

# Développement de filet d'exclusion en polymère bio-sourcé

Présentation d'avancement du projet  
Union des Producteurs Agricoles  
26.11.2018

Simon Knoch  
Sous la supervision de J.R. Tavares, G. Chouinard, M.-J. Dumont

POLYTECHNIQUE  
MONTRÉAL





# CONTEXTE

Filet d'exclusion en culture fruitière :

- Usage de pesticide réduit
- Rendement amélioré
- Protection multifactorielle

En revanche on remarque :

- Développement fongique
- Important impact écologique



Pour résoudre ces défis :

- Développement de polymères bio-sourcés
  - Sur les traces de Texinov, France
- Traitement par déposition de vapeurs chimiques photo-initiée
  - Revêtement propre, durable, efficace



# OBJECTIFS



## Plastique bio-sourcé

- Réduit l'impact environnemental des filets d'exclusion



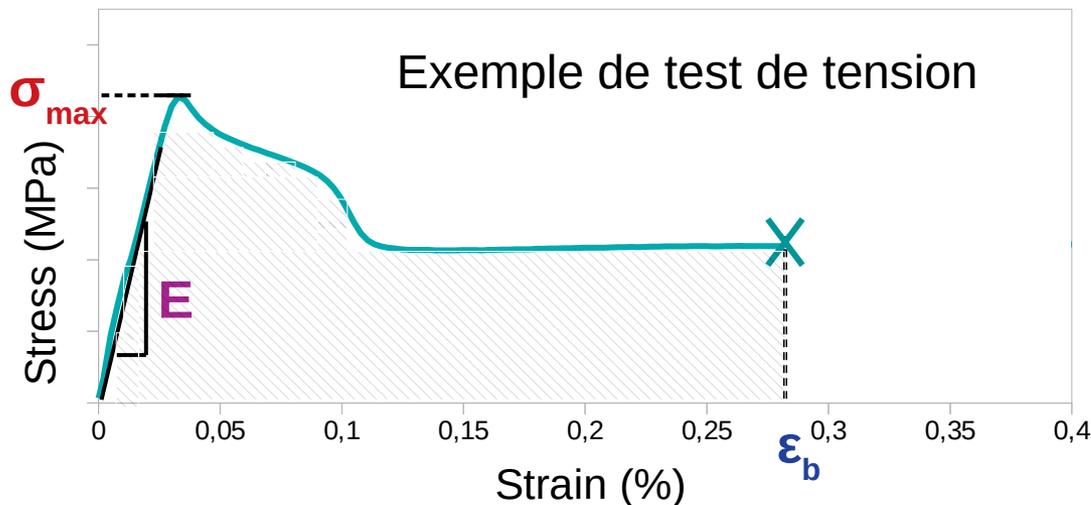
## Aux propriétés durables

- Contraintes mécaniques  
Installation, grêle, vent, oiseaux
- Contraintes environnementales  
Humidité, rayonnement solaire



# MATÉRIAUX ACTUELS

Polymère	Force maximale : $\Sigma_{max}$ (MPa)	Module de Young : $E$ (GPa)	Elongation à la rupture : $\epsilon_b$ (%)
Polyéthylène Haute Densité (HDPE)	~32	~0,8	~725
Nylon (PA6)	~90	~0,9	~327
Polypropylène (PP)	~29	~1,7	~75
Acide Polylactique (PLA)	~62	~3	~5



$\sigma_{max}$  = 'force maximale'

$E$  = 'rigidité'

$\epsilon_b$  = 'élongation'

Aire hachurée = Résilience



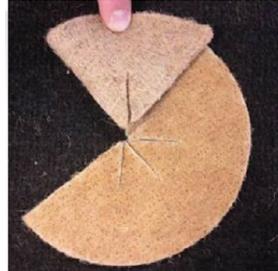
# ÉTUDE PRÉCÉDENNE : BIOAGROTEX, 2012



## Développement d'agrotexile bio-sourcée Avec le PLA comme biopolymère principal



PLA, couvre-sol



Jute, couvre-sol



PLA, filet d'exclusion

### Résultats :

- Produits agricoles bio-sourcés
- Indications techniques

### Observations :

- Ruptures majeures (champignons)
- Bonne résistance aux UV du PLA

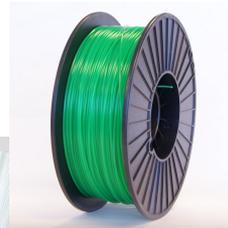


# POLYMÈRE BIO-SOURCÉ À MODIFIER



Acide polylactique

**PLA**



- Bio-sourcé, biodégradable
- Biopolymère commun
- Déjà utilisé pour du textile
- Transparent, colorable
- Matériau pour imprimante 3D



- Très rigide et fragile
- Relativement coûteux
- Relativement haute densité
- Vieillessement important
- A modifier



# PROPRIÉTÉS ENVISAGÉES

## Mécanique

Élongation à la rupture : > 100%

Force maximale : > 30 MPa

Module de Young : < 1 GPa

Polymère	$\sigma_{max}$ (MPa)	E (GPa)	$\epsilon_b$ (%)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
HDPE	~32	~0,8	~725	~0,95
PLA	~62	~3	~5	~1,24

- Toutes les propriétés doivent être modifiées

## Physico-chimiques

Clair, ou coloré

Aussi léger que possible

Plus de 3 saisons agricoles de durée de vie

Température de transition vitreuse > 50°C

(Température à laquelle le polymère devient mou.  
PLA a une  $T_g$  de ~60°C)



# MODIFICATION DU PLA

## Améliorer les propriétés du PLA :

Propriétés intrinsèques du PLA

Mélange avec d'autre biopolymère

Plastifiant, impact additifs

Agent de cristallisation

Stabilisants

Agent d'allongement de chaîne



Propriétés  
mécaniques

Aptitude à la  
mise en forme

Crystallinité

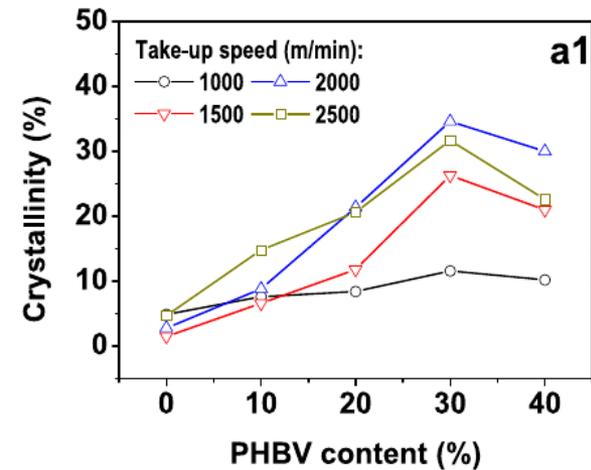
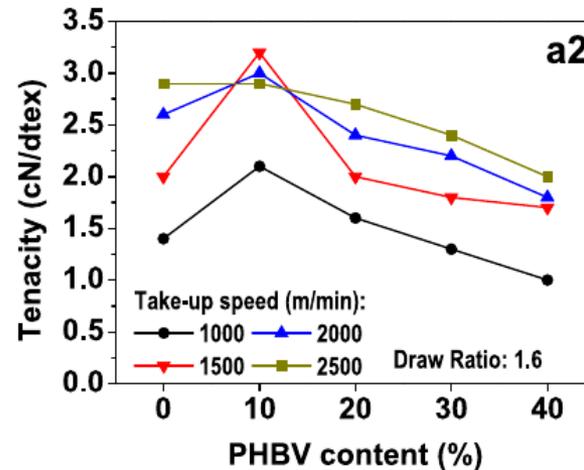
Durabilité

# HYPOTHÈSES POUR MODIFIER LE PLA



- Antibactérien
- Éprouvé
- Coûteux

## Mélange avec un biopolymère : **PHBV** Poly(3-HydroxyButyrate-co-3-hydroxyValerate)



- Antifongique
- Solvent bio-sourcé
- Effets entomologiques

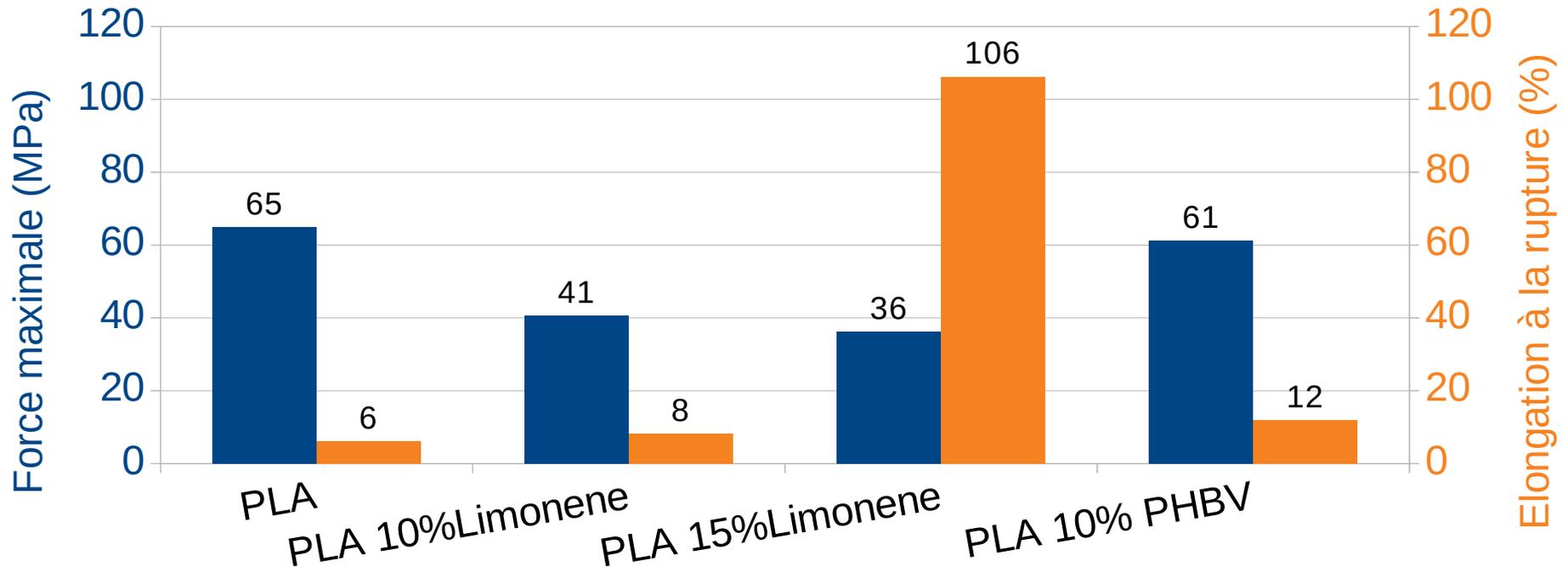
## Plastifiant, agent cristallisant : **Limonène**

Formulation	PLA	PLA-LIM	PHB	PLA-PHB	PLA-PHB-LIM
$T_g$ (°C)	59.51	30.23	-	57.97	38.81
$\chi_c$ (%)	15.7	18.3	45.1*	20.7	45.3



# RÉSULTATS MÉCANIQUES

## Résultats :



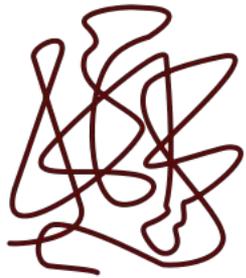
- Le limonène diminue le module de Young à environ 1.4GPa
- Le limonène plastifie le PLA, mais la  $T_g$  reste problématique
- Le PHBV ne semble pas être une bonne option



# SUR LA CRISTALLINITÉ

Une **haute cristallinité** est souhaitable :

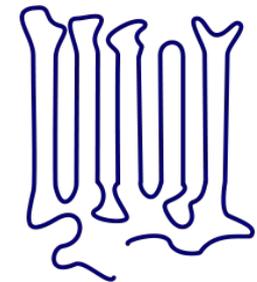
- Stabilité mécanique
- Vitesse de dégradation réduite



Amorphous

Augmentée par :

- Refroidissement lent
- Étirement des fibres
- Additif pour nucléation
- Traitement thermique (TT)



Semicrystalline

- Le PHBV augmente la cristallinité du PLA de 10% après TT
- Le limonène n'a pas d'effet sur la cristallinité



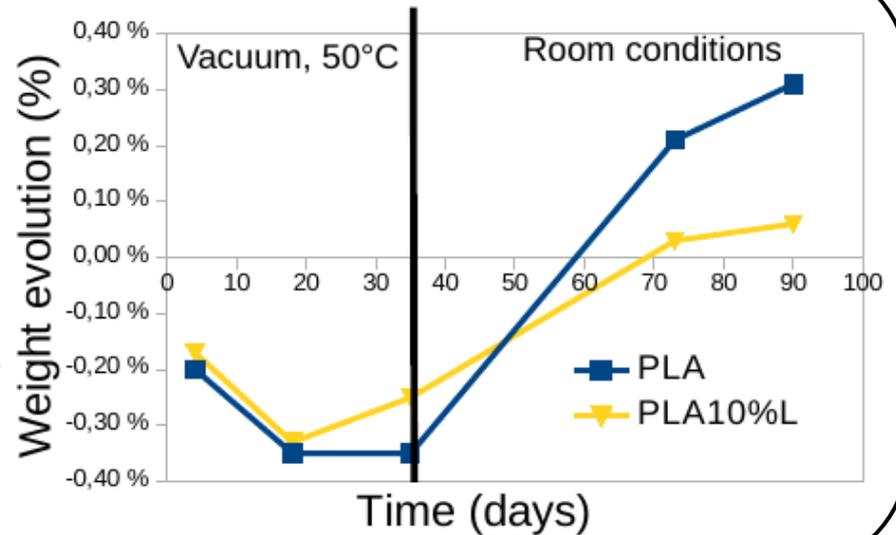
# RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

- Le limonene est **multi-fonctionnel**  
→ Plastifiant et effet de surface

Mélange	Angle de contact (°)
PLA	~80
PLA-10%Limonène	~95

Le limonène semble ralentir  
**l'absorption d'eau**

- Un additif hydrophobe est désirable



# DÉVELOPPEMENTS ALTERNATIFS

## Additifs

### Molécule bio-active

Exemple :  
Quassine



Stabilisant



Exemple :  
Tannins



## Autre biopolymère candidat pour un mélange avec le PLA

### Polybutylène succinate

- Bio-sourcé
- Éprouvé



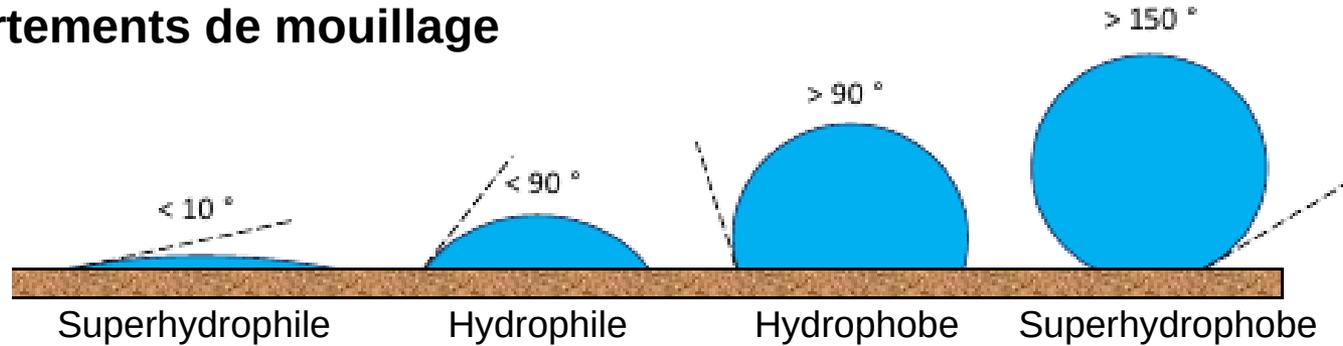
### Polyvinyl acétate

- Abondant
- Non-toxique
- Pétro-sourcé
- Éprouvé



# SURFACE TREATMENT : INTRODUCTION

## Comportements de mouillage



## Contrôlé par :

Chimie de surface



Topologie de surface



## Modifié par :

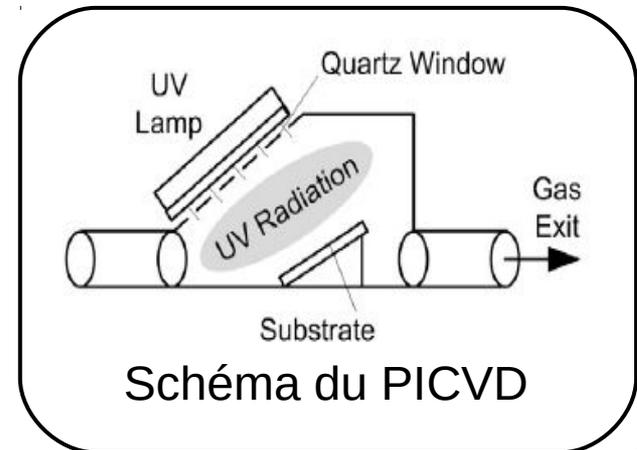
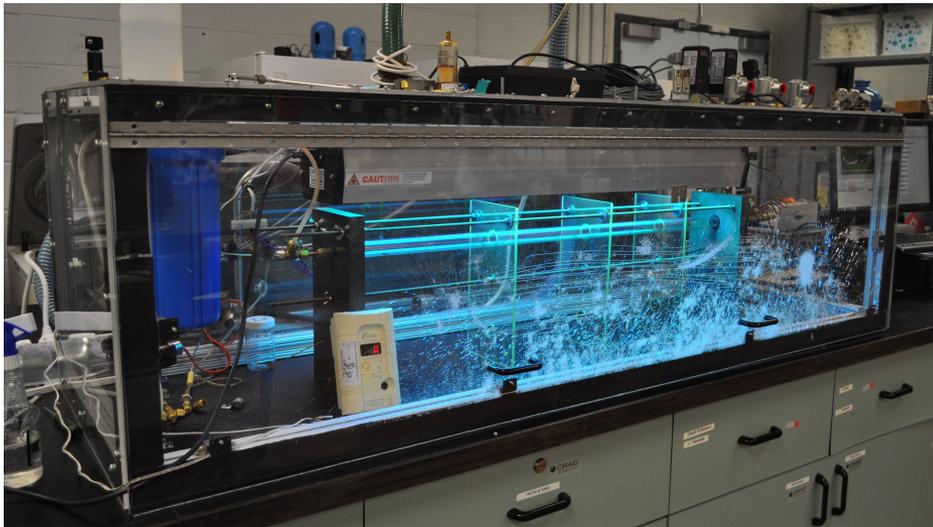
Revêtement physique

Revêtement chimique

Contrôle de la topologie

# TRAITEMENT DE SURFACE : TECHNOLOGIE

## Traitement par dépôt de vapeurs chimiques photo-initiée (PICVD)



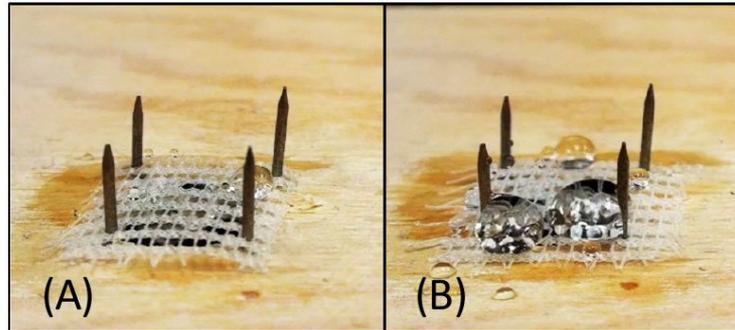
- Méthode peu coûteuse
- 1 étape
- Technologie polyvalente

- Traitement durable et n'influençant pas les propriétés mécaniques du filet
- On cherche un revêtement hydrophobe pour lutter contre certaines maladies

# TRAITEMENT DE SURFACE : ANTÉCÉDENTS

## Modification de la surface des filets d'exclusion utilisés dans la production biologique de pommes dans l'Est du Canada

Ariane Bérard and al., 2016.



La pénétration de l'eau peut être réduite en augmentant l'hydrophobicité du polymère

Un polymère plus hydrophobe réduirait le développement de maladie dans les filets

Traitement d'échantillons en HDPE



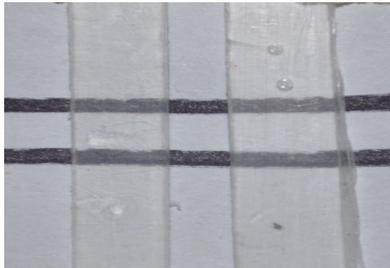
Angle de contact de l'eau

96°

124°

Traitement hydrophobe efficace

# TRAITEMENT PICVD : RÉSULTATS



Sur échantillon de PLA :	Angle (°)
PLA	~80
PICVD-traité PLA	jusqu'à 100

- Déposition d'une couche
- Pas de changement de couleur

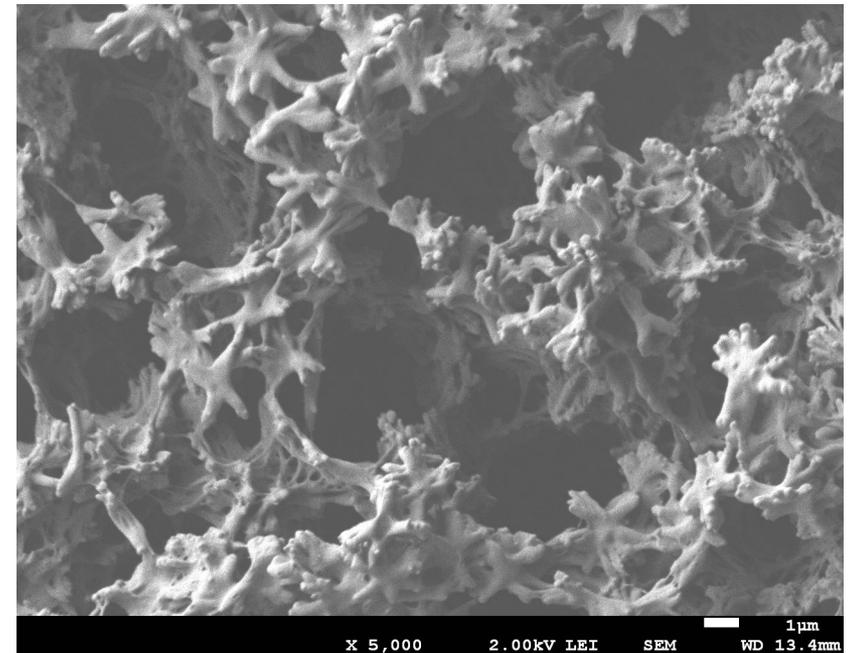
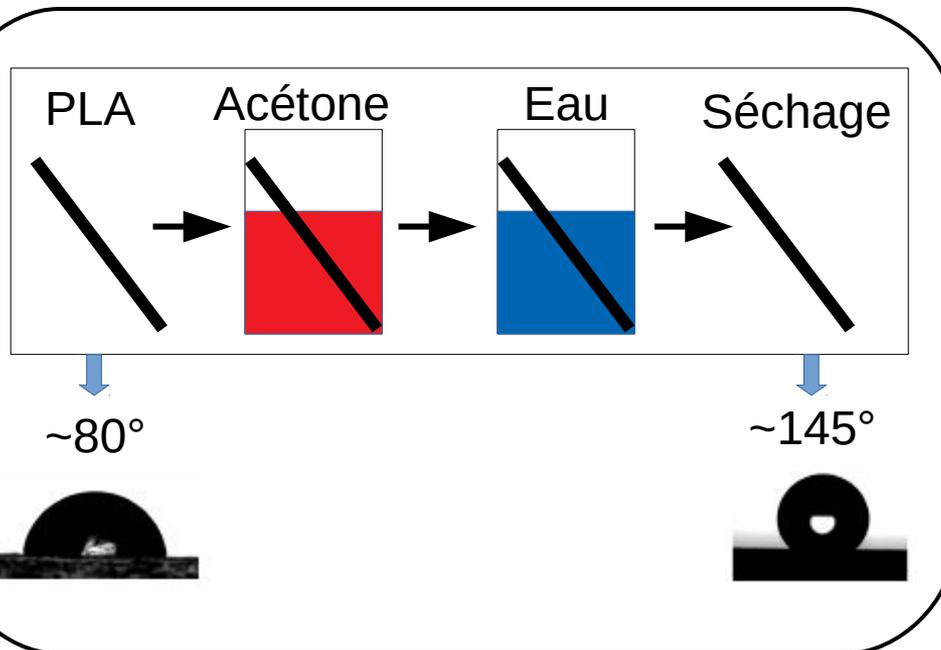


Un autre polymère d'intérêt a subi une modification drastique

Sur filet de Nylon :	Angle (°)	Commentaire
Proteknet 25gr	0	L'eau traverse
PICVD-traité Proteknet 25gr	115	L'eau <u>ne</u> traverse <u>pas</u>

# AUGMENTER L'HYDROPHOBICITÉ DU PLA

Nouveau traitement de surface :



Topologie de surface après traitement

- Traitement simple, durable et efficace
- Pas encore développé pour les fibres



# SOMMAIRE

PLA comme biopolymère

Modifications pour  
réduire la rigidité du PLA

Des molécules multifonctionnelles  
semblent intéressantes

Traitement PICVD du PLA

PLA

PLA traité à l'acétone



# PERSPECTIVES

PLA comme biopolymère

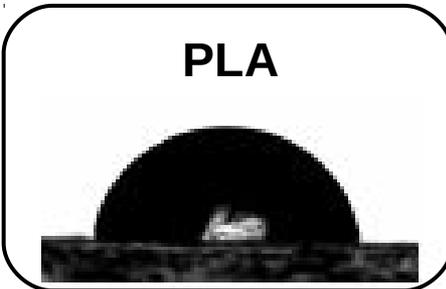
Contrôle de la température  
de transition vitreuse

Tests de vieillissement pour  
assurer la durabilité

Traitement PICVD du PLA

→ Essai de durabilité

PLA



PLA traité à l'acétone

→ A optimiser pour fibres



Merci!



Centre de recherche  
sur les systèmes polymères et  
composites à haute performance



McGill  
UNIVERSITY



- Slide 1 : Christo and Jeanne-Claude *Wrapped Trees*, *Fondation Beyeler and Berower Park, Riehen, Switzerland, 1997-98*, Photo: Wolfgang Volz, © 1998 Christo
- Slide 2 : Left, <http://www.photolib.noaa.gov/htmls/wea00031.htm>, CC0  
Right, <https://www.flickr.com/photos/fishermansdaughter/3716920925>, CC0
- Slide 4 : Bioagrotex report, 2012, [https://cordis.europa.eu/result/rcn/56816\\_en.html](https://cordis.europa.eu/result/rcn/56816_en.html)
- Slide 5 : Corn, <http://geekphilosopher.com/bkg/vegCornYellow.htm>  
Microalgae reactor, [https://www.wacker.com/cms/en/100years/r\\_and\\_d/biomasse.jsp](https://www.wacker.com/cms/en/100years/r_and_d/biomasse.jsp)  
PLA products : pipii.co.uk, ultimachine.com, Lienhorticole.fr
- Slide 9 : M. P. Arrieta, J. López, A. Hernández, E. Rayón *European Polymer Journal* 50 (2014) 255–270
- Slide 10 : PHBV, [www.alibaba.com](http://www.alibaba.com)  
Limonene, [www.detoursetalentours.com](http://www.detoursetalentours.com)
- Slide 12 : Crystalites, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polymerketten\\_-\\_amorph\\_und\\_kristallin.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polymerketten_-_amorph_und_kristallin.svg)
- Slide 14 : PBS, <https://reverdia.com/biosuccinim/>  
BPN, <http://www.biopolymernetwork.com/>  
Quassin, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Quassia\\_amara\\_-\\_K%C3%B6hler\\_E2%80%93s\\_Medizinal-Pflanzen-117.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Quassia_amara_-_K%C3%B6hler_E2%80%93s_Medizinal-Pflanzen-117.jpg)
- Slide 15 : Oil and water, <http://www.todayifoundout.com/wp-content/uploads/2015/08/olive-oil-in-water.png>  
Lotus leaf, <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/13/Lotus3.jpg>
- Slide 16 : C.A. Dorval Dion, J.R. Tavares, Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review), *Powder Technology*, Volume 239, 2013, Pages 484-491, SSN 0032-5910, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.02.024>.
- Slide 17 : Berard, A., Patience, G. S., Chouinard, G., & Tavares, J. R. (2016). Photo Initiated Chemical Vapour Deposition To Increase Polymer Hydrophobicity. *Scientific Reports*, 6, 31574. doi:10.1038/srep31574



# BACK UP : POLYMER COMPLETE TABLE

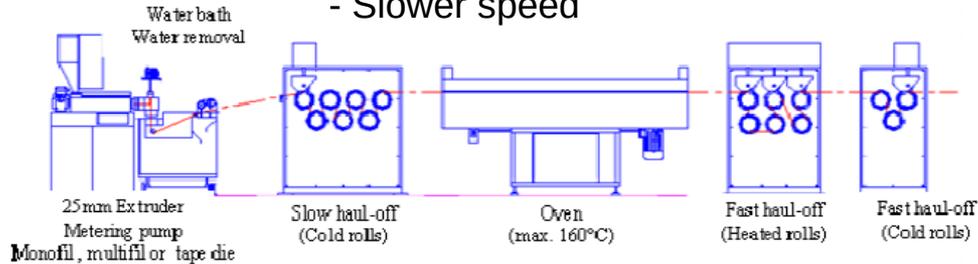
	Water CA (°)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Cost (USD/kg)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Fiber tenacity (cN/tex)	Exclusion net, manufacturer's example	Bio-sourced polymer	
									Availability	Prod. Capacity, 2018 (MT/a)*
HDPE	~80 <sup>a</sup>	13-51 <sup>a</sup>	500-1100 <sup>a</sup>	250-1200 <sup>a</sup>	1.11-8.6 <sup>b</sup>	0.94-0.97 <sup>a</sup>	32-70 <sup>a</sup> (PE)	ProtekNet <sup>d</sup> , Emis 3310	Bio-PE	0.20 <sup>f</sup>
PA6 <sup>+</sup>	~60 <sup>a</sup>	74-106 <sup>a</sup>	570-1200 <sup>a, e</sup>	327 <sup>a, e</sup>	2.60-11.37 <sup>b</sup>	1.06-1.16 <sup>a</sup>	40-90 <sup>a</sup>	ProtekNet <sup>d</sup> , Biothrips <sup>®</sup>	PA11, PA12, PA610 <sup>[94]</sup>	0.23 <sup>f</sup> (PA grade not specified)
PP	~100 <sup>a</sup>	26-32 <sup>a</sup>	1700 <sup>a</sup>	10-140 <sup>a</sup>	1.12-3.56 <sup>b</sup>	0.84-0.91 <sup>a</sup>	15-60 <sup>a</sup>	Agryl, Filbio <sup>®d</sup>	Bio-PP	N.A.
PLA	~80 <sup>c</sup>	52-72 <sup>a</sup>	2700-16000 <sup>a</sup>	4-6 <sup>a</sup>	1.91-4.77 <sup>b</sup>	1.21-1.29 <sup>a</sup>	32-36 <sup>a</sup>	Filbio <sup>®d</sup>	PLA	0.21 <sup>f</sup>
PET	~73 <sup>a</sup>	24-41.1 <sup>a</sup>	2300 <sup>a</sup>	100-250 <sup>a</sup>	0.99-2.78 <sup>b</sup>	1.3-1.4 <sup>a</sup>	25-95 <sup>a</sup>	N.A.	Bio-PET	0.55 <sup>f</sup>



# BACK UP : FILAMENTS PRODUCTION

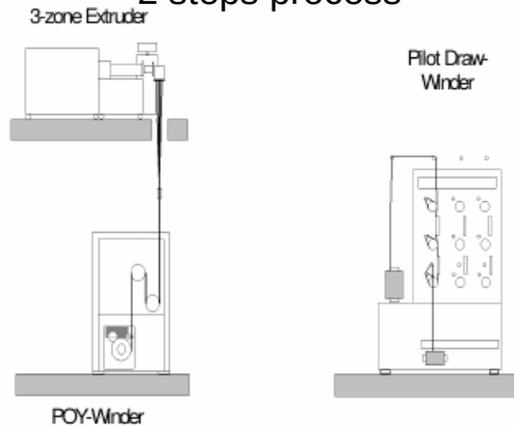
## Monofilament extrusion line

- Thicker yarn
- Slower speed



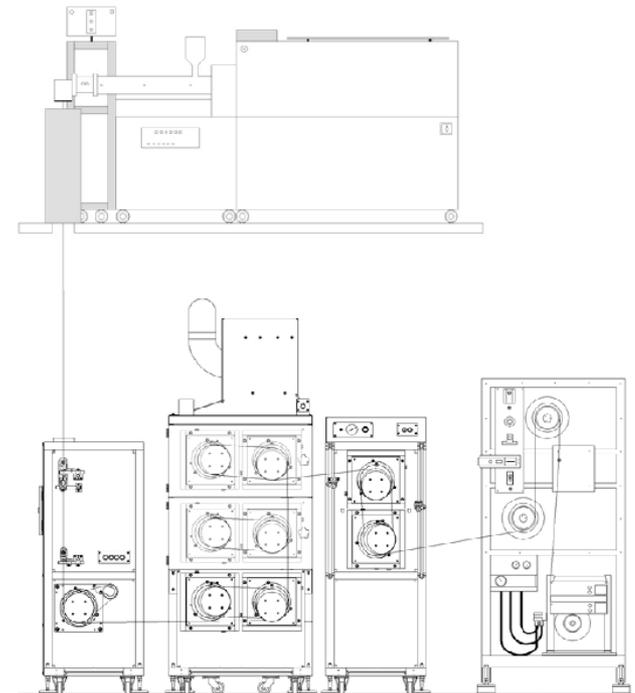
## Partially Oriented Yarn

- Higher speed
- 2 steps process

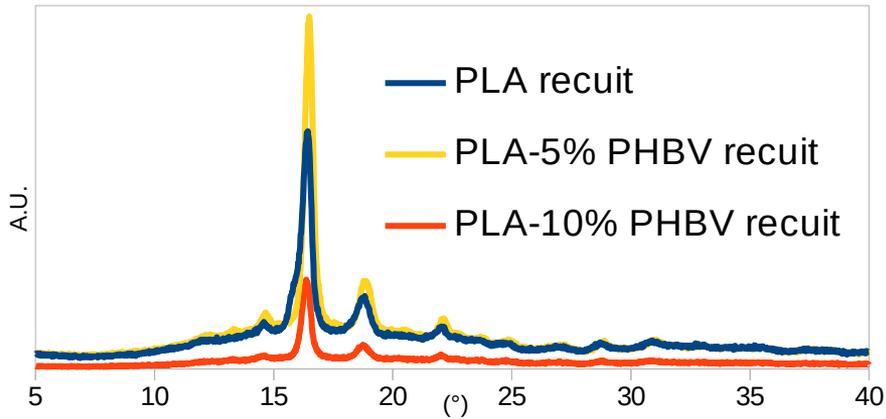


## Fully Drawn Yarn

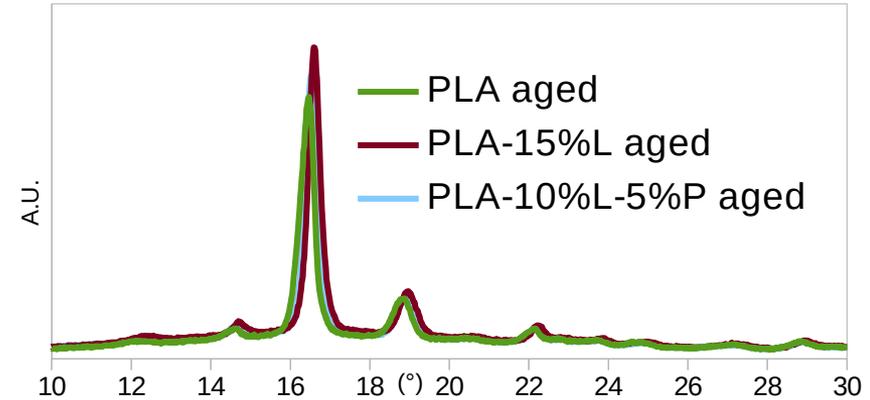
- Integrated process
- Higher speed



# BACK UP : CRYSTALLINITY



→ 10% crystallinity increase with PHBV



→ No change in crystallinity

- No significant change with limonene addition. Crystallization kinetics could be influenced by the PHBV and limonene presence
- Might be interesting to measure if a real production line is tested