barthlott, “Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process : A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 169, n°. 2, p. 80–105, dec 2011. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868611001552>
- [153] J. Zhao, X. Zhao, Z. Jiang et Z. Li, “Biomimetic and bioinspired membranes : Preparation and application,” *Progress in Polymer Science*, vol. 39, n°. 9, p. 1668–1720, 2014. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.06.001>
- [154] X. Zhang, N. Zhao, S. Liang, X. Lu, X. Li, Q. Xie, X. Zhang et J. Xu, “Facile Creation of Biomimetic Systems at the Interface and in Bulk,” *Advanced Materials*, vol. 20, n°. 15, p. 2938–2946, aug 2008. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/adma.200800626>
- [155] Minglin Ma, Yu Mao, Malancha Gupta, Karen K. Gleason, et G. C. Rutledge, “Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition,” *Macromolecules*, vol. 38, p. 9742–9748, 2005. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma0511189>
- [156] S. M. Hurst, B. Farshchian, J. Choi, J. Kim et S. Park, “A universally applicable method for fabricating superhydrophobic polymer surfaces,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 407, p. 85–90, 2012. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.05.012>
- [157] X. Di, W. Zhang, D. Zang, F. Liu, Y. Wang et C. Wang, “A novel method for the fabrication of superhydrophobic nylon net,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 306, p. 53–59, 2016. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.137>

- [158] J. Ju, X. Hou, Y. S. Zhang, A. Khademhosseini, X. Yao et Q. Liu, “A highly stretchable and robust non-fluorinated superhydrophobic surface,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n°. 31, p. 16 273–16 280, 2017.
- [159] T. Zhu, C. Cai, C. Duan, S. Zhai, S. Liang, Y. Jin, N. Zhao et J. Xu, “Robust Polypropylene Fabrics Super-Repelling Various Liquids : A Simple, Rapid and Scalable Fabrication Method by Solvent Swelling,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, n°. 25, p. 13 996–14 003, jul 2015. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03056>
- [160] V. Labonté, “Déposition d’un revêtement organique par voie photochimique sur des particules employées dans le contrôle de la qualité des médicaments injectables,” Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal, 2016.
- [161] C. A. D. Dion et J. R. Tavares, “Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review),” *Powder Technology*, vol. 239, p. 484–491, 2013. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.02.024>
- [162] C. A. D. Dion, W. Raphael, E. Tong et J. R. Tavares, “Photo-initiated chemical vapor deposition of thin films using syngas for the functionalization of surfaces at room temperature and near-atmospheric pressure,” *Surface & Coatings Technology*, vol. 244, p. 98–108, 2014. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.043>
- [163] D. Farhanian, G. D. Crescenzo et J. R. Tavares, “Kinetics, Chemistry, and Morphology of Syngas Photoinitiated Chemical Vapor Deposition,” *Langmuir*, vol. 33, p. 1780–1791, 2017.
- [164] V. Labonté, A. Marion, N. Virgilio et J. R. Tavares, “Gas-Phase Surface Engineering of Polystyrene Beads Used to Challenge Automated Particle Inspection Systems,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, n°. 27, p. 7362–7372, jul 2016. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.6b01573>
- [165] S. Hosseinasab, N. Faucheux, G. Soucy et J. R. Tavares, “Full range of wettability through surface modification of single-wall carbon nanotubes by photo-initiated chemical vapour deposition,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 325, p. 101–113, oct 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717307775?via%3Dihub>
- [166] T. Javanbakht, S. Laurent, D. Stanicki, W. Raphael et J. R. Tavares, “Charge effect of superparamagnetic iron oxide nanoparticles on their surface functionalization by photo-initiated chemical vapour deposition,” *Journal of*

- Nanoparticle Research*, vol. 17, n°. 12, p. 462, dec 2015. [En ligne]. Disponible : <http://link.springer.com/10.1007/s11051-015-3276-y>
- [167] W. Raphael, T. Martel, V. Landry et J. R. Tavares, “Surface engineering of wood substrates to impart barrier properties : a photochemical approach,” *Wood Science and Technology*, vol. 52, n°. 1, p. 193–207, jan 2018. [En ligne]. Disponible : <http://link.springer.com/10.1007/s00226-017-0973-y>
- [168] T. Javanbakht, W. Raphael et J. R. Tavares, “Physicochemical properties of cellulose nanocrystals treated by photo-initiated chemical vapour deposition (PICVD),” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 94, n°. 6, p. 1135–1139, jun 2016. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/cjce.22473>
- [169] H. N. Lari, D. Farhanian, D. C. Bo, G. S. Patience, G. D. Crescenzo, J. Chaouki et J. R. Tavares, “Shedding light on iron pentacarbonyl photochemistry through a CVD case study,” *Catalysis Communications*, vol. 100, p. 19–23, 2017.
- [170] S. Hosseinasab, N. Fauchoux, G. Soucy et J. R. Tavares, “Reaction kinetics and temperature effects in syngas photo-initiated chemical vapor deposition on single-walled carbon nanotubes,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 21, n°. 6, 2019.
- [171] N. Naga, Y. Yoshida, M. Inui, K. Noguchi et S. Murase, “Crystallization of amorphous poly(lactic acid) induced by organic solvents,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, n°. 4, p. 2058–2064, feb 2011. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.32890>
- [172] N. Naga, Y. Yoshida, K. Noguchi et S. Murase, “Crystallization of Amorphous Poly(Lactic Acid) Induced by Vapor of Acetone to Form High Crystallinity and Transparency Specimen,” *open journal of polymer chemistry*, vol. 3, p. 29–33, feb 2013. [En ligne]. Disponible : <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=31222>
- [173] S. Knoch, G. Chouinard, M.-j. Dumont et J. R. Tavares, “Dip-dip-dry : Solvent-induced tuning of polylactic acid surface properties,” *Colloids and Surfaces A*, vol. 578, p. 123591, 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123591>
- [174] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair et R. P. John, “Bioresource Technology An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research,” *Bioresource Technology*, vol. 101, n°. 22, p. 8493–8501, 2010. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
- [175] A. Gao, Y. Zhao, Q. Yang, Y. Fu et L. Xue, “Facile preparation of patterned petal-like PLA surfaces with tunable water micro-droplet adhesion properties based on stereo-

- complex co-crystallization from non-solvent induced phase separation processes,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, n°. 31, p. 12 058–12 064, dec 2016.
- [176] E. Bormashenko, O. Gendelman et G. Whyman, “Superhydrophobicity of Lotus Leaves versus Birds Wings : Different Physical Mechanisms Leading to Similar Phenomena,” *Langmuir*, vol. 28, n°. 42, p. 14 992–14 997, feb 2012. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/la303340xhttps://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/la303340x>
- [177] Q. F. Xu, B. Mondal et A. M. Lyons, “Fabricating Superhydrophobic Polymer Surfaces with Excellent Abrasion Resistance by a Simple Lamination Templating Method,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, n°. 9, p. 3508–3514, sep 2011. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am200741f>
- [178] E. Kasperek, D. Thiry, J. R. Tavares, M. R. Wertheimer, R. Snyders et P.-L. Girard-Lauriault, “Growth mechanisms of sulfur-rich plasma polymers : Binary gas mixtures versus single precursor,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 15, n°. 7, p. 1800036, jul 2018. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.201800036>
- [179] F. Liang, J. Lehr, L. Danielczak, R. Leask et A.-M. Kietzig, “Robust Non-Wetting PTFE Surfaces by Femtosecond Laser Machining,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 15, n°. 8, p. 13 681–13 696, aug 2014. [En ligne]. Disponible : <http://www.mdpi.com/1422-0067/15/8/13681>
- [180] J. Rodríguez-hernández, “Wrinkled interfaces : Taking advantage of surface instabilities to pattern polymer surfaces,” *Progress in Polymer Science*, vol. 42, p. 1–41, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.07.008>
- [181] J. T. Han, D. H. Lee, C. Y. Ryu et Kilwon Cho, “Fabrication of Superhydrophobic Surface from a Supramolecular Organosilane with Quadruple Hydrogen Bonding,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, n°. 15, p. 4796–4797, 2004. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja0499400>
- [182] Q. Xie, G. Fan, N. Zhao, X. Guo, J. Xu, J. Dong, L. Zhang et Y. Zhang, “Facile Creation of a Bionic Super-Hydrophobic Block Copolymer Surface,” *Advanced Materials*, vol. 16, n°. 20, p. 1830–1833, oct 2004. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200400074>
- [183] L. Chen, L. Shao, F. Wang, Y. Huang et F. Gao, “Enhancement in sustained release of antimicrobial peptide and BMP-2 from degradable three dimensional-printed PLGA scaffold for bone regeneration,” *RSC Advances*, vol. 9, n°. 19, p. 10 494–10 507, 2019.
- [184] L. Jiang, Y. Zhao et J. Zhai, “A Lotus-Leaf-like Superhydrophobic Surface : A Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics,”

- Angewandte Chemie*, vol. 116, n°. 33, p. 4438–4441, aug 2004. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.200460333>
- [185] B. S. Yilbas, H. Ali, N. Al-Aqeeli, M. Khaled, N. Abu-Dheir et K. K. Varanasi, “Solvent-induced crystallization of a polycarbonate surface and texture copying by polydimethylsiloxane for improved surface hydrophobicity,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, n°. 22, feb 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.43467>
- [186] X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang et Z. Wang, “Superhydrophobic surfaces : from structural control to functional application,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, n°. 6, p. 621–633, dec 2008. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2008/jm/b711226b>
- [187] Y. Chang, X. Liu, H. Yang, L. Zhang, Z. Cui et M. Niu, “Nonsolvent-assisted fabrication of multi-scaled polylactide as superhydrophobic surfaces,” *Soft Matter*, vol. 12, p. 2766–2772, 2016. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/C6SM00079G>
- [188] Y. Cui, A. T. Paxson, K. M. Smyth et K. K. Varanasi, “Hierarchical polymeric textures via solvent-induced phase transformation : A single-step production of large-area superhydrophobic surfaces,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 394, p. 8–13, feb 2012.
- [189] G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li et E. M. V. Hoek, “Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation : A Review,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n°. 7, p. 3798–3817, 2011. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/ie101928r>
- [190] P. R. Laity, P. M. Glover, A. Barry et J. N. Hay, “Studies of non-solvent induced polymer coagulation by magnetic resonance imaging,” *Polymer*, vol. 42, n°. 18, p. 7701–7710, 2001. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101002221>
- [191] H. Y. Erbil, A. Levent Demirel, Y. Avci et O. Mert, “Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface,” *Science*, vol. 299, n°. 2003, p. 1377–1379, 2003.
- [192] S. Il, J. Ik, Y. Jung, C. Hay, J. Heung et S. Hyun, “Preparation of enhanced hydrophobic poly (l -lactide-co- -caprolactone) films surface and its blood compatibility,” *Applied Surface Science*, vol. 276, p. 586–591, 2013. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.137>
- [193] A. Nakajima, K. Abe, K. Hashimoto et T. Watanabe, “Preparation of hard superhydrophobic films with visible light transmission,” *Thin Solid Films*, vol. 376, n°. 1, p. 140–143, feb 2000.

- [194] X. Li, G. Chen, Y. Ma, L. Feng, H. Zhao, L. Jiang et F. Wang, "Preparation of a super-hydrophobic poly(vinyl chloride) surface via solvent–nonsolvent coating," *Polymer*, vol. 47, n^o. 2, p. 506–509, feb 2006.
- [195] X. Lu, C. Zhang et Y. Han, "Low-Density Polyethylene Superhydrophobic Surface by Control of Its Crystallization Behavior," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 25, n^o. 18, p. 1606–1610, feb 2004. [En ligne]. Disponible : <https://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.200400256>
- [196] A. Gao, Y. Yan, T. Li et F. Liu, "Biomimetic urchin-like surface based on poly (lactic acid) membrane for robust anti-wetting and anti-bacteria properties," *Materials Letters*, vol. 237, p. 240–244, feb 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X18318226>
- [197] J. Gao, L. Duan, G. Yang, Q. Zhang, M. Yang et Q. Fu, "Manipulating poly (lactic acid) surface morphology by solvent-induced crystallization," *Applied Surface Science*, vol. 261, p. 528–535, 2012. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.050>
- [198] N. Zhao, L. Weng, X. Zhang, Q. Xie, X. Zhang et J. Xu, "A Lotus-Leaf-Like Superhydrophobic Surface Prepared by Solvent-Induced Crystallization," *ChemPhysChem*, vol. 7, n^o. 4, p. 824–827, feb 2006. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cphc.200500698>
- [199] N. Naga, Y. Yoshida et K. Noguchi, "Crystallization of poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) blend induced by organic solvents," *Polymer Bulletin*, feb 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2563-z>
- [200] S. Sato, D. Gondo, T. Wada, S. Kanehashi et K. Nagai, "Effects of Various Liquid Organic Solvents on Solvent-Induced Crystallization of Amorphous Poly (lactic acid) Film," *Journal of Applied Polymer Science*, 2013.
- [201] E. Rezabeigi, P. M. Wood-Adams et R. A. L. Drew, "Production of porous polylactic acid monoliths via nonsolvent induced phase separation," *Polymer*, vol. 55, n^o. 26, p. 6743–6753, feb 2014. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114009951>
- [202] L. Wang, W. M. Gramlich et D. J. Gardner, "Improving the impact strength of Poly(lactic acid) (PLA) in fused layer modeling (FLM)," *Polymer*, vol. 114, p. 242–248, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2017.03.011>
- [203] L. Zhang, X. Zhang, Z. Dai, J. Wu, N. Zhao et J. Xu, "Micro–nano hierarchically structured nylon 6,6 surfaces with unique wettability," *Journal of Colloid And*

- Interface Science*, vol. 345, n^o. 1, p. 116–119, 2010. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.044>
- [204] K. M. T. Ahmmed et A.-m. Kietzig, “Drag reduction on laser-patterned hierarchical superhydrophobic surfaces,” *Soft Matter*, vol. 12, p. 4912–4922, 2016.
- [205] M. Vayer, A. Vital et C. Sinturel, “New insights into polymer-solvent affinity in thin films,” *European Polymer Journal*, vol. 93, p. 132–139, feb 2017. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305716316512>
- [206] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji et A. J. Domb, “Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(l-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC,” *Macromolecules*, vol. 41, n^o. 4, p. 1352–1357, 2008. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/ma0706071>
- [207] D. Öner et T. J. McCarthy, “Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability,” *Langmuir*, vol. 16, n^o. 20, p. 7777–7782, 2000. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la000598o>
- [208] “The PubChem Project, Compound of Interest, (2019).” [En ligne]. Disponible : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [209] S. Abbott, “Chemical compatibility of poly(lactic acid) : a practical framework using hansen solubility parameters,” dans *R. Auras, L.T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji (Eds.), Poly(Lactic Acid) : Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc, 2010, p. 83–95.
- [210] M. A. Nilsson, R. J. Daniello et J. P. Rothstein, “A novel and inexpensive technique for creating superhydrophobic surfaces using Teflon and sandpaper,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, n^o. 4, p. 45301, feb 2010. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/4/045301>
- [211] Y. Wang, H. Yang, H. Liu, L. Zhang, R. Duan, X. Liu et J. Chen, “Controllable domain morphology in coated poly(lactic acid) films for high-efficiency and high-precision transportation of water droplet arrays,” *RSC Advances*, vol. 7, p. 53 525–53 531, 2017.
- [212] J. A. Stenberg, “A Conceptual Framework for Integrated Pest Management,” *Trends in Plant Science*, vol. 22, n^o. 9, p. 759–769, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.tplants.2017.06.010>
- [213] G. Chouinard, J. Veilleux, F. Pelletier, M. Larose, V. Phillion et D. Cormier, “Impact of exclusion netting row covers on arthropod presence and crop damage to ‘Honeycrisp’ apple trees in North America : A five-year study,” *Crop Protection*, vol. 98, p. 248–254, aug 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261219417301035?via=ihub>

- [214] E. Baran et H. Erbil, “Surface Modification of 3D Printed PLA Objects by Fused Deposition Modeling : A Review,” *Colloids and Interfaces*, vol. 3, n° 2, p. 43, 2019.
- [215] A. Sarkar et A.-m. Kietzig, “General equation of wettability : A tool to calculate the contact angle for a rough surface,” *Chemical Physics Letters*, vol. 574, p. 106–111, 2013. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.04.055>
- [216] J. P. N. Ouattara, J. Louwagie, O. Pigeon et P. Spanoghe, “Comparison of the Laboratory Standard Washing Using CIPAC Washing Agent and the Domestic Washing on Three Recommended Types of Long-Lasting Insecticidal Mosquito Nets,” *PLoS ONE*, vol. 8, n° 10, 2013.
- [217] M. d. M. Fernández, I. Colomer, P. Medina, A. Ferreres, P. Del Estal et E. Viñuela, “Efficacy of a long-lasting bifenthrin-treated net against horticultural pests and its compatibility with the predatory mite *Amblyseius swirskii* and the parasitic wasp *Eretmocerus Mundus*,” *Pest Management Science*, vol. 73, n° 8, p. 1689–1697, aug 2017. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/ps.4515>
- [218] B. Dáder, S. Legarrea, A. Moreno, M. Plaza, M. Carmo-Sousa, F. Amor, E. Viñuela et A. Ferreres, “Control of insect vectors and plant viruses in protected crops by novel pyrethroid-treated nets,” *Pest Management Science*, vol. 71, n° 10, p. 1397–1406, 2015.
- [219] T. P. Kuhar, B. D. Short, G. Krawczyk et T. C. Leskey, “Deltamethrin-Incorporated Nets as an Integrated Pest Management Tool for the Invasive *Halyomorpha halys* (Hemiptera : Pentatomidae),” *Journal of economic entomology*, vol. 110, n° 2, p. 543–545, 2017.
- [220] J. R. Miller et L. J. Gut, “Mating disruption for the 21st century : Matching technology with mechanism,” *Environmental Entomology*, vol. 44, n° 3, p. 427–453, 2015.
- [221] M. F. B. Mfarrej et F. M. Rara, “Competitive, Sustainable Natural Pesticides,” *Acta Ecologica Sinica*, vol. 39, n° 2, p. 145–151, apr 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872203218301641>
- [222] D. Quéré, “Rough ideas on wetting,” *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 313, n° 1-2, p. 32–46, 2002.
- [223] B. S. Wang et L. Jiang, “Definition of Superhydrophobic States,” *Advanced Materials*, vol. 19, p. 3423–3424, 2007.
- [224] C. Y. Lee et C. Y. Liu, “The influence of forced-air cooling on a 3D printed PLA part manufactured by fused filament fabrication,” *Additive Manufacturing*, vol. 25, p. 196–203, 2019.
- [225] L. T. Sin, A. R. Rahmat et W. A. W. A. Rahman, *Polylactic acid : PLA biopolymer technology and applications*, W. Andrew, édit. William Andrew, 2012.

- [226] D. Bartolo, F. Bouamrène, É. Verneuil, A. Buguin, P. Silberzan et S. Moulinet, “Bouncing or sticky droplets : Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces,” *Europhysics Letters*, vol. 74, n° 2, p. 299–305, 2006.
- [227] D. Zhang, E. A. del Rio-Chanona et N. Shah, “Life cycle assessment of bio-based sustainable polylimonene carbonate production processes,” *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 44, n° 2018, p. 1693–1698, 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1016/j.spc.2018.03.001>
- [228] S. Ryu, P. Sen, Y. Nam et C. Lee, “Water Penetration through a Superhydrophobic Mesh during a Drop Impact,” *Physical Review Letters*, vol. 118, n° 1, p. 1–5, 2017.
- [229] J. A. Ramos, M. Larrañaga, I. Mondragon, W. Salgueiro, A. Somoza, S. Goyanes et G. H. Rubiolo, “Correlation between nanohole volume and mechanical properties of amine-cured epoxy resin blended with poly(ethylene oxide),” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 20, n° 1, p. 35–38, jan 2009. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/pat.1242>
- [230] S. Ferreira, P. Dubois et M. Murariu, “Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties : 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances,” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, n° April, p. 636–646, 2008.
- [231] S. Jacobsen et H. G. Fritz, “Plasticizing polylactide - the effect of different plasticizers on the mechanical properties,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 39, n° 7, p. 1303–1310, jul 1999. [En ligne]. Disponible : <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.11517>
- [232] G. Wypych, *Handbook of polymers*. ChemTec Pub, 2012.
- [233] S. Kugler, P. Ossowicz, K. Malarczyk-Matusiak et E. Wierzbička, “Advances in rosin-based chemicals : The latest recipes, applications and future trends,” *Molecules*, vol. 24, n° 9, 2019.
- [234] M. Yang, X. Chen, H. Lin, C. Han et S. Zhang, “A simple fabrication of superhydrophobic wood surface by natural rosin based compound via impregnation at room temperature,” *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 76, n° 5, p. 1417–1425, 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1319-7>
- [235] T. Verho, C. Bower, P. Andrew, S. Franssila, O. Ikkala et R. H. A. Ras, “Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces,” *Advanced Materials*, vol. 23, p. 673–678, 2011.
- [236] Y. Yamauchi, M. Tenjimbayashi, S. Samitsu et M. Naito, “Durable and Flexible Superhydrophobic Materials : Abrasion/Scratching/Slicing/Droplet Impacting/Bending/Twisting-Tolerant Composite with Porcupinefish-Like Structure,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, n° 35, p. 32 381–32 389, 2019.

ANNEXE A DÉFINITION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

La Figure A.1 illustre un test de traction de polymère. Les valeurs pertinentes pour évaluer les propriétés d'un polymère en utilisation de filet agricole sont la force maximale, le module d'élasticité et l'élongation à la rupture.

La force maximale en tension σ_{max} exprime la contrainte maximale que le polymère peut supporter. Pour des polymères relativement rigides comme le PLA, cette valeur est atteinte après une zone de déformation élastique, où la déformation est proportionnelle à la force appliquée. La pente de cette zone définit le module élastique E . Plus un polymère est rigide, plus cette pente sera grande. Une autre propriété importante est la déformation à la rupture ϵ_b , qui décrit le pourcentage de déformation lorsque l'échantillon testé se brise.

Les autres propriétés intéressantes pour l'application, mais non étudiées dans ce projet, sont la résistance à la fatigue et la résilience. La résistance à la fatigue exprime la capacité d'un matériau à subir des cycles de contraintes relativement faibles (par rapport à la contrainte maximale théorique) répétées sans briser. La résilience exprime l'énergie nécessaire pour briser un échantillon. Elle est calculable en mesurant l'aire sous la courbe contrainte-déformation visible en Figure A.1 (zone hachurée). Une subtilité peut être relevé, qui vient du fait que l'énergie élastique emmagasinée dans le polymère (qui vient de la déformation élastique) peut être relâchée lors de la rupture. Ainsi pour la mesure de la résilience on soustrait souvent le triangle hachuré en bleu dans la Figure A.1.

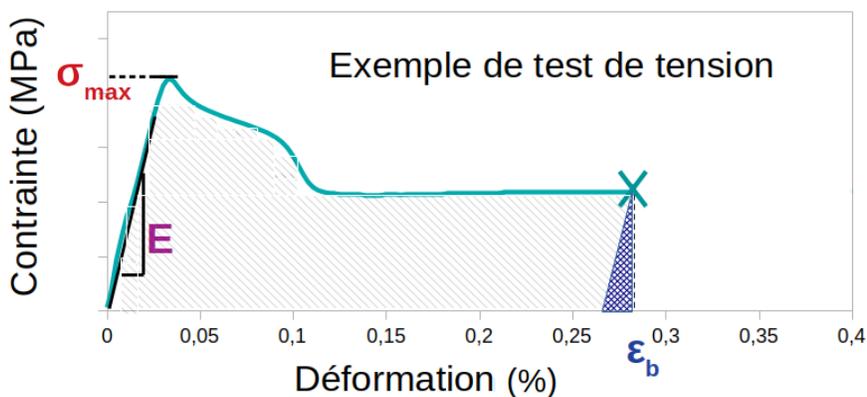


Figure A.1 Résultat illustration la réponse d'un polymère fictif relativement proche d'un PLA plastifié. E =module d'élasticité, σ_{max} =force maximale en tension, ϵ_b =élongation à la rupture.

ANNEXE B ANALYSES TGA COMPLÉMENTAIRES

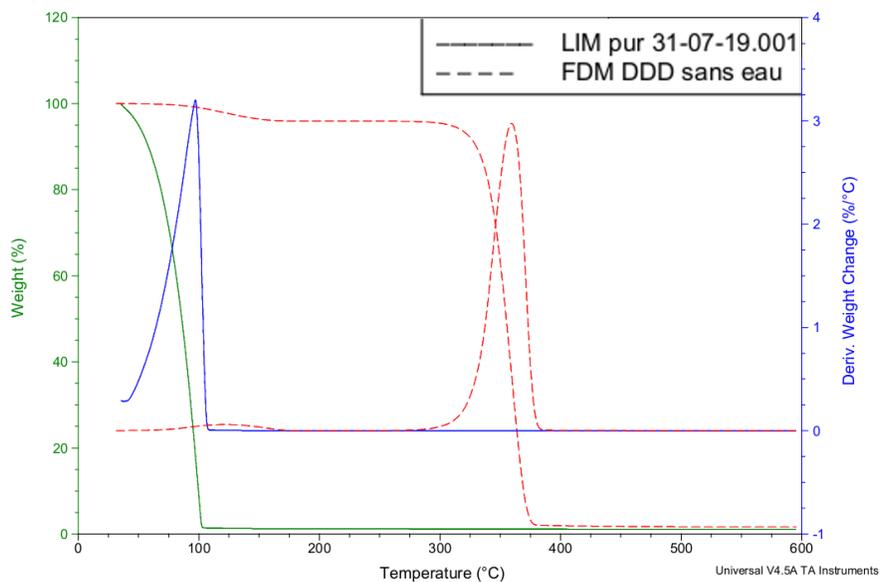


Figure B.1 Courbes TGA et dT du limonène pur (LIM pur) et d'un échantillon FDM seulement trempé dans l'acétone (sans coagulation à l'eau).

Il est visible sur la Figure B.1 que le limonène se volatilise sous 100 °C dans les conditions de l'expérience, et que les pièces de PLA trempés dans l'acétone sans être trempés dans l'eau présentent une perte de masse vers 130 °C.

ANNEXE C INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ARTICLE 1

Cette annexe reproduit le matériel supportant les travaux exposés en section 3, disponible en ligne sous le lien suivant :

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123591>.

Dip-dip-dry : Solvent-induced tuning of polylactic acid surface properties

Simon Knoch, Gérald Chouinard, Marie-Josée Dumont, Jason R. Tavares

It can be noted that the XRD scans presented here are quite different from the ones usually presented in the literature (similar to results on Figure 3.2 of the present study). Indeed the main peak in terms of intensity can be noted here at around 19.1° , instead of the main one at 16.8° normally reported (as in Figure 3.2). This discrepancy comes from the X-ray target, Co (K = 1,79), for measurements displayed in Figure C.1.

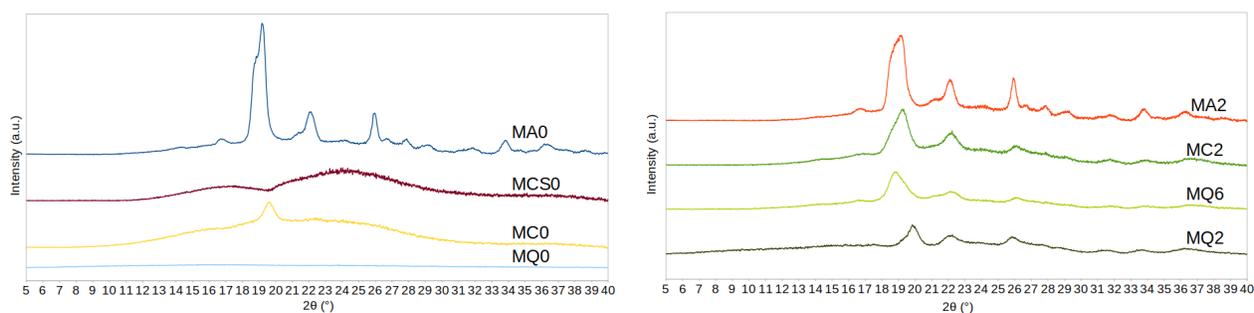


Figure C.1 Supplementary XRD scans.

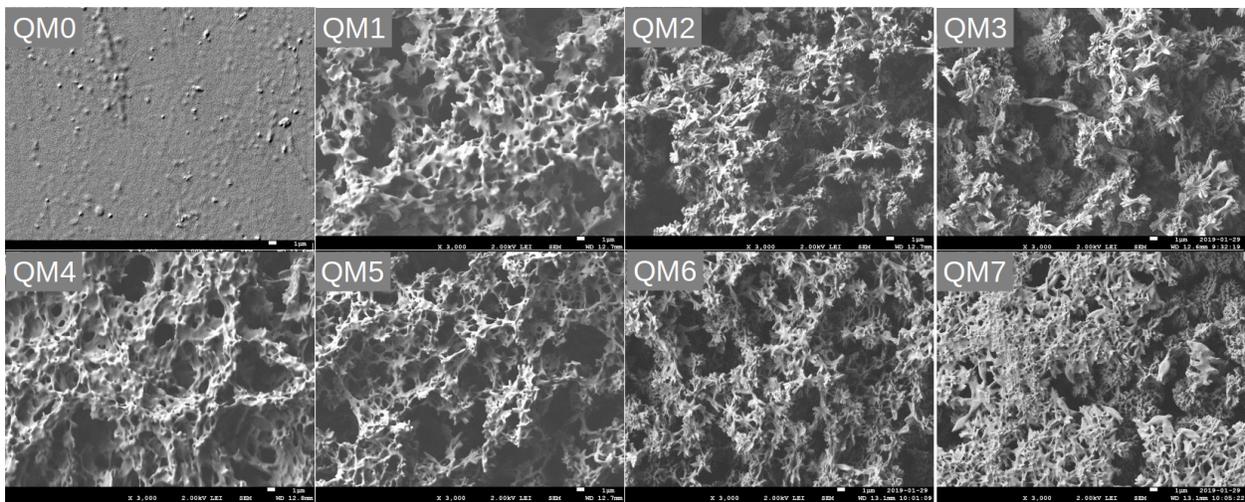


Figure C.2 SEM imaging of all treatments on quenched mirror (QM) samples. Scale bar is 1 μm .

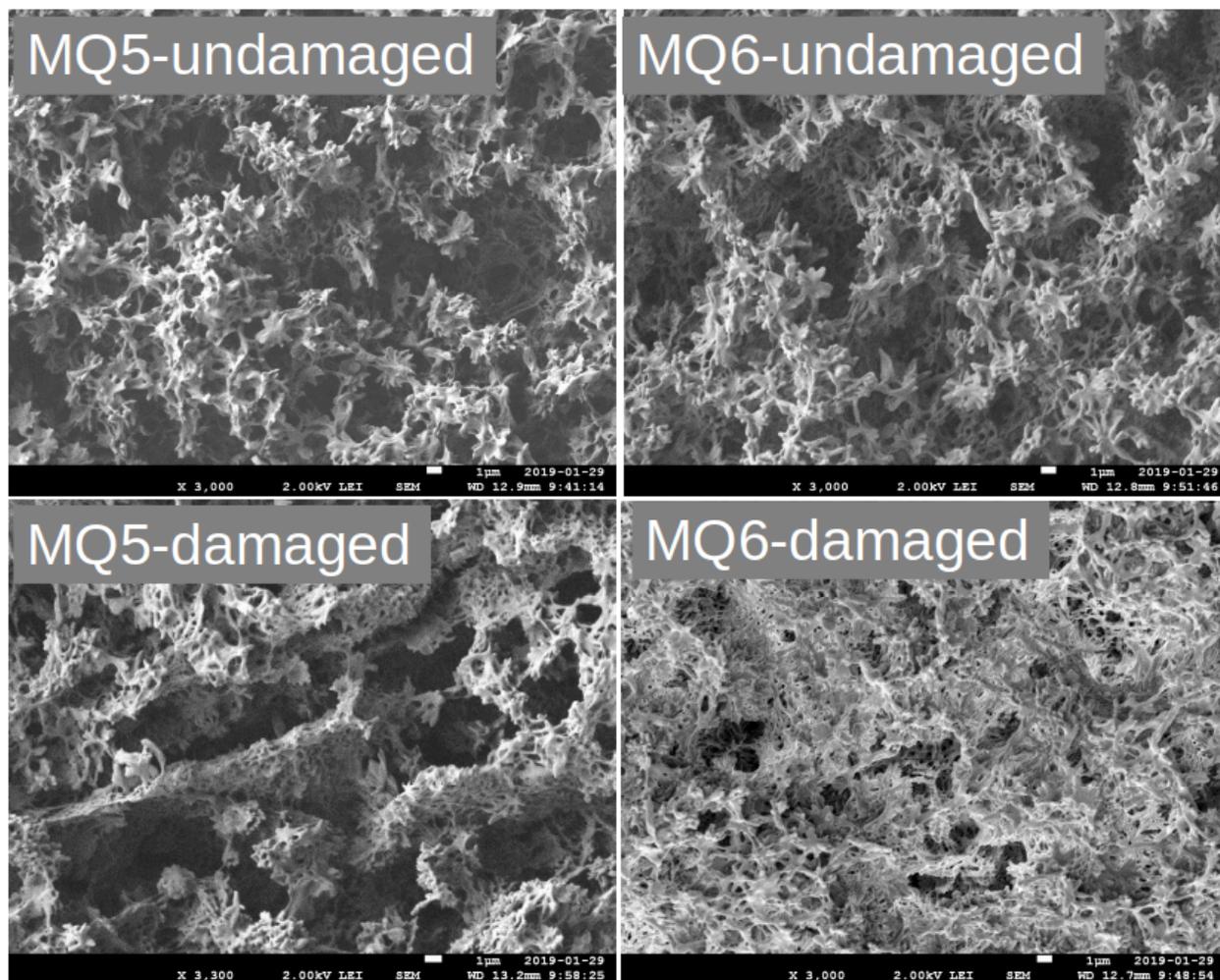


Figure C.3 SEM imaging of MQ samples swelled with ethyl acetate, highlighting examples of damages. Scale bar is 1 μm .

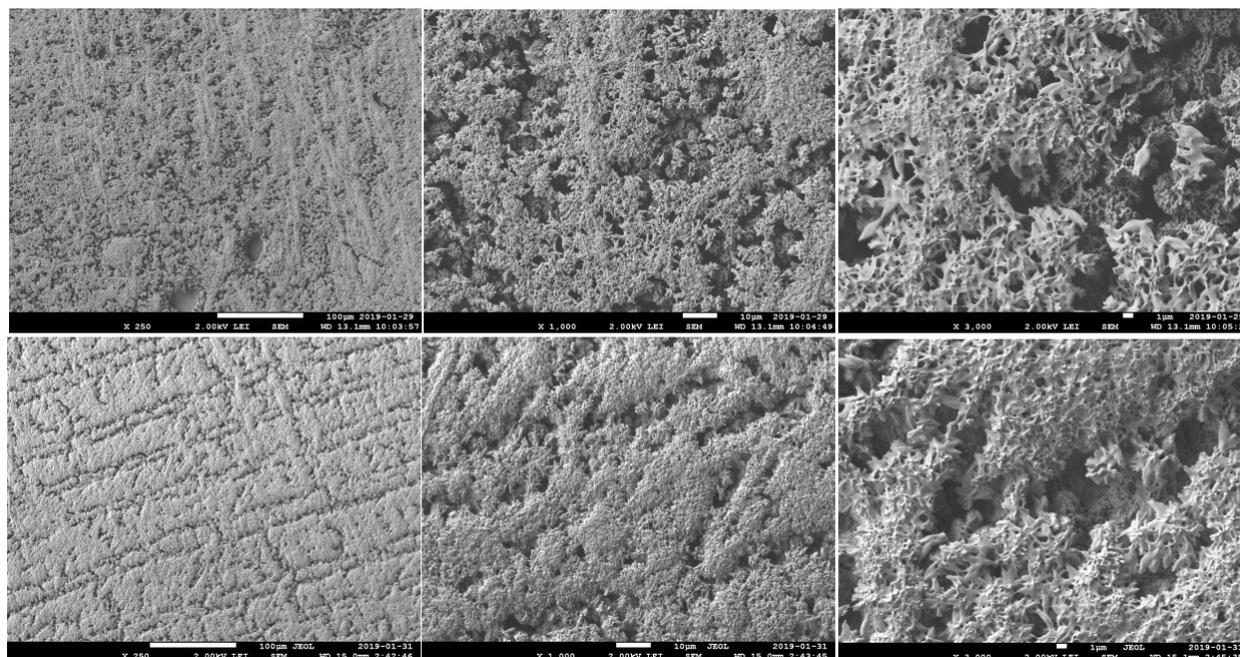


Figure C.4 SEM imaging with increasing magnification of two QM7 sample surfaces.

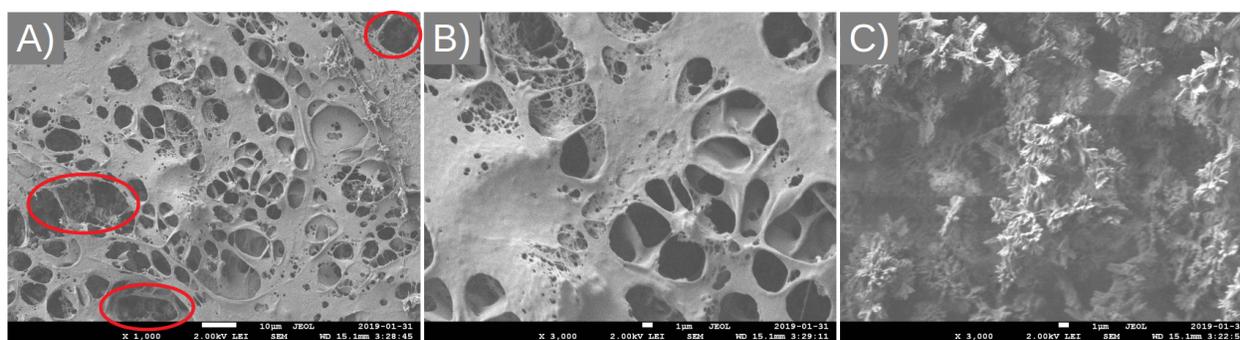


Figure C.5 SEM images of amorphous PLA samples (QM) swelled (A, B) 2 minutes in acetone, (C) 3 hours in acetone. All samples are coagulated 10 minutes in water. Red circles indicates PLA structures grown below the flat topography.

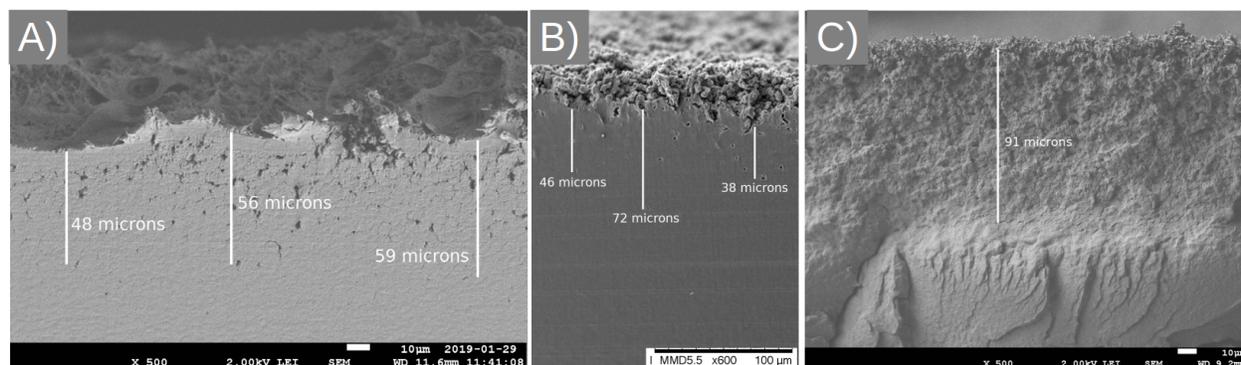


Figure C.6 SEM imaging of the cross-section of samples, (A) microtomed sanded crystalline PLA swelled in acetone and coagulated in methanol (CSM3); (B) microtomed amorphous PLA swelled in acetone and coagulated in water (QM2); fractured amorphous PLA swelled in acetone and coagulated in water (QM2).

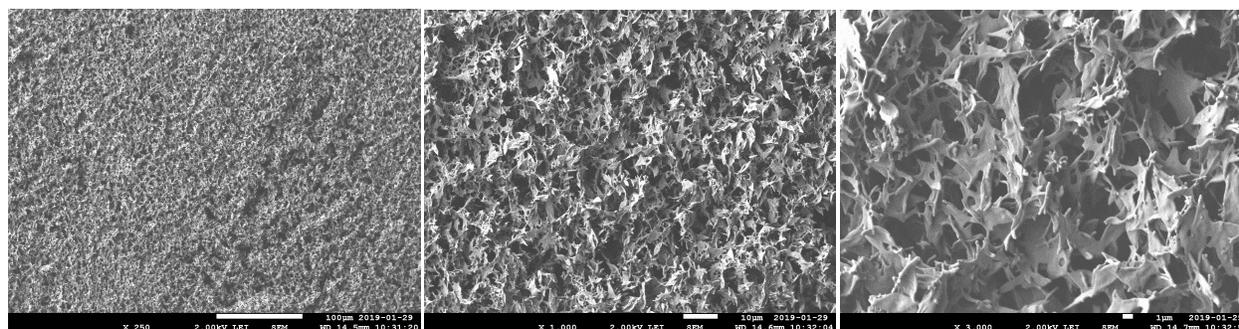


Figure C.7 SEM imaging of increasing magnification of QM8 sample swelled in acetonitrile, coagulated in water.

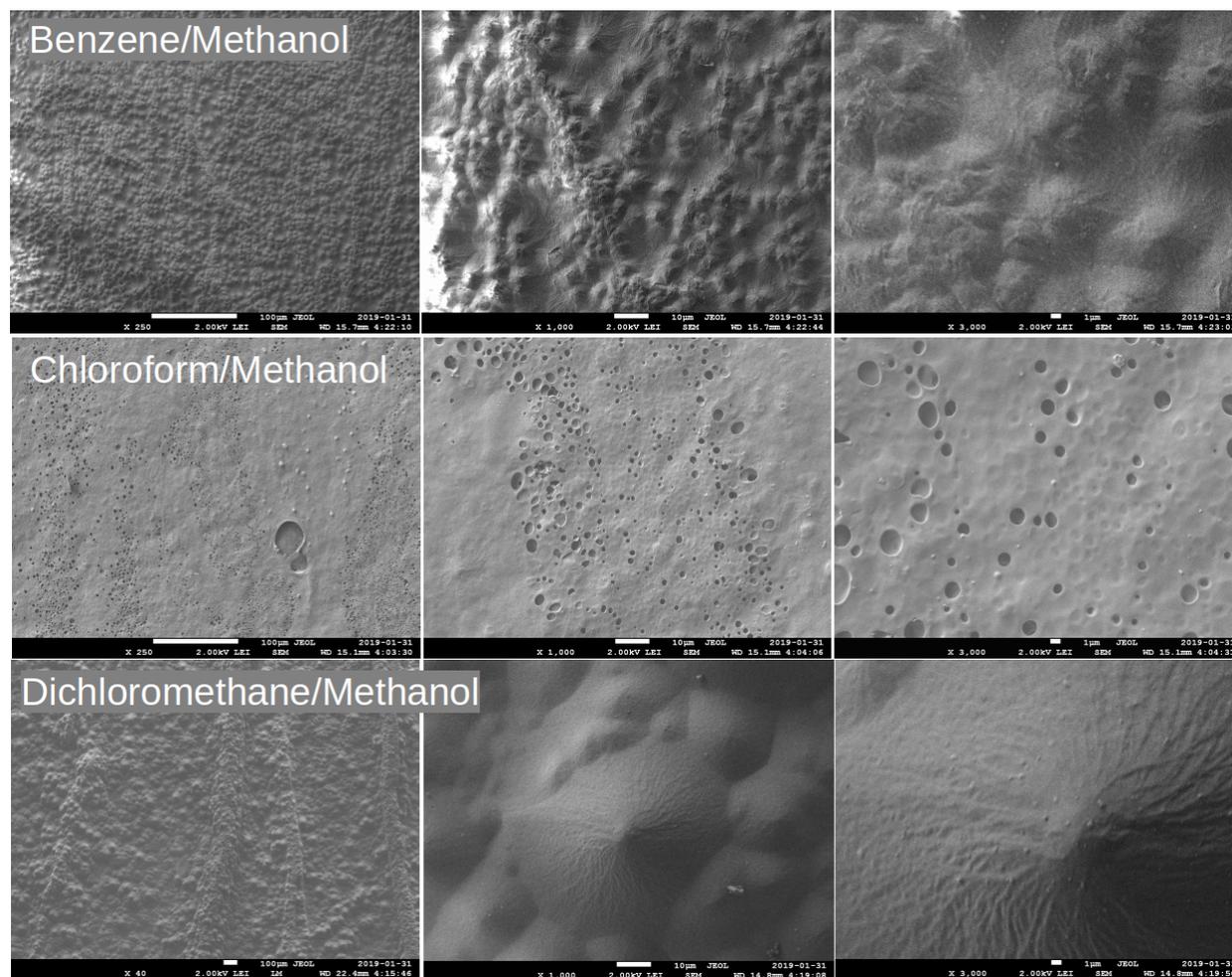


Figure C.8 SEM imaging of surface structures grown with several organic solvent (10 minutes swelling bath unless 5 minutes for chloroform, 10 minutes coagulation), with increasing magnification.

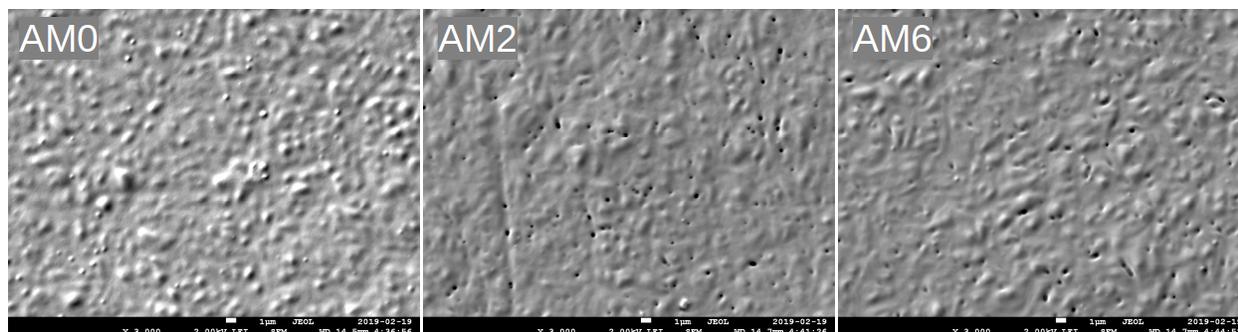


Figure C.9 SEM imaging of (left) Non treated annealed sample (AM0) ; (center) Acetone swelling, water coagulation (AM2) ; (right) Ethyl acetate swelling, methanol coagulation (MA6). Scale bar is 1 μm .

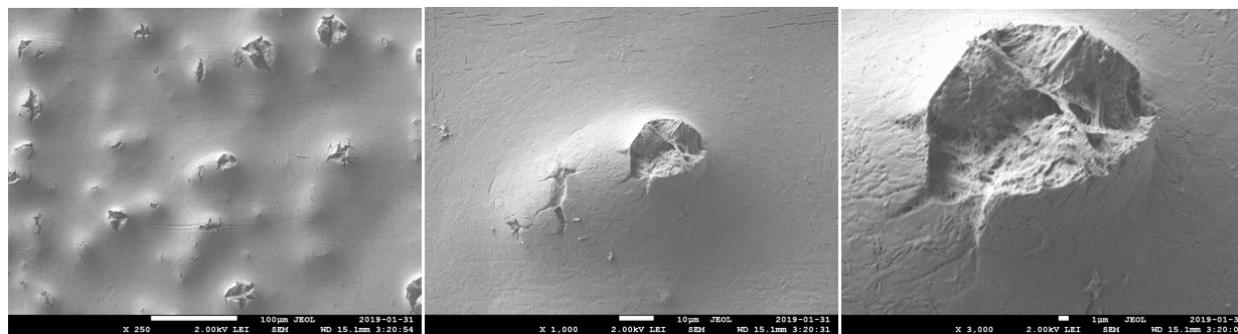


Figure C.10 SEM imaging with increasing magnification of CM sample swelled in ETAC and coagulated in methanol.

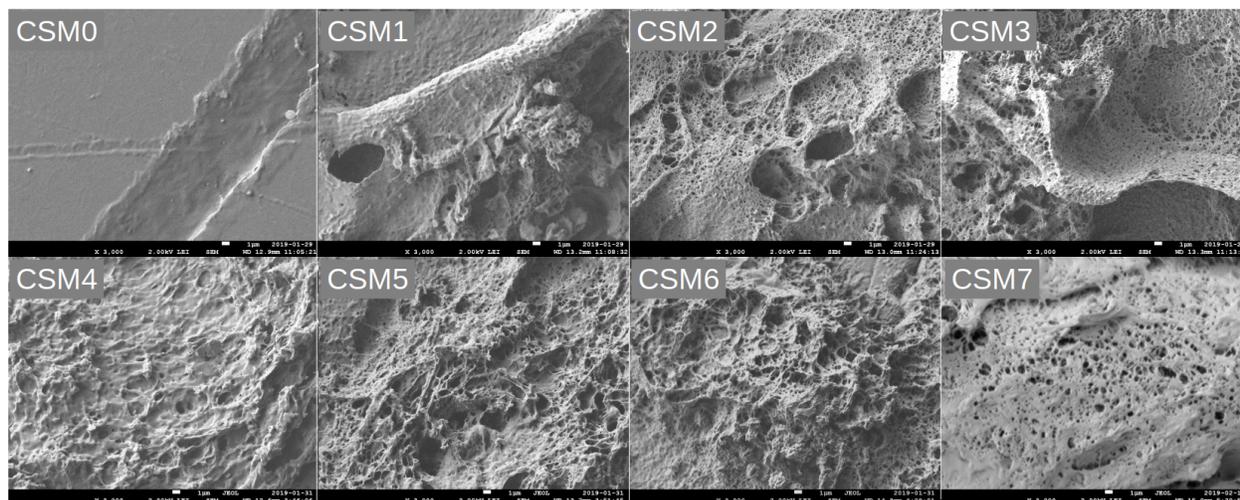


Figure C.11 SEM imaging of all treatments on sanded crystalline mirror (CSM) samples. Scale bar is $1\ \mu\text{m}$.

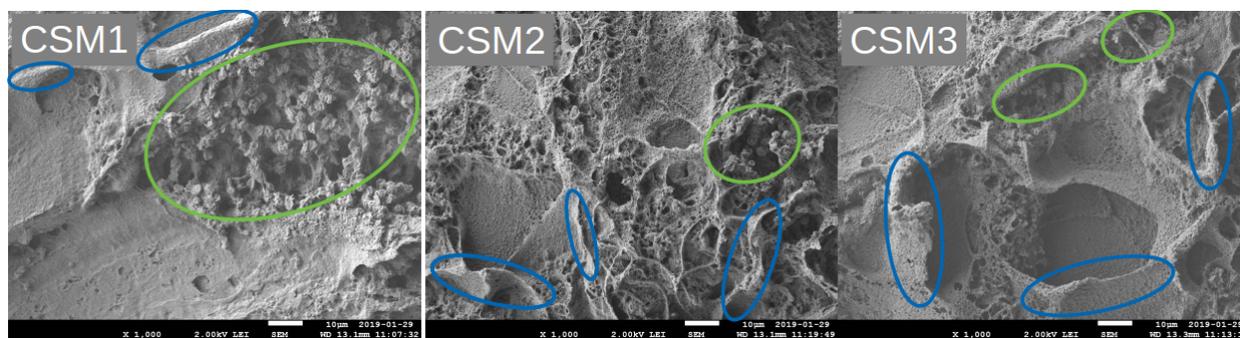


Figure C.12 SEM imaging showing cell like structures and polymer spheres at the surface of MCS1, MCS2 and MCS3 samples. Green circles highlight presence of PLA spheres upon solvent induced treatment, blue circles indicate cell like structures. Scale bar is $10\ \mu\text{m}$.

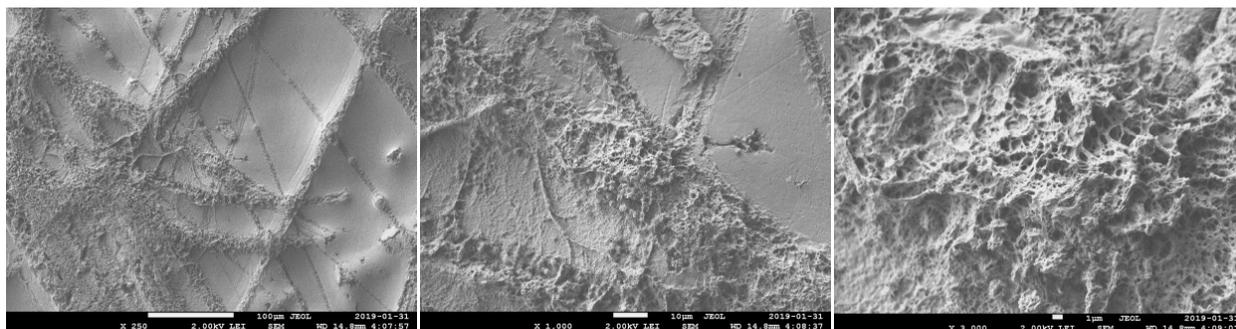


Figure C.13 SEM imaging of surface state of CSM6 sample (ETAC-MetOH treated) with increasing magnification, highlighting the absence of pronounced cell-like structures.

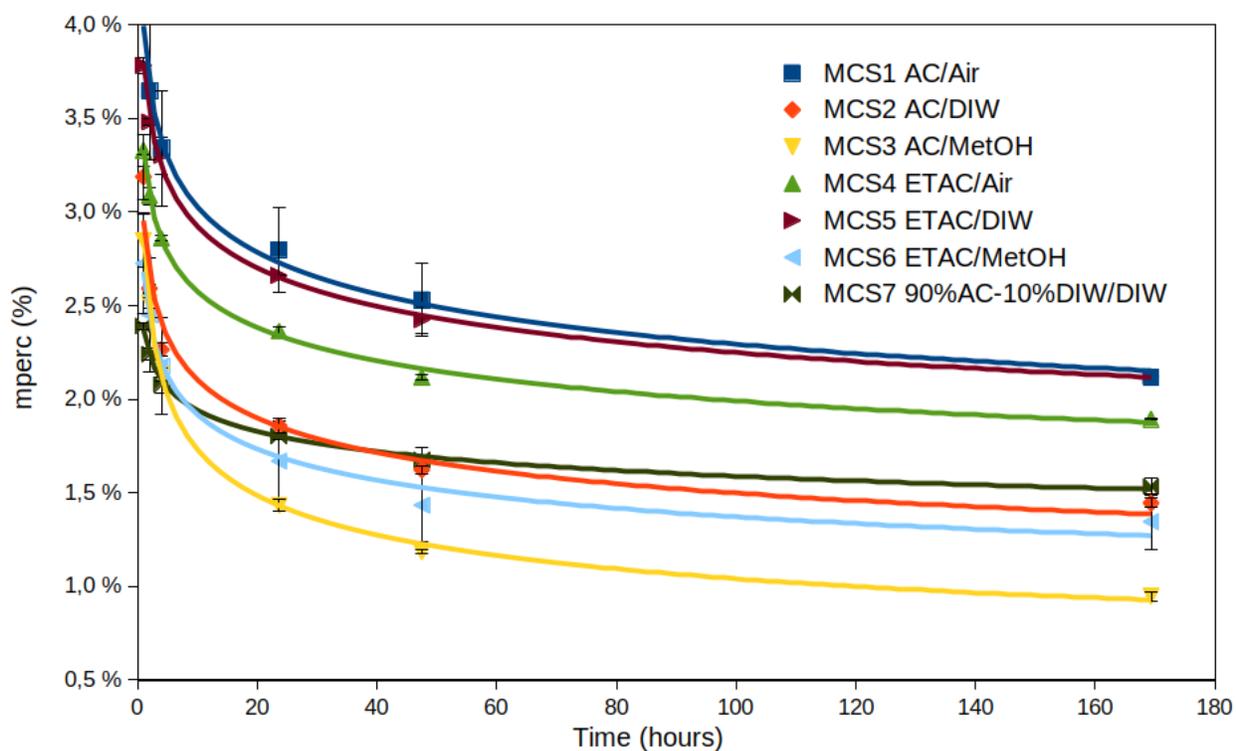


Figure C.14 Weight percentage evolution of CSM samples, imparted to solvent evaporation under vacuum conditions.

ANNEXE D INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ARTICLE 2

Cette annexe reproduit le matériel supportant les travaux exposés en section 4.

Surface modification of PLA nets intended for agricultural applications

*Simon Knoch, Francine Pelletier, Mikael Larose, Gérald Chouinard, Marie-Josée Dumont,
Jason R. Tavares*

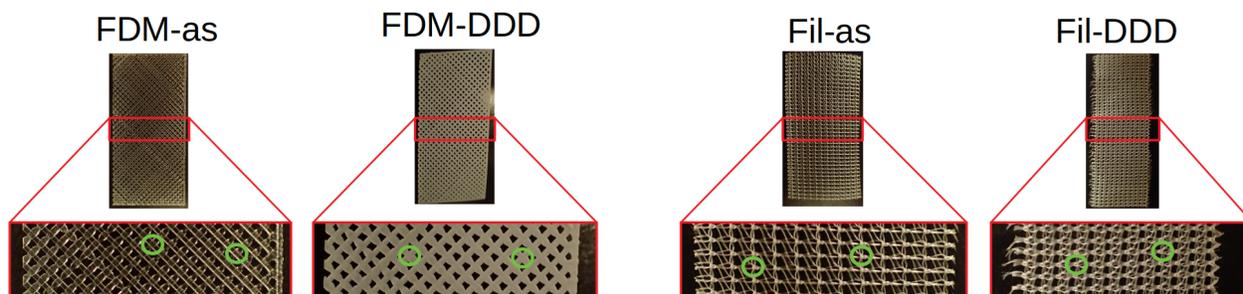


Figure D.1 Pictures of substrates with different surface treatment. Nodes are indicated with green circles.

Acetone content was calculated with the following equation :

$$\text{Acetone wt\%} = \text{weight loss of FDM-DDD} - \text{weight loss of FDM-as} \quad (\text{D.1})$$

Weight loss was evaluated at 270 °C, with a heating rate of 10 °C/min. The sample identified as “FDM-DDD-no water coagulation” (see Figure D.3) is a FDM sample that has been immersed 10 minutes in acetone, then transferred to the vacuum environment without water coagulation, therefore demonstrating that no water loss is responsible for the mass drop observed for FDM-DDD sample.

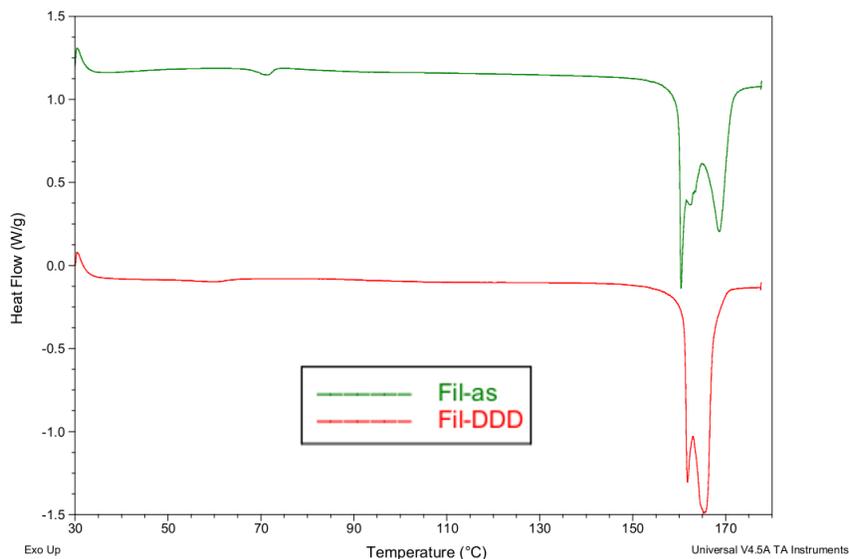


Figure D.2 Dynamic scanning calorimetry curves of Fil-as and Fil-DDD samples, showing the high crystallinity of the commercial nets. The absence of cold crystallization peak indicates a relatively highly crystalline PLA. Melting peak positions shifts suggest a change in the crystalline phases of the PLA upon DDD treatment.

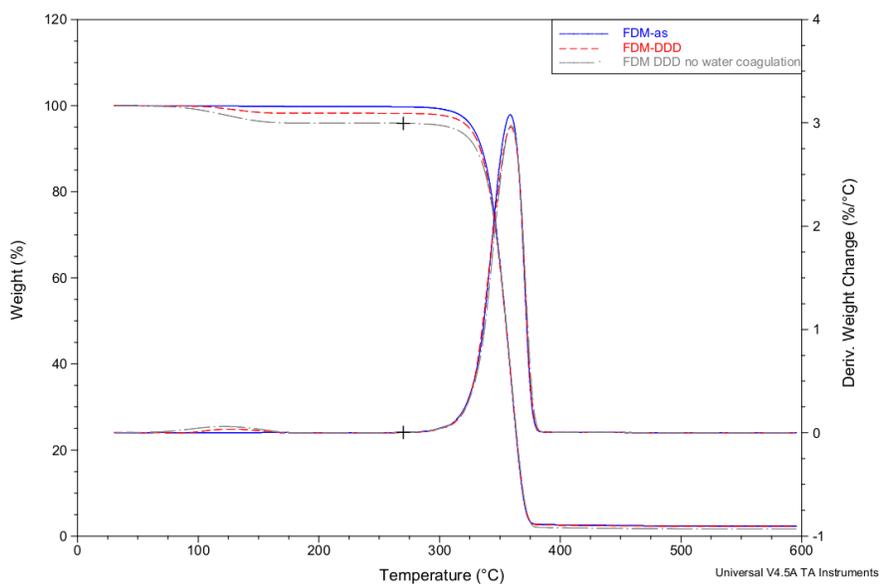


Figure D.3 TGA curves of fused deposition modelled (FDM) PLA samples treated with DDD. The crosses are drawn to point out 270 °C. All samples were tested after 48 hours in vacuum and room temperature.