

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE DU QUEBEC
A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN GENIE PAPETIER

PAR
KATERINA KWASNIAKOVA

**ÉTUDE FONDAMENTALE DU
MÉCANISME DE MISE EN PÂTE
À TRÈS HAUTE TEMPÉRATURE**

NOVEMBRE 1995

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le Dr. Bohuslav V. Kokta, mon directeur de recherche, pour son support financier et matériel, pour ses conseils et l'aide qu'il m'a apportés pour réaliser ce travail.

Je remercie spécialement le Dr. Z. Koran, mon co-directeur, pour son indispensable et précieuse collaboration et pour son expertise en microscopie électronique.

Mes remerciements vont également au Centre de recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour son soutien technique.

Aussi, j'adresse mes sincères remerciements aux personnes suivantes: le Dr. Sukhov du Centre de recherche en pâtes et papiers à Saint-Pétersbourg en Russie, pour son expertise en spectroscopie FTIR et RAMAN; le Dr. Focher du Centre de recherche en fibres et cellulose à Milan en Italie, pour ses qualifications sur la diffraction des rayonnements X; le Dr. Milichovsky du Département des pâtes et papiers de l'Université de Pardubice en République tchèque, pour les calculs des constantes sur la physique du raffinage.

Je remercie tendrement Michel Ribes pour sa patience, sa compréhension et son aide qui m'ont permis de traverser toutes ces périodes difficiles. Je n'oublie pas non plus son travail sur la correction du français de cette thèse.

Enfin, je remercie mes parents, Alena et Ivan Kwasniak, René Ribes, le reste de ma famille et tous mes amis pour leur appui moral.

RESUME

Le but de la présente recherche a été d'étudier les changements fondamentaux qui se produisent pendant la transformation du bois en fibres jusqu'à la pâte, au cours du procédé de mise en pâte avec cuisson à très haute température, suivie par un défibrage à température ambiante.

Dans la première partie, les effets de la température, du temps de cuisson et des traitements mécaniques et chimiques sur la résistance à la traction et la morphologie du bois d'épinette noire ont été déterminés. La résistance mécanique, mesurée à l'aide de l'appareil Instron, a diminué en appliquant des traitements thermiques et/ou mécaniques et/ou chimiques. L'analyse par le rayonnement X et la spectroscopie FTIR a montré que l'indice de cristallinité et la quantité de cellulose I ordonnée augmentent à haute température. Cela peut s'expliquer par les réarrangements thermiques des régions amorphes de la cellulose et des hemicelluloses pendant la cuisson et en conséquence, des changements morphologiques du bois se produisent. La décompression soudaine à la fin de la cuisson a favorisé la libération des fibres, ce qui a permis une diminution de l'énergie de raffinage. Les traitements chimiques ont produit une diminution additionnelle de la résistance du bois en affaiblissant le nombre des liaisons entre ses composantes.

Dans les deuxième et troisième parties, les effets des traitements chimiques et/ou mécaniques avant la cuisson et/ou à la fin de la cuisson sur la consommation d'énergie de raffinage, sur les propriétés des pâtes et sur la résistance mécanique des feuilles produites ont été déterminés. Les normes du CPPA et TAPPI et la spectroscopie FTIR ont été utilisées pour l'évaluation des caractéristiques physico-chimiques des fibres. Le traitement mécanique par le moulin Brabender avant la cuisson a facilité le raffinage et sa combinaison avec le traitement chimique a été encore plus positive vis-à-vis la diminution du temps de raffinage. En contre partie, une diminution de la longueur moyenne des fibres traitées a été constatée et par suite, une réduction de la résistance

mécanique des feuilles s'en est suivie. Le remplacement du traitement mécanique par le moulin par celui de la presse Dake a amélioré la pénétration des solutions d'imprégnation et a favorisé le ramollissement de la lignine. Conséquemment, le procédé de raffinage s'est exécuté avec plus de facilité et de rapidité. La décompression soudaine avec impact à la fin de cuisson a créé l'ouverture mécanique de la structure des fibres et a facilité le raffinage des copeaux. Ce fait a produit une amélioration des propriétés des fibres. La décompression lente avec faible impact ont produit des changements sur les fibres qui sont moins significatifs que ceux causés par la décompression soudaine avec impact non modifié. L'absence de l'impact a été encore moins significatif vis-à-vis ces changements. Ce fait prouve que l'impact joue un rôle important dans la mise en pâte associée à la cuisson à très haute température, du moins, dans les conditions optimales qui ont été choisies pour cette recherche.

TABLE DE MATIERES

REMERCIEMENTS	i
RESUME	ii
TABLE DE MATIERES	iv
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	xix
CHAPITRE I INTRODUCTION	1
CHAPITRE II REVUE DE LA LITTERATURE	6
2.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES COMPORTEMENTS MECANIQUES DU BOIS	6
2.2. INFLUENCE DES TRAITEMENTS CHIMIQUES SUR LES COMPORTEMENTS MECANIQUES DU BOIS	9
2.3. TRAVAUX PHYSIQUES SUR LES COMPORTEMENTS MECANIQUES DU BOIS	10
2.4. COMPORTEMENT MECANIQUE DES PATES ET PAPIERS	12
2.5. MISE EN PATE A TRES HAUTE TEMPERATURE	14
CHAPITRE III PARTIE THEORIQUE	22
3.1. STRUCTURE MORPHOLOGIQUE DU BOIS	22
3.2. LIAISONS FIBRES A FIBRES	22
3.3. RESISTANCE MECANIQUE	24

3.4. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU POINT DE VUE DES PROPRIETES MECANIQUES	27
3.4.1. LIGNINE	27
3.4.2. CELLULOSE	29
3.4.3. HEMICELLULOSES	31
3.4.4. POLYMERES DU BOIS	32
3.4.5. FACTEURS INFLUENÇANT LA RESISTANCE MECANIQUE	33
3.5. FABRICATION DES PATES	35
3.6. MISE EN PATE AVEC CUISSON A TRES HAUTE TEMPERATURE	37
3.6.1. IMPREGNATION CHIMIQUE	37
3.6.2. CUISSON ET DECOMPRESSION SOUDAINE A LA FIN DE LA CUISSON	40
3.6.3. RAFFINAGE ATMOSPHERIQUE.....	41
3.7. DESCRIPTION DU RAFFINAGE DU POINT DE VUE HYPERMOLECULAIRO-CHIMIQUE	43
CHAPITRE IV METHODES EXPERIMENTALES	47
4.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS	47
4.2. TRAITEMENTS MECANIQUES PAR LE MOULIN BRABENDER	49
4.3. TRAITEMENTS MECANIQUES PAR LA PRESSE DAKE	49
4.4. TRAITEMENTS CHIMIQUES	50
4.5. TRAITEMENTS THERMIQUES	55

4.5.1. DECOMPRESSION SOUDAINE AVEC FORT IMPACT	55
4.5.2. DECOMPRESSION LENTE AVEC FAIBLE IMPACT	55
4.5.3. DECOMPRESSION SOUDAINE AVEC RETENTION	56
4.6. MISE EN PATE PAR DEFIBRAGE	56
4.7. ANALYSE DES PROPRIETES DU BOIS	62
4.8. ANALYSE DES PROPRIETES DES PATES	62
4.9. ANALYSE DES PROPRIETES DES FEUILLES DE LABORATOIRE	66
4.10. MODELISATION	68
 RESULTATS ET DISCUSSION	
CHAPITRE V PROPRIETES DU BOIS	72
5.1. COURBE DE CONTRAINTE-ALLONGEMENT	72
5.2. CONTRAINTE, ALLONGEMENT ET ENERGIE A LA RUPTURE	74
5.3. MODULE D'ELASTICITE ET RIGIDITE	88
5.4. SPECTROSCOPIE FTIR ET RAMAN	98
5.5. ETUDE MICROSCOPIQUE DE LA STRUCTURE	103
 CHAPITRE VI PROPRIETES DES PATES	113
6.1. CONDITIONS OPTIMALES DU TRAITEMENT MECANIQUE PAR LA PRESSE DAKE	113
6.2. ENERGIE SPECIFIQUE DE RAFFINAGE	116
6.3. INDICES DE DEFIBRAGE	119

6.4.	LONGUEUR MOYENNE DES FIBRES	135
6.5.	RETENTION DE L'EAU DE GONFLEMENT ET DENSITE	138
6.6	SPECTROSCOPIE FTIR ET RAMAN	150
6.7	CONTENU IONIQUE ET RENDEMENT	153
 CHAPITRE VII PROPRIETES DES FEUILLES DE LABORATOIRE		167
7.1.	LONGUEUR DE RUPTURE ET INDICE A L'ECLATEMENT	167
7.2.	RESISTANCE INTERNE	168
7.3.	INDICE DE DECHIRURE	183
7.4.	ENERGIE A LA RUPTURE	183
 CHAPITRE VIII CONCLUSION		187
CHAPITRE IX REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		190
ANNEXE	RESULTATS NUMERIQUES	

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Constantes rhéologiques publiées sur la lignine	28
3.2	Facteurs structuraux les plus importants de la cellulose	29
3.3	Propriétés mécaniques de la cellulose influencées par la contrainte à la traction dans des conditions standards	30
4.1	Conditions de l'imprégnation chimique	55
4.2	Conditions de la cuisson pour le bois et pour les copeaux conventionnels	58
4.3	Division des travaux expérimentaux selon les évaluations statistiques	69
4.4	Estimation des effets du plan factoriel	70
4.5	Niveaux des facteurs A et B	71
5.1	Coefficients des équations mathématiques linéaires	80
5.2	Propriétés mécaniques à la traction de l'épinette noire à 20 °C sans aucun traitement	81
5.3	Coefficients des équations mathématiques linéaires	85
5.4	Coefficients des équations mathématiques linéaires et quadratiques	91
5.5	Coefficients des équations mathématiques linéaires	93
5.6	Valeurs initiales et finales du pH des systèmes d'imprégnation utilisées.....	98

6.1	Absorption de la solution d'imprégnation par les copeaux après la compression à 4 MPa pendant 10 min ..	116
6.2	Constante de vitesse et indice de rétention de l'eau à l'infini pour les pâtes préparées dans cette recherche et pour la pâte kraft	126
6.3	Analyse de variance pour les caractère du raffinage en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique du moulin	127
6.4	Analyse de variance pour les caractère du raffinage en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique de la presse	128
6.5	Analyse de variance pour les caractéristiques physiques des fibres en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique du moulin	142
6.6	Analyse de variance pour les caractéristiques physiques des fibres en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique de la presse	143
6.7	Analyse de variance pour les caractéristiques chimiques des fibres en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique du moulin	159
6.8	Analyse de variance pour les caractéristiques chimiques des fibres en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique de la presse	160
7.1	Analyse de variance pour la résistance mécanique des feuilles en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique du moulin	175

- 7.2 Analyse de variance pour la résistance mécanique
des feuilles en fonction de la fin de la cuisson
(facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en
utilisant le traitement mécanique de la presse 176

LISTE DES FIGURES

1.1	Indice de déchirure en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation (à une longueur de rupture constante de 6 km)	2
3.1	Courbe de "contrainte-allongement" de l'épinette noire coupée en direction parallèle au fil du bois, imprégnée par 8% de Na ₂ SO ₃ et chauffée à 100 °C	26
3.2	Réaction illustrant la sulfonation des unités structurales de la lignine	39
3.3	Indice de rétention de l'eau de gonflement en fonction du temps de raffinage	44
4.1	Échantillons pour les tests mécaniques à la traction	48
4.2	Moulin de la firme allemande C.W. Brabender	51
4.3	Principe de fonctionnement du traitement mécanique par le moulin Brabender	52
4.4	Presse "Dake" fabriquée par la Dake Corporation, à Grand Haven dans l'état du Michigan aux États-Unis	53
4.5	Principe de fonctionnement du traitement mécanique par la presse Dake	54
4.6	Réacteur de laboratoire construit par la société Stake Tech. Co	57
4.7	Panier spécial pour la rétention du bois et des copeaux dans le réacteur	59
4.8	Mélangeur Osterizer et forme de son couteau	60
4.9	Schéma global de la présente recherche	61

4.10 Plan factoriel où le facteur A correspond à la fin de la cuisson et où le facteur B représente le caractère des copeaux	70
5.1 Courbes de contrainte-allongement du bois coupé en direction parallèle, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 190°C	75
5.2 Courbes de contrainte-allongement du bois coupé en direction perpendiculaire, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 0 et 160 °C pendant 10 minutes	76
5.3 Courbes de contrainte-allongement du bois coupé parallèlement, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé à 190 °C pendant 4, 7 et 10 minutes	77
5.4 Propriétés mécaniques du bois coupé parallèlement, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 190 °C	78
5.5 Propriétés mécaniques du bois coupé perpendiculairement, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 160 °C	79
5.6 Propriétés mécaniques du bois coupé parallèlement, imprégné par trois sortes de lessives, chauffé à 190 °C pendant 4, 7 et 10 minutes	84
5.7 Rigidité à la traction du bois imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 190 °C	89
5.8 Module d'élasticité à la traction du bois imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 190 °C	90

5.9	Module d'élasticité et rigidité à la traction du bois coupé parallèlement, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé à 190 °C pendant 4, 7 et 10 minutes	92
5.10	Indice d'égouttage par rapport au temps de raffinage pour du bois imprégné par 8% de Na ₂ SO ₃ et chauffé pendant 10 minutes à 190 °C	95
5.11	Rétention de l'eau de gonflement (WRV) du bois en fonction de la température de cuisson	97
5.12	Changements de la cellulose I native ordonnée en fonction de la température et de trois sortes de solutions d'imprégnation	100
5.13	Changements de la cellulose II désordonnée en fonction de la température et de trois sortes de solutions d'imprégnation	101
5.14	Changements dans la structure chimique de la lignine en fonction de la température et de trois sortes de solutions d'imprégnation	102
5.15	Surface de fracture du bois préalablement imprégné par 8% de Na ₂ SO ₃ et chauffé à 130 °C pendant 10 min	105
5.16	Rayons radicaux, ponctuations auréolées et rétrécissements verticaux dans la paroi des trachéides	106
5.17	Surface de rupture à la traction du bois imprégné par 8% de Na ₂ SO ₃ et chauffé pendant 4 min à 190 °C	107
5.18	Fracture transversale produite par la rupture à la traction du bois imprégné par 8% de Na ₂ SO ₃ et chauffé pendant 4 min à 190 °C	108

5.19 Surfaces de rupture du bois imprégné par 8% de Na ₂ SO ₃ + 2% de NaHCO ₃ à 190 °C	109
5.20 Fracture dans la zone des ponctuations du bois traité à 190 °C par 8% de Na ₂ SO ₃ + 2% de NaHCO ₃	110
5.21 Bois sans traitement chimique, traité thermiquement à 190 °C pendant 4 min et mécaniquement par la décompression soudaine	111
5.22 Gonflement de la paroi d'une fibre causé par le traitement chimique (2% de NaHCO ₃) à 190 °C appliqué pendant 7 min	112
6.1 Influence de la compression dans la presse sur l'indice d'égouttage pour un temps de raffinage de 40 minutes	114
6.2 Humidité des copeaux en fonction de la compression dans la presse pendant 10 min	115
6.3 Énergie spécifique de raffinage pour les différents traitements chimiques	117
6.4 Énergie spécifique de raffinage en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques (CSF 100 ml)	120
6.5 Indice d'égouttage en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques (temps de raffinage de 100 min)	121
6.6 Indice de rétention d'eau à l'infini en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	122
6.7 Constante de vitesse d'hydratation en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	123

6.8 Énergie spécifique de raffinage en fonction de la constante de vitesse d'hydratation pour différents traitements mécaniques et chimiques	125
6.9 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant l'énergie spécifique de raffinage et la constante de vitesse d'hydratation (en utilisant le moulin)	129
6.10 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant l'énergie spécifique de raffinage et la constante de vitesse d'hydratation (en utilisant la presse)	130
6.11 Surface de réponse pour l'énergie spécifique de raffinage en utilisant le moulin	131
6.12 Surface de réponse pour l'énergie spécifique de raffinage en utilisant la presse	132
6.13 Surface de réponse pour la constante de vitesse d'hydratation en utilisant le moulin	133
6.14 Surface de réponse pour la constante de vitesse d'hydratation en utilisant la presse	134
6.15 Longueur moyenne des fibres en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	136
6.16 Copeaux imprégnés par 8% de Na_2SO_3 avant et après le traitement mécanique dans le moulin	137
6.17 Influence de la compression des copeaux sur la déformation des fibres	138
6.18 Indice de rétention de l'eau en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	140
6.19 Densité en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	141

6.20 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant la densité et l'indice de rétention de l'eau (en utilisant le moulin)	144
6.21 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant la densité et l'indice de rétention de l'eau (en utilisant la presse)	145
6.22 Surface de réponse pour la densité en utilisant le moulin	146
6.23 Surface de réponse pour la densité en utilisant la presse	147
6.24 Surface de réponse pour l'indice de rétention de l'eau en utilisant le moulin	148
6.25 Surface de réponse pour l'indice de rétention de l'eau en utilisant la presse	149
6.26 Cellulose I ordonnée en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	151
6.27 Cellulose II désordonnée en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	152
6.28 Contenu sulfonique dans la pâte en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	155
6.29 Contenu carboxylique dans la pâte en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	156
6.30 Contenu ionique total dans la pâte en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	157
6.31 Rendement de la cuisson en fonction du contenu carboxylique dans la pâte traitée mécaniquement et/ou chimiquement	158

6.32 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant le contenu sulfonique et le rendement de la cuisson (en utilisant le moulin)	161
6.33 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant le contenu sulfonique et le rendement de la cuisson (en utilisant la presse)	162
6.34 Surface de réponse pour le contenu sulfonique en utilisant le moulin	163
6.35 Surface de réponse pour le contenu sulfonique en utilisant la presse.	164
6.36 Surface de réponse pour le rendement de la cuisson en utilisant le moulin	165
6.37 Surface de réponse pour le rendement de la cuisson en utilisant la presse	166
7.1 Longueur de rupture en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques.....	170
7.2 Longueur de rupture en fonction de la longueur moyenne des fibres pour différents traitements mécaniques et chimiques	171
7.3 Indice à l'éclatement en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	172
7.4 Longueur de rupture en fonction du contenu sulfonique pour différents traitements mécaniques et chimiques	173
7.5 Résistance interne (Scott Bond) en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	174
7.6 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant la longueur de rupture et la résistance interne (en utilisant le moulin)	177

7.7	Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant la longueur de rupture et la résistance interne (en utilisant la presse)	178
7.8	Surface de réponse pour la longueur de rupture en utilisant le moulin	179
7.9	Surface de réponse pour la longueur de rupture en utilisant la presse	180
7.10	Surface de réponse pour la résistance interne en utilisant le moulin	181
7.11	Surface de réponse pour la résistance interne en utilisant la presse	182
7.12	Indice de déchirure en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	184
7.13	Énergie à la rupture en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques	185
7.14	Énergie à la rupture en fonction de l'indice de rétention de l'eau de gonflement pour différents traitements mécaniques et chimiques	186

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	surface de la coupe transversale d'une fibre moyenne, m^2
b	résistance au cisaillement par unité de surface des liaisons fibres à fibres, J.m^{-2}
B-L	bois coupé en direction parallèle à son fil
B-P	bois coupé en direction perpendiculaire à son fil
CI	cellulose I ordonnée
CII	cellulose II désordonnée
D.L.I.	décompression lente avec faible impact
D.S.I.	décompression soudaine avec fort impact
D.S.R.	décompression soudaine avec rétention du bois ou des copeaux
éq.	équation mathématique
g	gravité, m.s^{-2}
k	constante de vitesse d'hydratation, m^{-1}
L	longueur initiale du solide, m
L_w	longueur moyenne des fibres, m
ΔL	longueur d'un solide, m
I_i	moyenne de la longueur des fibres dans la fraction i, m
LR	longueur de rupture dans la direction X pour une fibre donnée, m
I₍₁₄₎	longueur moyenne des fibres retenues sur le tamis 14, m
ME	module d'élasticité, Pa
moulin	traitement mécanique fait dans le moulin Brabender
P	paroi primaire
P	périmètre de la moyenne des fibres, m
p	densité du matériel fibreux, kg.m^{-3}
presse	traitement mécanique fait dans la presse Dake
[P]	concentration des endroits hydrophiles avant le raffinage, mol/l

[Q]	concentration des endroits hydrophiles après le gonflement, mol/l
[QL]	concentration maximale limitée des endroits gonflés dans la pâte après le raffinage, mol/l
[Q₀]	concentration initiale des endroits gonflés au début du raffinage, mol/l
R	rigidité à la traction, Pa
R.B.A.	fraction de la surface des fibres qui sont liées dans la feuille, %
S	paroi secondaire
S₁	paroi secondaire externe
S₂	paroi secondaire centrale
S₃	paroi secondaire interne
sans t.m.	sans traitement mécanique
T	travail de la cohésion, J
W	énergie absorbée jusqu'à la rupture, kg.m
WRV	absorption de l'eau (Water Retention Value), %
WRV₀	indice de rétention de l'eau pour les copeaux au début du raffinage, %
WRVL	indice de rétention de l'eau après le temps d'un raffinage illimité, %
ΔWRV	pourcentage maximal d'une augmentation de l'absorption de l'eau par une pâte à l'aide du raffinage, %
w_i	poids des fibres dans la fraction i, kg
w₍₁₄₎	poids de la pâte retenue sur le tamis 14, kg
Z	longueur de rupture dans la direction Z pour une fibre individuelle, m
ε	allongement, %
μ	énergie de la surface de contact de deux solides, J.m ⁻²
σ	contrainte à la rupture, Pa

CHAPITRE I INTRODUCTION

L'industrie des pâtes et papiers utilisait traditionnellement les procédés au sulfate (kraft) et au bisulfite pour la production de pâtes chimiques de qualité supérieure. Ces procédés opéraient sous une température inférieure à 170 °C avec une quantité de produits chimiques élevée et un temps de cuisson prolongé, ce qui avait pour désavantage de donner un rendement très bas, c'est-à-dire inférieur à 50%. Il fallait trouver un moyen d'économiser le bois et d'optimiser le rendement. Ceci impliquait donc, pour une même quantité de bois, qu'on allait chercher à produire une pâte de très haut rendement dont la qualité s'approcherait de celle des pâtes chimiques.

En ce sens, le procédé de la mise en pâte à très haute température offrait une belle perspective d'avenir. C'est un procédé avec lequel il est possible d'améliorer la qualité des pâtes en augmentant la température de fabrication au-delà de 185 °C, tout en diminuant le temps de cuisson. On a démontré, sous certaines conditions spécifiques, qu'il était possible d'obtenir une pâte de très haut rendement avec des propriétés supérieures aux autres sortes de pâtes, qui sont également à très haut rendement (1).

Selon une recherche qui a été réalisée antérieurement dans le domaine de la mise en pâte à haute température (1,2), on s'est aperçu (fig. 1.1) qu'il n'y avait pas que la haute température qui influençait la résistance mécanique de la pâte produite, mais aussi

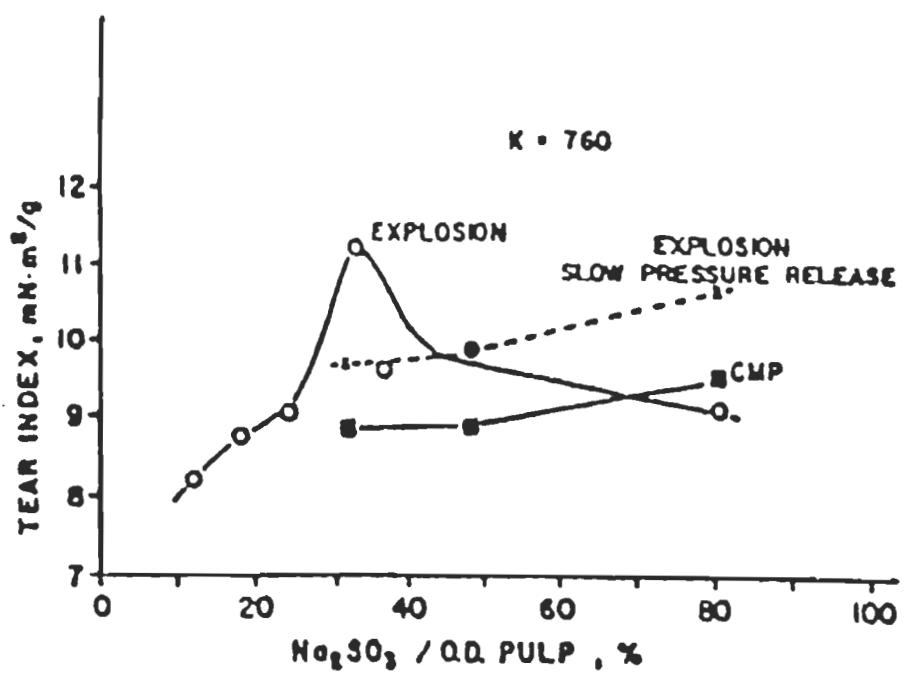


Figure 1.1 Indice de déchirure en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation (à une longueur de rupture constante de 6 km)⁽¹⁾

la façon avec laquelle la cuisson se terminait mécaniquement. Une recherche plus approfondie est nécessaire pour expliquer ce phénomène et les changements qui se produisent. On est à même de se demander si le traitement mécanique appliqué sur les copeaux, avant la cuisson, peut aussi engendrer des changements sur les pâtes produites. Cette facette de la réflexion prend sa source dans la théorie de la force de cohésion entre deux solides: dans notre cas, c'est la force de cohésion entre les fibres et la lignine. Cependant, il a fallu faire un choix judicieux de l'appareil qui a fait l'application du traitement mécanique, de manière à ne pas détériorer la structure des fibres tout en diminuant la force de cohésion entre ces fibres et la lignine.

Il est à supposer, si on comprend mieux la dynamique des propriétés mécaniques du bois, qu'on sera capable d'influencer la consommation d'énergie de raffinage, mais aussi de comprendre les propriétés des pâtes préparées à partir de ce bois. De plus, en 1988, James (3) a publié le résumé d'une recherche très utile portant sur la détermination des effets de la température et du temps et leurs influences sur les propriétés mécaniques du bois. La présente étude cherche donc à corrélérer l'influence de la haute température sur les propriétés du bois par rapport à celles des pâtes fibreuses.

Toute cette chronologie peut aider à comprendre les changements fondamentaux des propriétés du bois et des pâtes issues de celui-ci, en appliquant respectivement différentes températures sur ce premier et différents traitements mécaniques et/ou chimiques sur ces dernières, pendant leur fabrication. On suppose que ces changements influenceront la consommation de l'énergie de raffinage et la résistance du bois et des pâtes.

Les objectifs de cette recherche portent sur les études des effets suivants:

- des traitements thermiques et chimiques sur les changements de morphologie et de résistance du bois coupé en direction parallèle et perpendiculaire à son fil. Déterminer les changements fondamentaux du bois en fonction de différentes températures qui sont supérieures ou inférieures à la transition vitreuse de la lignine, pour l'intégrité de la morphologie et de la chimie de la mise en pâte à très haute température.

- du temps et des traitements chimiques et mécaniques à la fin de la cuisson sur la morphologie et la résistance du bois coupé en direction parallèle à son fil, pour la température optimale de la mise en pâte à très haute température (190 °C).

Déterminer les changements fondamentaux du bois afin de comprendre les relations qui existent entre les paramètres mécaniques de celui-ci, la consommation d'énergie durant le raffinage et les propriétés mécaniques des pâtes.

- des traitements mécaniques avant la cuisson sur la consommation d'énergie de raffinage, sur la morphologie et sur la résistance mécanique des pâtes produites.

On suppose que le traitement mécanique peut augmenter les divers changements morphologiques et chimico-physiques des fibres au moment de la cuisson.

- des traitements chimiques appliqués pendant l'imprégnation sur la consommation d'énergie de raffinage, sur la morphologie et sur la résistance mécanique des pâtes produites.

En effet, la littérature consultée au sujet des recherches concernant le procédé de mise en pâte à très haute température, bien que ces dernières soient tout à fait louables, ne faisait

aucunement état de ce qui se passerait si on jumelait, au traitement chimique subi par les copeaux, un traitement mécanique.

- des traitements mécaniques à la fin de la cuisson sur la consommation d'énergie de raffinage, sur la morphologie et sur la résistance mécanique des pâtes produites.

Des changements sur la fin de la cuisson ont été apportés afin de mieux comprendre les modifications physico-chimiques fondamentales de la pâte qui s'opèrent à cette étape du procédé. Les résultats devraient pouvoir expliquer si la contribution de la décompression soudaine est la seule responsable des changements de la qualité de la pâte ou s'il faut aussi inclure la percussion des copeaux contre les parois du réservoir de décharge.

Ce travail cherche à élucider la compréhension de la mise en pâte avec cuisson à très haute température. Cette étude met davantage de lumière sur le mécanisme fondamental de la modification des fibres et de leurs surfaces pendant la cuisson. Enfin, les connaissances de ces mécanismes pourront être utilisées en vue d'améliorer les qualités des pâtes produites.

CHAPITRE II

REVUE DE LA LITTERATURE

2.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES COMPORTEMENTS MECANIQUES DU BOIS

Les propriétés mécaniques du bois ont été le sujet de plusieurs recherches. Des travaux de base ont déjà été publiés dans les années soixante qui furent des années de grande progression dans l'industrie papetière, surtout pour la mise en pâte mécanique.

En premier lieu, on retrouve **Stamm** (4) qui a découvert qu'à une température de 150 °C, le bois sans protection chimique adoptait une couleur brune: c'est un indice de forte dégradation thermique. Aussi, il a été déterminé que la perte de poids du bois traité à 150 °C pendant deux heures était de 1,25%. Cette perte impliquait aussi une dégradation thermique. On a réalisé que c'était la structure de la surface des fibres qui était, le paramètre le plus important dans l'influence des liaisons entre les fibres, dans le papier. C'est pourquoi une série d'études microscopiques des copeaux se sont développées, concernant cette structure de la surface des fibres dans le bois, en fonction de la température de séparation des fibres (4).

Ensuite, **Stone** (5) a trouvé qu'à une température de 20 °C la contrainte au cisaillement causait une rupture qui traversait la paroi de la fibre du bouleau blanc, mais qu'à une température d'environ 205 °C, la rupture traversait la lamelle moyenne sans altérer la fibre.

Pour leur part, **Attack** (6) et ses collaborateurs ont étudié des échantillons de bois d'épinette noire en évaluant la résistance à la traction et au clivage: ils ont évalué l'énergie γ nécessaire à la création d'une unité de surface nouvelle après la fracture. Selon l'évaluation microscopique, la surface de cette fracture, qui a été faite à une température de 20 °C, est rugueuse mais devient lisse aux environs de 100 °C.

Goring (7) et ses collègues ont étudié l'effet de la chaleur initiale sur le bois et ses composantes. Ils ont montré les avantages de ce phénomène physique sur la plastification de la lignine présente dans le bois et sur la consommation de l'énergie de raffinage. Selon eux, les hémicelluloses et la lignine commençaient à se plastifier dans l'intervalle de températures allant de 50 à 90°C. Le minimum de résistance mécanique se situait à une température de 108 °C, pour le bois d'épinette sec.

À la fin des années soixante-dix, **Koran** (8) a étudié les propriétés mécanico-dynamiques de l'épinette noire en fonction de températures allant de -190 °C à +250 °C. Il a trouvé que l'énergie à la rupture atteignait son maximum aux environs de -40 °C et se réduisait significativement vers 150 °C et plus. La contrainte à la traction augmentait linéairement avec une diminution de la température; son maximum théorique était à 0° Kelvin. L'allongement à la rupture s'accroissait graduellement avec l'augmentation de la température.

Le but de la poursuite du travail de **Koran** (9) a été de déterminer l'énergie consommée pendant la défibration mécanique des copeaux. L'énergie nécessaire pour la libération d'une seule fibre de bois en fonction de températures allant de -273 °C à +250°C a été déterminée: elle est égale à l'énergie utile à la création d'une nouvelle surface d'une nouvelle fibre additionnée à

l'énergie nécessaire à la rupture des fibres à travers leur axe longitudinal, le tout ajouté à l'énergie requise à la déformation plastique des fibres pendant le traitement.

La défibration mécanique est causée par la combinaison de trois actions cycliques et simultanées: les contraintes à la traction, à la compression et au cisaillement. Les copeaux entre les plaques du raffineur subissent à maintes reprises ces contraintes. Plusieurs recherches ont été faites dans différentes conditions expérimentales pour déterminer le rôle spécifique de chacune de ces actions sur la séparation mécanique des fibres. On a trouvé que la contrainte au cisaillement joue un rôle majeur dans la défibration mécanique (9).

Aussi, **Koran** (10) a poursuivi sa recherche avec la microscopie électronique à balayage pour l'étude de la surface du bois d'épinette ouvert par l'action du cisaillement. Il a montré que la contrainte au cisaillement entraînait une rupture sur le plan radial du bois. L'augmentation de la température de 20 °C et à 140°C occasionne une diminution de la contrainte au cisaillement, de l'énergie à la rupture, du module de cisaillement et une augmentation de l'allongement à la rupture. Le pourcentage des fibres arrachées pendant la rupture de surface par la charge de cisaillement est passé de 0% à 20 °C et à 100% à 140 °C. Lorsque la température est de 140 °C, la rupture s'effectue dans la région de la lamelle moyenne au lieu de se faire dans la couche S₁, comme cela se produit à 20 °C. Cette haute température améliore la séparation des fibres en utilisant moins d'énergie pour la rupture, mais en produisant une surface très riche en lignine (11).

En ce qui a trait à **Yeh** et **Schniewind** (12), ceux-ci ont démontré qu'on peut utiliser des équations empiriques entre la dureté et l'énergie à la rupture, pour les différentes sortes de bois,

en fonction des diverses conditions expérimentales et que la température, l'humidité et la force à la contrainte ont des effets significatifs sur ces variables. Les divers types de bois ont une sensibilité distincte vis-à-vis des conditions expérimentales. Cela s'explique par les différentes compositions chimiques du bois qui divergent pour les feuillus et les résineux. Enfin, on peut prédire les valeurs de la dureté élastico-plastique et de l'énergie à la rupture pour certaines variables indépendantes: la température et l'humidité.

2.2. INFLUENCE DES TRAITEMENTS CHIMIQUES SUR LES COMPORTEMENTS MECANIQUES DU BOIS

Ces travaux de recherche ont commencé en même temps que les projets (4 - 12) sur l'influence de la température par rapport au comportement mécanique du bois. **Lagergren et Höglund** (13,14) ont étudié l'influence des traitements chimiques sur l'effort de traction à la rupture du bois, en vue de réduire la consommation d'énergie pendant la défibration mécanique. Selon lui, le bois d'érable original, sans aucun traitement, se rompt directement en travers de la fibre ou entre les parois extérieures de la paroi centrale secondaire S_2 . Cela s'appelle la contrainte à la traction ou au cisaillement. Le *pinus radiata* traité mécaniquement en traction se rompt directement dans la paroi secondaire centrale. Cela s'explique par le fait que dans le bois non traité à une température de 20 °C, la lamelle moyenne est plus forte que la paroi de la fibre. Il s'ensuit que si on raffine le bois non traité à température de la pièce, on aura dans la pâte un grand pourcentage de fibres courtes, de fragments de fibres et de bûchettes, et la pâte produite aura de faibles propriétés mécaniques. Cela justifie la nécessité des traitements chimiques sur le bois pour la séparation des fibres (5).

Vikstrom et ses collaborateurs (15) se sont intéressés aux influences des traitements chimiques sur le module G et sur la friction interne Λ spécifiquement pour l'épinette et le bouleau. Ils ont constaté que le bisulfite, le peroxyde, la liqueur de cuisson de Kraft, le sulfite de sodium et l'hydroxyde de sodium causaient un ramollissement du bois et une réduction du module de torsion G; la valeur de la friction interne Λ augmentant positivement (15). Lorsque l'épinette noire de l'est est soumise à un traitement doux au sulfite, on note une diminution de sa température de ramollissement et de son module de cisaillement élastique. On a aussi noté que la température du ramollissement et le module de cisaillement élastique diminuaient à la suite d'un traitement fait à l'aide de solutions alcalines tampon possédant un pH supérieur à 9,5 (16).

Le bois de tremble a subi des traitements chimiques: celui au sulfite de sodium-bisulfite et celui au sulfite de sodium. Le module de cisaillement diminue en fonction du contenu total en ions. La température de ramollissement diminue seulement avec l'augmentation du contenu en soufre et elle n'est pas affectée par l'augmentation du contenu carboxylique. Par ailleurs, la diminution du module de cisaillement a un effet remarquable sur le caractère du raffinage (17).

2.3. TRAVAUX PHYSIQUES SUR LES COMPORTEMENTS MECANIQUES DU BOIS

Dans ses recherches, **Sliker** (18) a déterminé les modules d'élasticité et les modules de Young des bois de chêne rouge et de sapin Douglas pour les contraintes à la traction et à la compression parallèles au fil du bois. Il n'a pas trouvé de différences significatives entre les modules de Young à la traction et à la compression. Aussi, il a pu démontrer l'existence d'une relation

entre le module de Young et la contrainte, mais pas entre ce module et l'allongement.

Sur un autre plan, **Akande et Kyanka** (19) ont examiné le mécanisme de rupture élastico-linéaire à la traction parallèle au fil du bois de tremble. Les observations par la microscopie électronique par balayage montrent l'évolution d'une fracture sur l'interface des rayons et des fibres. La progression de cette rupture se fait d'un rayon à l'autre, ce qui conduit à l'hypothèse que c'est la dimension spatiale des rayons qui influence le comportement du bois pendant la rupture.

Par ailleurs, **Sliker et YU** (20) ont mis en lumière quelques corrélations entre les réciproques des constantes élastiques et les réciproques de la densité de 18 sortes de bois de feuillus. La corrélation entre la réciproque du module de cisaillement et celle du module de Young, dans des directions radiales et tangentielles, est aussi valable.

Le bois est considéré comme un matériel dont la rigidité à la traction est égale à la rigidité à la compression. Selon la littérature de **Connors et Medvecs** (21), cette conclusion peut être confirmée seulement pour le bois de résineux. Le bois de feuillus a un comportement davantage bimodulaire. L'égalité des modules de Young à la traction et à la compression peut être évaluée par le taux d'humidité. Les propriétés mécaniques du bois à la traction sont surtout influencées par les propriétés des fibrilles cellulosiques dans la paroi des fibres disposées longitudinalement. Les propriétés mécaniques du bois à la compression sont influencées par le potentiel du bois à résister à la compression de la lamelle moyenne vers le lumen. Cela pourrait s'expliquer par une capacité différente de la force à la traction et à la compression (21).

2.4. COMPORTEMENT MECANIQUE DES PATES ET PAPIERS

Les changements des propriétés mécaniques des fibres, sous conditions environnementales ou avec prétraitements, sont similaires aux changements observés sur une feuille de papier préparée de ces fibres. **Le Cacheux** (22) a calculé que le module d'élasticité d'une feuille de papier est égal au tiers du module d'élasticité des fibres.

Les propriétés mécaniques de la pâte et du papier sont fonction des caractéristiques des fibres et de la nature des liaisons entre ces fibres. Dans le procédé de rupture du papier où les fibres et leurs liaisons sont cassées, le rôle de chacune de celles-ci dépend de la structure de la feuille de papier et du caractère du test. La déformation et les propriétés mécaniques des fibres et de leurs liaisons sont fonction généralement de leurs propriétés physiques et chimiques (23). Le papier préparé à partir d'une pâte mécanique à haut rendement a une résistance mécanique et un module d'élasticité plus bas que le papier préparé à partir d'une pâte chimique. Cette faible résistance mécanique a pu être relié à la proportion de lignine dans la pâte (24, 25).

Le facteur le plus important qui influence la déformation des propriétés du papier est l'humidité. Cela est causé par les caractéristiques chimiques et structurales des fibres et par l'humidité relative de l'atmosphère. De plus, les caractéristiques chimiques ont une influence majeure sur ce phénomène. L'augmentation de l'humidité réduit le module d'élasticité et la contrainte à la rupture et augmente l'allongement (26).

La température influence aussi le comportement mécanique du papier. **Anderson et Berkyto** (27) ont remarqué une diminution

linéaire du module d'élasticité, du module de Young et de la résistance dans l'intervalle de températures allant de -50 à + 150 °C pour le papier kraft et le papier journal.

Campbell (28) a focalisé son intérêt sur la problématique de la rigidité et de l'élasticité du papier. Cette dernière est une propriété qui dépend majoritairement des fibres plutôt que des liaisons entre celles-ci. Cependant, il faut un minimum de liaisons pour que la rigidité du papier s'établisse. S'il n'y avait pas de liaisons entre les fibres, dans la feuille de papier, la rigidité serait nulle. Par ailleurs, **McKenzie** (29) a prouvé qu'il n'y a pas de différence significative entre les différentes sortes de raffineurs, en ce qui a trait à la rigidité de la pâte kraft.

L'influence de la longueur des fibres sur la résistance mécanique peut être illustrée dans les résultats d'**Arlov** (30). Il a découvert que la résistance à la traction augmente et que l'allongement à la rupture diminue avec l'augmentation de la longueur des fibres. **Forgacs** (31) a trouvé que généralement la résistance de la pâte mécanique dépend de deux paramètres: la mesure de la longueur de la fibre et la surface spécifique des fibres. Les recherches postérieures dans le domaine de la pâte thermo-mécanique ont démontré que ces deux paramètres ne sont pas adéquats pour déterminer la qualité de la pâte mécanique (32,33). **Mannström** et **Vecchi** (34,35) ont montré que ce n'est pas seulement la longueur de la fibre, mais aussi la distribution de la longueur des fibres qui garantit la qualité de la pâte mécanique.

Clark (36) a proposé cinq propriétés de base pour caractériser la qualité de la pâte: la compactabilité sèche, la cohésibilité, la finesse des fibres, la moyenne de la longueur des fibres sèches et la résistance des fibres individuelles. La recherche de **Page** (37), sur la résistance des fibres à la traction, en est

venue aux mêmes conclusions que **Clark** (36): pour certaines sortes de bois et certains types de rendements, la longueur moyenne des fibres sèches est constante. La grosseur des fibres est aussi relativement constante pour une pâte mécanique raffinée. Cela indique que les deux derniers paramètres sont valables pour la caractérisation de la qualité de la pâte. On obtient donc la même conclusion que pour les recherches de **Forgacs, Mannström et Vecchi** (31,34,35).

Sumi et ses collaborateurs (38) ont déterminé que les systèmes d'imprégnation au sulfite acide, au sulfite et au sulfite neutre causent une hydrolyse acide qui entraîne une dépolymérisation des polyosides. Cependant, ces avantages ne conduisent pas à une perte de résistance mécanique de la pâte préparée dans les procédés au bisulfite et sulfite. Par contre, le ramollissement influence positivement les liaisons entre les fibres.

La recherche de **Skowrovska et Robertson** (39), sur la pâte kraft, a montré que le traitement mécanique (chargement, déchargement et rétablissement) change les propriétés de la feuille de papier. Ce traitement change l'allure de la courbe "contrainte-allongement" au-dessous de l'extension atteinte en changeant le module d'élasticité et en étendant la proportionnalité contrainte-allongement. Cependant, la courbe "contrainte-allongement", au-delà de la contrainte appliquée et des propriétés de rupture, demeure inchangée (40).

2.5. MISE EN PATE A TRES HAUTE TEMPERATURE

Les premières nouvelles concernant la mise en pâte à très haute température viennent des vingt dernières années de ce siècle. **Mason** (41,42), en 1927, avait élaboré une des versions de la mise

en pâte à très haute température. Il avait utilisé les conditions de cuisson suivantes: une température entre 250 et 300 °C, une pression entre 3,5 et 7,0 MPa, un temps de cuisson de deux minutes et des copeaux ayant subi un traitement à la vapeur pendant une minute avant la cuisson. A la fin de la cuisson, il relâchait la pression ce qui provoquait l'expansion adiabatique, c'est-à-dire l'explosion. Malheureusement, la qualité des pâtes obtenues était insuffisante pour la fabrication du papier, mais permettait la production de panneaux.

Le procédé à très haute température, sans protection chimique, causait une perte de rendement, qui allait de 16 à 20%, ainsi qu'une dégradation thermique qui avait pour résultat de produire une couleur foncée. De plus, les liaisons entre les fibres étaient pauvres et celles-ci étaient enveloppées de lignine, lissées et donc les propriétés mécaniques de la pâte étaient faibles.

Les recherches microscopiques, faites par **Koran** (43), ont permis de percer certains autres mystères de la pâte "Masonite". La conclusion qui suivit soulignait que l'explosion à la fin de la cuisson ne permettait pas le développement de la surface des fibres et que celle-ci contenait une grande quantité de lignine.

Plus tard, l'idée de **Mason** fut reprise par **Asplund** (44). Ce dernier, avait diminué la température de cuisson à 160 °C et par ce fait même avait obtenu une pâte ayant des propriétés supérieures. L'idée d'appliquer le traitement chimique dans le procédé de mise en pâte à très haute température fut introduite et expérimentée par **O'Connor** (45). Il avait amélioré les propriétés de la pâte par l'ajout d'ammoniac au moment même de la cuisson; l'ammoniac engendrait la plastification des fibres utilisées.

Les recherches suivantes ont été entreprises par **Mamers** et ses collaborateurs (46,47). Ils ont élaboré une pâte à partir d'une température de 200 °C et sous une pression d'azote de 13,8 MPa; le tout était suivi par une décompression soudaine. Ils avaient démontré qu'une très haute température n'avait relativement pas d'effets négatifs sur la qualité et le rendement de la pâte. Cette conclusion de Mamers fut observée aussi dans les recherches de **Kleinert** qui travaillait sur le bois de résineux (48).

Barbe et ses collaborateurs (49) ont réalisé, à partir du procédé à très haute température, des essais semi-industriels. Ils ont remarqué, pour une même charge chimique présente pendant la cuisson, que la pâte avait besoin de 40 à 60% moins d'énergie pour son raffinage et que ses propriétés mécaniques étaient supérieures à celles de la pâte conventionnelle PCM ou PTCM. Par surcroît, **Chaudhure** (50) a démontré, au cours de ses recherches, la validité des conclusions de ces premiers (49). Il a utilisé l'épinette noire et une température de cuisson variant entre 230 et 240 °C, après avoir préalablement imprégné les copeaux d'une solution de Na_2SO_3 .

Vinrent ensuite les recherches de **Kokta et Vit** (51). Ces derniers ont utilisé et utilisent toujours, un procédé à très haute température qui s'appelle "le procédé de mise en pâte d'explosion". La première étape de ce procédé consiste en une imprégnation au sulfite de sodium des copeaux de type classique ou déchiqueté: cette imprégnation est d'une durée de 24 heures et est faite en laboratoire à une température de 60 °C. La concentration optimale de sulfite de sodium varie entre 8 et 16%. La seconde étape concerne la cuisson de ces copeaux qui est d'une durée de 2 à 4 minutes, pour une température variant entre 180 et 210 °C. Une fois ce temps de cuisson terminé, on relâche brusquement la pression à l'intérieur du réacteur ce qui prend l'allure d'une explosion; on entend alors les copeaux qui percutent contre les

parois du réservoir de décharge (52-56). Le raffinage des copeaux est réalisé après la cuisson.

Les conclusions issues de leurs recherches se sont avérées différentes de celles émanant des travaux de Mamers et ses collaborateurs. Aussi, cette divergence de résultats a engendré des manières différentes de procéder, comme par exemple sur le plan de la conception du réacteur. Mais c'est principalement au niveau de la pression utilisée, des concentrations de produits chimiques et de la durée, ainsi que de la température d'imprégnation désirée, que les différences sont les plus évidentes.

Plus récemment, **Kokta** et ses collaborateurs ont réussi à optimiser leur procédé ainsi que certaines de ses étapes (conditions d'imprégnation et cuisson) en fonction des bois de sapin Douglas, d'épinette noire et de tremble (1,57-59). Leurs résultats indiquent que ce procédé conduit à un très haut rendement et donne de hautes propriétés mécaniques au papier. De plus, il peut minimiser la pollution et de ce fait présente un excellent intérêt pour son utilisation dans l'avenir. Kokta et son équipe ont aussi fait remarquer qu'une très haute température causait la formation des groupements hydrophiles sur la surface des fibres (58,59).

L'agent chimique utilisé est le Na_2SO_3 . Celui-ci protège les hémicelluloses contre la dégradation et l'oxydation. En utilisant cet agent de gonflement, on augmente la formation des groupements hydrophiles sur la surface des fibres. **Carasco** (2) a étudié plus en profondeur l'influence des traitements chimiques, comme le NaHCO_3 et le Na_2CO_3 , en relation avec le procédé de mise en pâte à très haute température. Le NaHCO_3 s'est avéré aussi efficace que le NaOH en ce sens qu'il assure la même amélioration des propriétés mécaniques et contribue à faire baisser l'énergie de défibration en protégeant le rendement et la blancheur.

Cependant, il existe d'autres travaux qui vont à l'encontre de ces précédents. Citons premièrement ceux de **Law et Valade** (60,61) qui ont démontré que la mise en pâte d'explosion n'entraînait pas de diminution d'énergie de raffinage. Cependant, il y aurait une amélioration des qualités mécaniques mais seulement en ce qui a trait à l'indice de déchirure. Cette différence observée au niveau des conclusions s'expliquerait par la diversité de certaines conditions d'expérimentation utilisées par les deux groupes de chercheurs, soit la durée et les températures de la cuisson et d'imprégnation.

En second lieu, toujours en ce qui concerne les recherches qui apportent des conclusions divergentes, citons les travaux d'**Heitner** (62) et de ses collaborateurs. Ceux-ci ont démontré que la pâte chimico-mécanique de tremble (PCM) pouvait avoir des propriétés similaires à la pâte d'explosion, mais seulement dans le cas d'une haute charge des agents chimiques employés. Cependant, des essais effectués par Kokta (56) ont révélé que pour une même charge d'agents chimiques utilisée pendant la cuisson, la pâte d'explosion procurait un papier plus fort et avait besoin de moins d'énergie de raffinage que la pâte chimico-mécanique.

Un groupe de **chercheurs japonais** (63-65) a focalisé son attention sur la recherche portant sur les microcristaux de la pâte d'explosion. La température de cuisson qu'ils ont utilisée était de 230 °C pour un temps de cuisson de 4 minutes. Ils ont démontré que, pendant le procédé de mise en pâte d'explosion, la vapeur était ionisée à très haute température et produisait des ions H⁺ et OH⁻ qui activaient les réactions de dégradation des hémicelluloses; cette dernière était décomposée en fragments de faibles poids moléculaires. Ces ions agissaient également sur la cellulose pour donner du glucose.

La conclusion qui suivit indiquait qu'une haute température causait une augmentation du degré de cristallinité et de la largeur des micelles. Cette conclusion faisait aussi état des molécules de glucose qui, à l'intérieur ou près des zones cristalliniques, s'étaient réorganisées. Aussi, la décompression soudaine touchait les zones cristallines et ses organisations augmentaient jusqu'à 50%.

Les recherches de **Kaliaguine** et de ses collaborateurs (66,67), portant sur la microstructure de la pâte d'explosion, ont apporté la méthode analytique ESCA. Ceux-ci se sont intéressés particulièrement au domaine des celluloses ordonnée et désordonnée. Ils ont remarqué que le procédé de mise en pâte d'explosion augmente, dans une proportion de 75,9%, les zones ordonnées de la cellulose I. Il faut noter que, dans le cas du bois et de la pâte chimico-mécanique, cette augmentation des zones ordonnées de la cellulose I ne se situait qu'entre 56 et 71%. Ces chercheurs expliquaient que la pâte d'explosion serait meilleure que la PCM à cause de la décompression soudaine qui provoquerait un ramollissement de la lignine et un changement de la surface des fibres. De plus, la méthode ESCA explique bien le mécanisme des changements chimiques comme ceux des rapports O/C et S/C et ceux de la valeur C1 sur la surface des fibres. Il y a eu augmentation des groupements hydrophiles et baisse du pourcentage de lignine sur la surface de la pâte d'explosion par rapport aux pâtes chimico-mécaniques et chimico-thermo-mécaniques; la sulfonation a été aussi plus élevée pour la pâte d'explosion que pour la pâte chimico-mécanique.

Plus tard, **Sukhov** et ses collaborateurs (68) ont apporté l'utilisation de la méthode FTIR (Fourier Transform Infra - Red Spectroscopy). Ainsi, avec celle de Raman ("Raman Spectroscopy"), ils ont pu déterminer les phases structurales de la cellulose: C1 ordonnée et C1 désordonnée, CII ordonnée et CII désordonnée. Ils ont

démontré que la pâte d'explosion contient un pourcentage plus élevé de la cellulose I ordonnée que la pâte PCM.

L'année 1992 a apporté de nouvelles données appuyant les mérites du procédé de mise en pâte d'explosion. Celles-ci montrent que la pâte émanant de ce procédé est qualitativement supérieure à celles provenant des autres procédés de fabrication, c'est-à-dire les méthodes chimico-mécaniques et chimico-thermo-mécaniques. Ce travail a été fait par la Stake Technology Ltd. à Norval en Ontario qui est intéressée à commercialiser ce procédé (69).

De plus, les auteurs de ces dires prétendent que les résultats des trois essais réalisés en industrie ont été obtenus en production continue (69). Bref, que la pâte soit produite de manière continue ou non, les résultats étaient supérieurs aux autres procédés de fabrication. Mais les avantages de ce procédé ne se limitent pas qu'à la pâte, ils s'étendent aussi jusqu'au coût de production. En effet, ces chercheurs ont fait remarqué que le procédé de mise en pâte d'explosion consomme presque 50% moins d'énergie que les autres. Donc, ce procédé produirait une pâte dont les propriétés mécaniques sont supérieures aux autres pâtes de très haut rendement tout en consommant moins d'énergie (69).

La recherche dans la mise en pâte à très haute température dure déjà depuis plusieurs années et continue encore aujourd'hui. Les références de ces travaux plus récents sont indiquées dans la présente recherche (126, 148 - 150, 168).

De ce résumé bibliographique, dans le domaine de la mise en pâte à très haute température, on peut voir que les travaux continuent et qu'ils contribueront ultérieurement à l'avancement de la science. Si la présente recherche a utilisé ce procédé, c'est parce

qu'elle s'intéressait à expliquer et à comprendre les changements fondamentaux qui se produisent à hautes températures. Les observations faites sur ces changements ont servi à expliquer les propriétés finales des pâtes et à élargir les connaissances dans ce domaine.

CHAPITRE III

PARTIE THEORIQUE

3.1. STRUCTURE MORPHOLOGIQUE DU BOIS

Les arbres utilisés en papeterie se classent en deux groupes bien définis: les conifères et les feuillus. Pour les conifères, le plan ligneux est simple: les fibres sont de longueur moyenne (2 à 4 millimètres) et fermées aux deux extrémités. On les appelle trachéides. Les ponctuations auréolées situées sur toute la longueur de la fibre permettent le passage de la sève d'une fibre à l'autre. Les rayons médullaires, perpendiculaires aux fibres, permettent une circulation transversale de la sève par rapport aux fibres. Il n'y a pas de vaisseaux (70-72).

Pour les feuillus, le plan ligneux est plus complexe. Les fibres ont généralement la forme des trachéides, mais elles sont deux à trois fois plus courtes: elles ne possèdent pas d'auréoles. Les vaisseaux constituant les pores du bois sont de gros tubes ouverts à chaque extrémité. Leur longueur varie de 100 à 600 micromètres; leur largeur, de 50 à 100 µm (70-72). Ce bref résumé de la morphologie du bois a pour but de faciliter la discussion concernant les résultats de la microscopie.

3.2. LIAISONS FIBRES A FIBRES

Pour expliquer et contrôler le développement de la solidité de la pâte, il faut connaître à la fois la nature et l'origine des liaisons fibres à fibres (73-76). Théoriquement, il existe plusieurs types de liaisons possibles: celles de l'enchevêtrement mécanique des fibres

liées au nombre et à la surface des fibrilles et les liaisons covalentes, ioniques, hydrogène et, il y a aussi, les liaisons faites par les forces de Van der Waals.

La plupart des scientifiques admettent la théorie de liaison hydrogène. Ces liaisons prennent naissance entre le grand nombre de groupements hydroxyle, à la surface des fibres, dans une nappe fibreuse. Elles sont la cause des liaisons entre les fibres dans la pâte et le papier (73,74).

Quand deux fibres ou deux fibrilles sont suffisamment proches l'une de l'autre, il existe certaines zones de contacts entre elles. Une proximité de 5 nm serait nécessaire pour avoir une liaison appréciable par les forces de Van der Waals. On peut les négliger dans ce cas-ci pour leur petite valeur (0,04 - 0,12 kJ/mol) par rapport à la liaison hydrogène (16 à 24 kJ/mol) (76).

Les fibres sont collées ensemble par la lignine. Selon la théorie de la structure des matières solides (77,78), la liaison entre la lignine et la paroi de la fibre a le caractère d'une liaison mécanique entre deux solides. La force de liaison entre deux solides est donc une force de cohésion. Si on veut séparer deux fibres, on doit briser les forces de cohésion entre la lignine et la paroi de la trachéide.

La physique mécanique définit le travail nécessaire pour la rupture de la liaison entre deux solides selon l'équation 3.1:

$$T = 2\mu \quad [3.1]$$

où T est le travail de la cohésion (J)
et où μ est l'énergie de la surface de contact de deux solides ($J.m^{-2}$).

L'énergie de surface est fonction des paramètres de la surface de chaque solide et de l'angle de contact ($\cos \theta$). On peut en conclure qu'avec une diminution des surfaces de la lamelle moyenne, de la paroi de la trachéide et de l'angle de contact entre ces deux surfaces, on peut diminuer l'énergie de surface et ainsi, le travail pour couper les liaisons sera alors plus faible (77-80).

3.3. RESISTANCE MECANIQUE

La recherche dans le domaine de la résistance mécanique et de la rhéologie des solides est le sujet de cette étude. La rhéologie est une branche de la physique qui étudie les déformations des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées. Les propriétés mécaniques des solides traduisent leur réaction à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Les facteurs des actions mécaniques sont la traction, la compression et la torsion.

Si un solide se trouve sous l'action de forces extérieures, en chacun de ses points apparaissent des contraintes mécaniques σ qui sont calculées selon l'équation 3.2:

$$\sigma \text{ (Pa)} = \text{force (N)} / \text{aire de fracture (m}^2\text{)} \quad [3.2]$$

La déformation est une modification du volume ou de la forme d'un solide, sous l'action d'une force extérieure, sans que sa masse change. Les formes de la déformation sont la traction, la compression et le cisaillement (81). La traction est la mesure de la résistance d'un solide (ex. le bois) à une tension directe (fig. 3.1). Elle est définie comme étant la force nécessaire pour briser un échantillon d'un solide d'une longueur et d'une largeur spécifiques (81,82).

Le test de traction donne une courbe de "contrainte-allongement" ou "stress - strain" (fig. 3.1). Cette courbe est d'une grande utilité pour connaître les propriétés mécaniques des matériaux, en l'occurrence, le bois ou le papier.

La déformation unitaire (ε) se définit comme étant le rapport de la variation de la longueur d'un solide (ΔL) sur la longueur initiale de ce solide (L). L'allongement figure généralement sur l'axe des abscisses, est dénoté par epsilon (ε) multiplié par 100 et s'exprime selon l'équation 3.3. L'allongement du papier correspond, d'une part, à la déformation des brins libres de la fibre entre les croisements inter-fibres et qui travaillent à la traction. D'autre part, dans la zone de déformation plastique de l'éprouvette, on constate le déploiement des zones de liaisons entre les fibres où sont localisées des micro-compressions longitudinales provoquées par l'effet du retrait transversal de la fibre liée sous-jacente.

$$\text{déformation unitaire: } \varepsilon = \Delta L / L$$

$$\text{ou allongement (%): } \varepsilon * 100 \quad [3.3]$$

La courbe "contrainte-allongement" se décompose en deux zones. Il y a d'abord la zone élastique caractérisée par une droite et, comme son nom l'indique, ce solide retrouve sa longueur initiale lorsque la force de traction cesse. Et puis, il y a la zone plastique dans laquelle le solide, lorsque parvenu à celle-ci, subit une déformation permanente. La frontière entre ces zones, la limite d'élasticité, est caractérisée par l'état de contrainte et de déformation qui engendrent les premiers mouvements irréversibles de dislocation.

La courbe "contrainte-allongement" permet aussi de déterminer une caractéristique importante: l'énergie absorbée jusqu'à la rupture (W). Elle est exprimée en joules. En effet, elle se

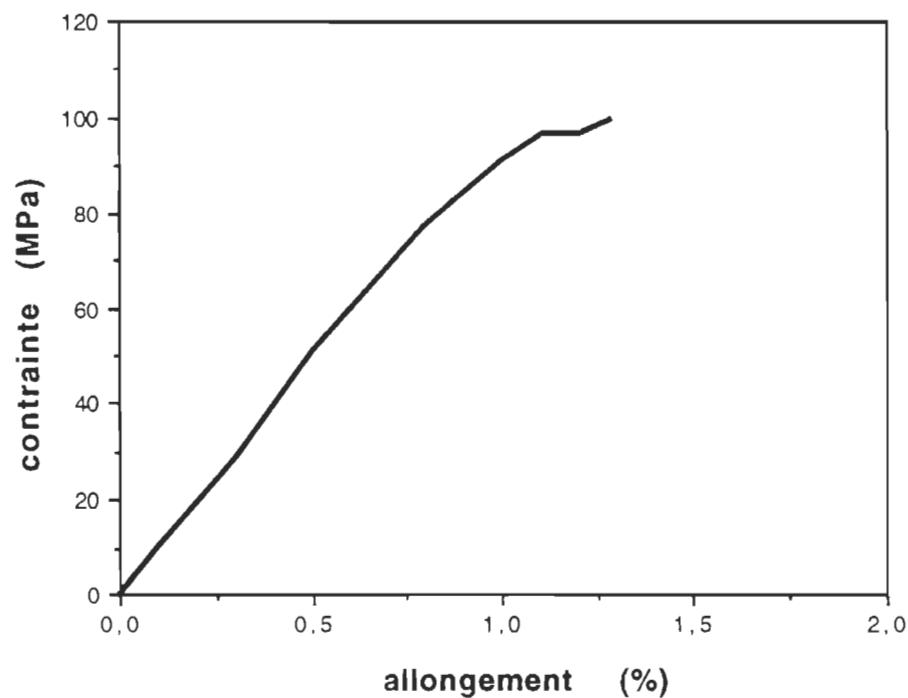


FIGURE 3.1 Courbe de "contrainte-allongement" de l'épinette noire coupée en direction parallèle au fil du bois, imprégnée par 8% de Na_2SO_3 et chauffée à 100 °C

calcule en mesurant l'aire sous la courbe "contrainte-allongement" et indique la valeur de durabilité du solide lorsque celui-ci subit des impacts répétitifs. L'énergie absorbée avant la rupture est répartie dans tout le volume de l'échantillon. Cette énergie, qui correspond à la rupture des liaisons et à la déformation du solide est une caractéristique importante.

Le module d'élasticité (E) est la constante reliant la déformation à la contrainte d'un élément plastique. Suivant la loi de Hooke (éq. 3.4), la contrainte de déformation d'un matériau est proportionnelle à la déformation provoquée dans la région élastique.

$$\sigma \text{ (Pa)} = E \text{ (Pa)} * \epsilon \text{ (\%)} \quad [3.4]$$

Le module d'élasticité peut être déduit du test standard de traction. La pente la plus abrupte de la courbe contrainte-allongement dans les zones élastiques du solide représente le module de Young. Le module de Young du papier est en relation avec le caractère et la densité de liaison hydrogène entre les fibres cellulaires dans la pâte. Ce sont les liaisons hydrogène qui déterminent la résistance mécanique du papier. Alors, la perte de valeur du module de Young est causée par la rupture de liaison hydrogène intermoléculaires (83-85).

La rigidité (R) est égale à l'énergie absorbée jusqu'à la rupture et elle est exprimée en Pa (80,81).

3.4. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU POINT DE VUE DES PROPRIETES MECANIQUES

3.4.1. LIGNINE

Le comportement rhéologique du bois est influencé par les comportements rhéologiques de ses composantes majeures. Dans

l'évaluation des comportements rhéologiques de la lignine, la recherche a été orientée vers la mesure directe du module d'élasticité de la lignine isolée. On trouve divers résultats selon les différentes méthodes utilisées pour isoler la lignine de la lamelle moyenne (tableau 3.1).

Les constantes élastiques de la lignine isolée ne sont pas directement égales aux constantes élastiques de la lignine originale, mais on peut trouver des comportements semblables dans diverses conditions (86). La lignine iodée, la lignine de dioxane et celle de l'usine sont parfaites pour la recherche rhéologique parce qu'elles sont plus proches de la lignine originale. Les valeurs les plus basses pour la lignine de Klason s'expliquent par les altérations plus sévères qu'elle subit pendant son isolation de la lamelle moyenne.

TABLEAU 3.1 Constantes rhéologiques publiées sur la lignine

lignine	humidité (%)	contrainte	module d'élasticité (Pa)	littérature (références)
de dioxane	mouillée	compression	2.10^9	87
de dioxane	mouillée	cisaillement	$0,785.10^9$	88,89,90
de dioxane	3	traction	$3,3.10^9$	91
iodée	4 - 12	cisaillement	$3,1-6,7.10^9$	92
de Klason	4 - 12	cisaillement	$2,3 - 4.10^9$	93

La lignine est un polymère thermoplastique. Dans la lignine, la présence d'un haut degré de liaisons au travers de ces polymères diminue sa flexibilité et augmente la température nécessaire à la transition vitreuse (7). À l'état sec, la lignine devient caoutchouteuse à une température variant entre 180 et 220 °C. Dans l'eau, la température de la transition vitreuse diminue pour se

situer entre 80 et 90 °C. À l'état sec, le module de la lignine isolée est de 4 GPa à 20 °C (94,95).

3.4.2. CELLULOSE

La structure physique finale de la cellulose joue un rôle majeur dans la détermination des propriétés mécaniques. Les facteurs structuraux les plus importants sont présentés au tableau 3.2.

TABLEAU 3.2 Facteurs structuraux les plus importants de la cellulose (96)

fibres cellulosiques	naturelles	régénérées
degré de polymérisation	très haut	beaucoup plus bas
cristallinité	67%	33%
degré d'orientation	haut	réglable
forme de la structure finale	fibrilles séparées	réseaux de fibres

La recherche antérieure a surtout été orientée vers l'étude des propriétés mécaniques influencées par la contrainte à la traction dans des conditions standards: 65% d'humidité, 20 °C et entre un et dix cm de longueur d'échantillon. Les courbes sont linéaires pour les fibres naturelles, mais non-linéaires pour les fibres régénérées. Quelques résultats sont présentés au tableau 3.3 (96).

Les macromolécules de la cellulose, qui sont dans la fibre réunies régulièrement en fibrilles font, de certaines régions des réseaux cristallins ordonnés. Les régions ordonnées de la cellulose ont le même comportement rhéologique qu'un solide cristallin avec

TABLEAU 3.3 Propriétés mécaniques de la cellulose influencées par la contrainte à la traction

fibres (*)	module (GPa)	ténacité (GPa)	allongement à la rupture (%)	travail à la rupture (GPa)
cotton bengales	5,9	0,29	5,6	5,1
viscose	7,2	0,27	27,2	30,6
acétate secondaire	5,4	0,20	23,7	21,6

* 65% d'humidité, 20°C et entre 1 et 10 cm de longueur d'échantillon (96)

un module d'élasticité très élevé (56 GPa), en direction longitudinale et plus bas dans d'autres directions. Les espaces entre les cristaux des fibrilles et les bords des cristaux sont remplis par de la cellulose amorphe. La résistance mécanique de ces régions amorphes est évidemment plus faible que celle des régions cristallines (97,98).

Les liaisons entre les fibrilles déterminent la résistance mécanique de la cellulose. À l'état sec, on retrouve de très forte liaison hydrogène entre les molécules de la cellulose, sur la surface des fibrilles qui sont voisines. Ainsi, la résistance mécanique de la cellulose est élevée. Si l'humidité augmente, la liaison hydrogène entre fibrilles qui sont voisines sont remplacées par la liaison hydrogène entre les fibrilles et l'eau. La résistance mécanique et le comportement rhéologique changent totalement: ils diminuent (96).

Le module de la cellulose est influencé aussi par la température. À l'état sec, la température de la transition vitreuse de la cellulose est supérieure à 250 °C. La transition est bloquée par la décomposition chimique de la cellulose. À l'état humide, la température de la transition vitreuse est inférieure à 0 °C (99).

La cristallinité de la cellulose influence ses propriétés mécaniques. Sakurada (100) a mesuré la rigidité de la cellulose cristalline à 134 GPa en direction de l'axe de sa chaîne. En direction perpendiculaire à cette dernière, la rigidité et le module de cisaillement de la cellulose cristalline sont plus bas que dans la direction de cet axe. Gillis (101) a démontré l'importance de la liaison hydrogène sur la rigidité de la cellulose: en présence d'eau, la rigidité de celle-ci diminue. Salmen (102) a considéré que cette diminution est causée par l'eau qui est absorbée dans les régions désordonnées de la cellulose.

3.4.3. HEMICELLULOSES

Les hémicelluloses sont constituées de différents polysaccharides non cellulosiques qui servent de matériel à la matrice dans les fibres du bois. 33% des hémicelluloses présentes dans la paroi S₂ (de l'épinette noire) sont en liaison directe avec la cellulose (7). Il est possible que les hémicelluloses soient des agents de liaison entre la lignine et les fibrilles, dans la paroi des fibres.

Les hémicelluloses sont considérées comme étant amorphes et elles sont des polymères thermoplastiques. Elles sont similaires à la cellulose: elles sont très rigides à cause de la liaison hydrogène intermoléculaires. Cela explique aussi la haute valeur de la température de la transition vitreuse. À l'état sec, les hémicelluloses deviennent caoutchouteuses à une température

allant de 180 à 220 °C. Dans l'eau, la température de la transition vitreuse diminue pour se situer entre 80 et 90 °C et les hémicelluloses se ramollissent à 20 °C. À l'état sec, le module des hémicelluloses isolées est de 8 GPa à 20 °C. Si l'humidité augmente, le module des hémicelluloses tombe à 0,01 GPa, parce que celles-ci passent de l'état vitreux à caoutchouteux (7).

3.4.4. POLYMERES DU BOIS

Malgré la grande différence dans la nature et la structure des matériaux tels que les bois, paradoxalement, on observe une grande unité dans leurs comportements macroscopiques.

Il est difficile de séparer les mécanismes de déformation permanente et de rupture. Soit que les déformations permanentes macroscopiques résultent en microruptures, soit que la rupture macroscopique intervienne avant que des déformations appréciables ne se soient produites (103). Le mécanisme principal de déformation plastique du bois est le glissement des cellules les unes sur les autres alors que la rupture intervient par le bris des chaînes cellulaires, le bris de liaisons pour des contraintes très élevées dans la direction des fibres et le bris par clivage pour des contraintes beaucoup plus faibles en direction perpendiculaire. Les déformations élastiques du bois sont dues aux déformations réversibles des cellules qui sont fortement influencées par le taux d'humidité. Ces dernières peuvent être de 0,1 à 0,5% sans déformation permanente appréciable, selon les essences de bois et la direction de la sollicitation par rapport à l'axe de l'arbre, la viscosité étant faible (103).

Le bois est un thermoplaste hygroscopique et les conditions environnementales dans lesquelles il se trouve (humidité et température) influencent les propriétés de ses fibres. Par exemple (101), avec une augmentation de l'humidité de 25 à 90% à une

température constante de 20 °C, la rigidité à la torsion des fibres diminue de 50%. Cette humidité conduit au ramollissement des hémicelluloses ou des polyosides amorphes dans la paroi des fibres. En direction longitudinale, la diminution n'est que de 11% (104).

L'influence de la température sur les propriétés du bois est aussi remarquable. Avec l'accentuation de la température, la rigidité à la torsion diminue. Cette diminution est plus grande pour les fibres dont la cristallinité est plus élevée. La réduction de cette rigidité, à une température variant de 25 à 220 °C, est causée seulement par la présence de la lignine et des hémicelluloses dans le bois (105-107).

3.4.5. FACTEURS INFLUENÇANT LA RESISTANCE MÉCANIQUE

Page (108,109) est le chercheur le plus connu pour ses travaux sur la résistance mécanique du papier. Il a élaboré l'équation de la résistance à la traction qui a trouvé son application dans tout le domaine des pâtes et papiers. Sa formule est mentionnée ci-après (éq. 3.5). Elle explique que la résistance du papier est assurée par des facteurs favorisant les liaisons fibres à fibres. Cependant, dans un papier très fort, un rôle majeur peut aussi être joué par les fibres individuelles. Une discussion détaillée de ces facteurs trouvés dans la présente recherche est incluse dans le chapitre 7.1.

$$\frac{1}{LR} = \frac{9}{8}Z + 12A * p * g / b * P * L * (R.B.A.) \quad [3.5]$$

où **LR** = longueur de rupture dans la direction X pour une fibre donnée, m

Z = longueur de rupture dans la direction Z pour une fibre individuelle, m

A = surface de la coupe transversale d'une fibre moyenne, m²

p = densité du matériel fibreux, kg.m⁻³

g = gravité, m.s^{-2}

b = résistance au cisaillement par unité de surface des liaisons fibres à fibre, s.J.m^{-2}

P = périmètre de la moyenne des fibres coupées transversalement, m

L = longueur des fibres, m

R.B.A. = fraction de la surface des fibres qui sont liées dans la feuille, %

La contrainte appliquée aux réseaux de fibres se transfère d'une fibre à une autre voisine jusqu'à leurs extrémités. La contrainte est plus élevée au centre qu'aux extrémités. La diminution de la contrainte dépend du module de cisaillement de la matrice.

Un point significatif pour la résistance mécanique peut être la différence de capacité à faire une liaison, sur la base du contenu hydroxyle, entre la lamelle moyenne et la surface découverte de la paroi secondaire S_2 . Si l'importance de la lignine est semblable à l'importance de la cellulose, la capacité pour la lignine de faire une liaison ne représente que le tiers de la capacité de la cellulose. Cependant, cette aptitude à faire des liaisons pour la paroi secondaire S_2 est plus haute que celle de la lamelle moyenne, parce que le pourcentage des polyosides est supérieur dans cette paroi (110-113).

Dans le papier où les liaisons entre les fibres sont faibles, le module d'élasticité est inférieur à la valeur théorique, car la longueur de la fibre est plus petite que la longueur des régions où la contrainte est appliquée. On peut expliquer cette diminution comme une réduction négative de la longueur des fibres. Si on prend une feuille de papier ayant un degré de liaison très élevé, on peut s'attendre à ce que le module d'élasticité soit élevé, car les régions

où la contrainte est appliquée sont inférieures à la longueur de la fibre. On peut voir cette augmentation du module d'élasticité comme une participation positive due à la longueur des fibres.

Cependant, il n'y a pas que la longueur des fibres qui influence le module d'élasticité. En effet, Page (108) a démontré que l'introduction des friseurs et des boucles dans les réseaux de fibres parallèles et lisses peuvent réduire ce module. Par contre, si on enlève les friseurs et les boucles, on peut positivement l'augmenter. Iwamida et ses collaborateurs (113) ont étudié la relation entre le niveau d'émergence de la paroi S₂ et la résistance du papier. Ils ont constaté que le ramollissement des fibres est plus important pour la résistance mécanique du papier que l'émergence de la paroi S₂. Ce même groupe (113) a trouvé que la résistance mécanique est totalement dépendante de la densité qui est engendrée par le ramollissement des fibres. Ils ont déterminé une relation linéaire entre la densité et le niveau de rétention de l'eau qui révèle le degré de ramollissement des fibres. Ces deux fonctions jouent un rôle important dans le ramollissement des fibres pendant le procédé au sulfite. Ce rôle consiste en la conversion de la protolignine hydrophobe en lignine hydrophile et permet de faire paraître la structure de la paroi des fibres, pendant le déplacement de la lignine et des hémicelluloses. Ce ramollissement facilite la défibration interne pendant le raffinage. Le procédé de ramollissement est considérablement plus bas pour la pâte mécanique que pour la pâte chimique (113).

3.5. FABRICATION DES PATES

Un des objectifs majeurs de la mise en pâte est la séparation unitaire des fibres constituant le bloc de bois original. Plusieurs méthodes ont été adoptées pour réaliser cette séparation nécessaire aux produits finis. Généralement, on utilise une combinaison d'amollissements chimiques ou physico-chimiques sur

le bois et un certain travail mécanique. L'altération des fibres ainsi séparées dépend des forces d'action mécanique et chimique qui sont appliquées.

Pour la production de différentes sortes de pâtes, il faut choisir des conditions qui permettent une séparation des fibres sans en détériorer leurs parois par l'affaiblissement de la structure de la lignine; cette structure étant chimiquement différente de celle de la cellulose. Pour cette raison, la lamelle moyenne peut être ramollie en utilisant une haute température ou certains produits chimiques. Ces produits dissolvent la lignine ou, sans la dissoudre, réagissent avec elle en produisant des groupes hydrophiles (114-116).

Il existe d'autres procédés qui ont été développés plus récemment et qui ont comme double tâche d'éliminer les désavantages connus avec les procédés précédents (pâtes mécanique, chimique ou chimico-mécanique) tout en gardant ou en améliorant les propriétés de la pâte ainsi que son rendement. L'un de ces procédés est la mise en pâte à très haute température. On peut alors parler de pâte d'explosion (52-54).

Le procédé de mise en pâte à très haute température utilise, pour ramollir la lignine et séparer les fibres, une très haute température, la sulfonation de la lignine et une technique provoquant une expansion soudaine de la vapeur du liquide d'imprégnation dans les copeaux. Le rendement donné est aussi élevé à comparer à celui des autres procédés (pour les pâtes chimico-mécaniques (PCM) et chimico-thermomécaniques (PCTM)) et l'énergie qu'il requiert pour le raffinage est moindre que dans le cas des pâtes PCM ou PCTM. De plus, les plus récentes recherches (chapitre 2.5) prouvent, après que les copeaux aient subi les effets de l'expansion soudaine de la vapeur et qu'ils aient percuté contre

les parois du réservoir de décharge, que les surfaces des fibres se ramolliraient et que les copeaux seraient partiellement défibrés.

3.6. MISE EN PATE AVEC CUISSON A TRES HAUTE TEMPERATURE

La mise en pâte d'explosion est un procédé à très haute température. Ce procédé est caractérisé par les étapes suivantes:

- imprégnation chimique des copeaux
- cuisson à l'aide de vapeur
- décompression soudaine en fin de cuisson
- raffinage atmosphérique

3.6.1. IMPREGNATION CHIMIQUE

L'imprégnation chimique est la première étape de la mise en pâte à très haute température. Les conditions optimales de l'imprégnation chimique du bois sont les suivantes (52-54):

	<u>Au laboratoire:</u>	<u>En industrie:</u>
concentration:	8% Na ₂ SO ₃	16 % Na ₂ SO ₃
température :	60 °C	plus de 100 °C
temps :	24 heures	30 secondes
pression :	une atmosphère	compression avec rapport 4:1
rappor		
liqueur de cuisson/bois	6:1	3:1

Le rôle du sulfite de sodium (Na₂SO₃) est d'entraîner la sulfonation de la lignine (117,118). La première étape de la sulfonation consiste à introduire le sulfite de sodium à l'intérieur des copeaux de bois. Pour sulfurer la lignine, il faut que le sulfite puisse diffuser à l'intérieur de la paroi cellulaire et qu'il atteigne

la lamelle moyenne. Les réactions chimiques de ce phénomène sont les suivantes (éq. 3.6 et 3.7):



dans la solution aqueuse:

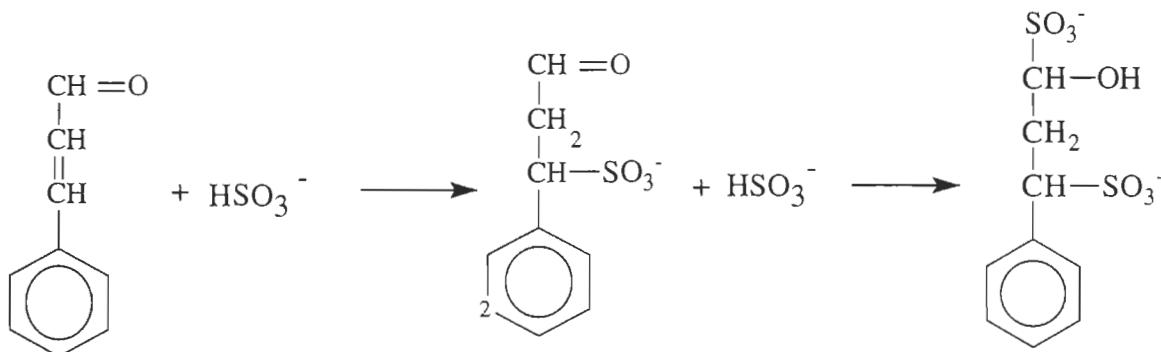


Il y a libération d'ions bisulfites HSO_3^- et à cause de cela, la lignine est attaquée (fig. 3.2) sur un fragment de type aldéhyde coniférylique, éthétré et sur les alcools: c'est la deuxième étape de la sulfonation (119-121).

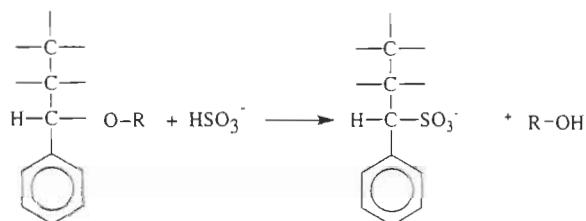
La sulfonation des fibres conduit au ramollissement des copeaux et en conséquence, à la création, pendant le raffinage, d'une plus grande flexibilité. Ce raffinage contribue au sectionnement et au glissement à l'intérieur des fibres, ce qui améliore la flexibilité de celles-ci. L'augmentation de la surface à caractère hydrophile par sulfonation de la lignine a aussi des conséquences positives sur les propriétés mécaniques (122-126).

Pendant le traitement d'imprégnation, il se produit des réactions de carboxylation (119,127). La formation des groupements carboxyliques provient, dans plusieurs cas de l'hydrolyse alcaline des esters de l'acide uronique dans les hémicelluloses. Cette hydrolyse, à température élevée, présente une substitution nucléophile qui entraîne la destruction des hémicelluloses. Il y a formation d'acide saccharinique. Cet acide a pour formule chimique $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_{n+2}$.

Fragment de type aldéhyde coniférylique:



Fragment de type éthétré:



Alcools:

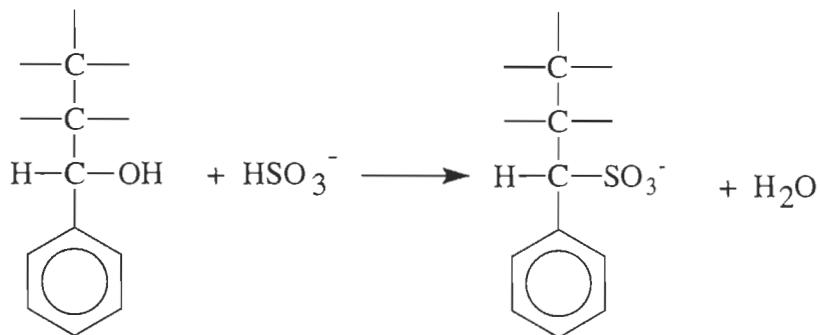


FIGURE 3.2 Réaction illustrant la sulfonation des unités structurales de la lignine

3.6.2. CUISSON ET DECOMPRESSION SOUDAINE A LA FIN DE LA CUISSON

Le procédé de traitement des copeaux à très haute température se poursuit, après l'imprégnation, par une cuisson de courte durée en phase vapeur à une température optimale de 190 °C au laboratoire (2). Si on augmente la température, on obtient des effets négatifs sur le rendement et la blancheur. La mise à exécution de ce procédé en laboratoire dure de 2 à 4 minutes, alors que dans l'industrie le temps optimal n'est que de 1,5 minute pour une température de 195 °C. Cependant, la fin de la cuisson est toujours marquée par une décompression soudaine et une percussion des copeaux contre les parois du réservoir de décharge.

La lignine dans la lamelle moyenne se ramollit entre 90 et 120 °C; le ramollissement majeur s'effectuant autour de 180 °C. Les résultats obtenus en industrie prouvent que le procédé de cuisson à très haute température contribue à séparer les copeaux en fibres papetières dans une proportion de 39% et ce, immédiatement après la cuisson et la décompression soudaine (69).

Dans la recherche microscopique, on a trouvé que la décompression soudaine entraîne le gonflement des parois des fibres (3 fois plus épaisses) et un grossissement de la lamelle moyenne (2 fois plus) (64,65). La lignine, présente dans la paroi des fibres, est dégradée en fractions dont les poids moléculaires sont plus bas. Les inégalités trouvées entre les différentes réactions de la lignine, dans la paroi de la fibre et dans la lamelle moyenne, s'expliquent par la diversité des structures chimiques et par la concentration de la lignine dans cette paroi et cette lamelle (64,65).

Pendant la cuisson à la température de 230 °C pendant 1 min sans imprégnation chimique, les hémicelluloses sont partiellement hydrolysées en produisant des oligopolysaccharides. Ils sont constitués de 61,1% de xylose et seulement de 4,9% de glucose. La cellulose n'est pas hydrolysée de manière à donner du glucose. De plus, la cristallinité de la cellulose augmente de 51 à 67% et la largeur des micelles de 25 Å à 52 Å. Cependant, la longueur des microfibrilles de la cellulose diminue d'environ 2000 Å. La cristallinité de la cellulose CII augmente pendant le procédé et le contenu cristallin de la CII désordonnée diminue (65).

On suppose que l'énergie de la décompression soudaine provoque, dans le système macromoléculaire du bois, des changements dans l'ordre des molécules. Les changements qualitatifs dans la structure cristalline se produisent autour de 190 °C (68). Cela différencie la cuisson à très haute température de tous les autres procédés à très haut rendement, donc la température de traitement est inférieure à 190 °C.

3.6.3. RAFFINAGE ATMOSPHERIQUE

Après la cuisson et la décompression soudaine, les copeaux sont plus flexibles. Ensuite, pour une défibration totale, on utilise le raffinage atmosphérique (128,129). Les recherches antérieures montrent que c'est la défibration interne (la séparation des fibres pendant le raffinage) qui cause les changements de comportements des fibres et l'amélioration rapide des propriétés mécaniques du papier final (130,131).

La théorie moderne sur le raffinage présente les travaux d'Emerton (132) comme étant à sa base. Ceux-ci ont démontré que le caractère des liaisons entre les fibres, dans la feuille de papier,

ressemble aux liaisons intermoléculaires des chaînes latérales de la cellulose. Ces liaisons se font par la liaison hydrogène, lesquelles fixent, entre elles, les groupements hydroxyles des fibres cellulosiques. Cette liaison hydrogène a un caractère adhésif (132,133).

La structure d'arrangement moléculaire des fibres cellulosiques ne s'effectue pas par le raffinage. Le degré de cristallinité et le nombre de molécules d'eau directement attachées aux groupements hydroxyles, dans les régions amorphes de la cellulose, sont aussi constants pendant le raffinage. Les propriétés mécaniques des fibres ne sont pas influencées par les changements structuraux des arrangements moléculaires (133,134).

La présence des hémicelluloses et de la cellulose accélèrent le raffinage et améliorent la résistance mécanique. Cela s'explique par le fait qu'elles produisent le gonflement des fibres qui facilite leur fibrillation interne et externe. La présence de la lignine entraîne une certaine difficulté pendant le raffinage, à cause de son caractère hydrophobe.

La paroi extérieure P_1 des fibres a une perméabilité limitée pour l'eau et elle a tendance à empêcher le gonflement de la paroi secondaire S_2 . Cette paroi gonfle facilement car elle est surtout constituée de cellulose hydrophile (101).

Pendant le raffinage, la paroi extérieure P_1 se brise et elle est partiellement retirée ce qui met à découvert les fibres dans la paroi secondaire S_2 . L'eau reste libre à l'intérieur des fibrilles: elle est absorbée. Les fibres commencent à gonfler hydro-colloïdalement et leur séparation se produit. Si le raffinage

continue, la paroi extérieure se brise plus en profondeur et la séparation par le gonflement se poursuit (134). Page (135) a déterminé la surface des liaisons pour la pâte blanchie au sulfite préparée à partir du bois d'épinette. Pour un niveau de raffinage de 310 ml CSF, on a trouvé une augmentation de la surface des liaisons de 500 à $1000\mu\text{m}^2$ et une diminution de la distance entre les liaisons de 33 à 13 μm .

L'eau, la cellulose et les polyosides de faible masse molaire créent ensemble une couche sur la surface des fibres. C'est une solution colloïdale dans laquelle les particules, provenant de la paroi P_1 , se fixent sur la surface des fibres. Ces particules se comportent comme des éléments colloïdales dissoutes. Elles peuvent lier plusieurs couches d'eau et elles sont hydrophiles, car elles portent les groupements hydroxyle. Ce phénomène favorise la résistance du futur papier car, pendant l'égouttage, lors de la mise en production, les fibres se fixent et construisent des liaisons interstitielles très fortes. Par ailleurs, la liaison hydrogène se fait pendant le procédé de séchage.

3.7. DESCRIPTION DU RAFFINAGE DU POINT DE VUE HYPERMOLECULAIRO-CHIMIQUE

Les recherches précédentes recommandent, pour la description du raffinage, d'utiliser la cinétique du gonflement des fibres (fig.3.3) (136,137). Le gonflement, causé par la réaction avec l'eau, est défini par la valeur de l'indice de rétention de l'eau (WRV - "Water Retention Value") (138-141). Le procédé de gonflement s'énonce de la façon suivante (éq. 3.8):



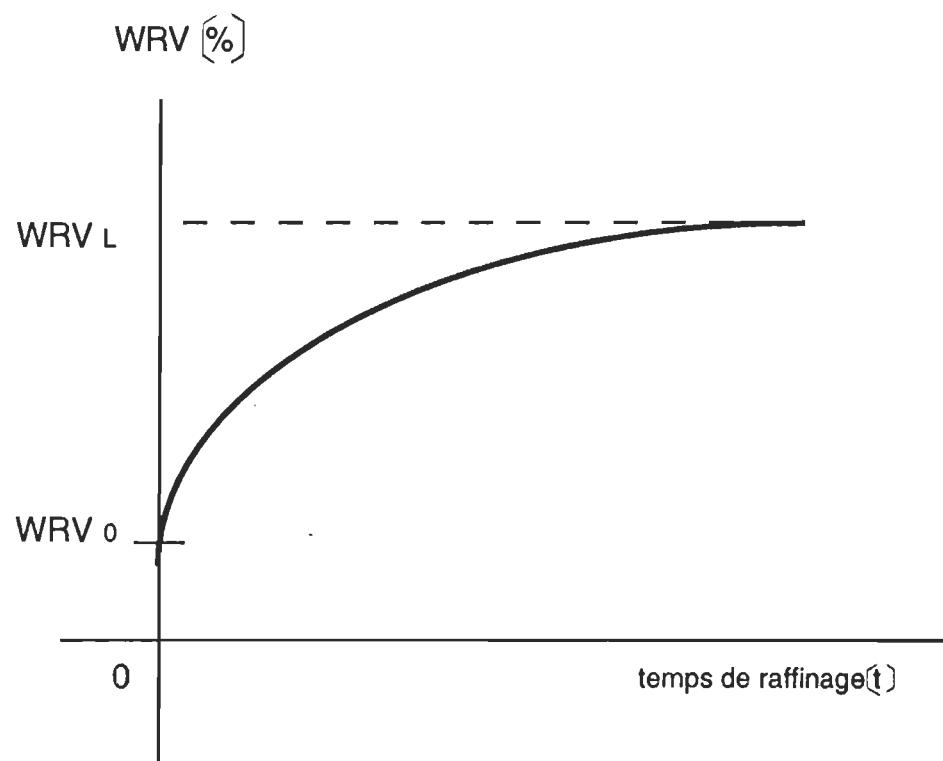


FIGURE 3.3 Indice de rétention de l'eau (WRV) de gonflement en fonction du temps de raffinage

où $[P]$ est la concentration des endroits hydrophiles capables de participer au gonflement, dans les copeaux, avant le raffinage;

$[Q]$, la concentration des endroits hydrophiles dans les copeaux après la réaction avec l'eau, c'est-à-dire après le gonflement. Les unités de toute variante, dont il est question dans ce chapitre, sont incluses dans la liste des symboles et des abréviations.

Selon une loi en chimie-physique, il existe une équation générale pour le calcul de la concentration (éq. 3.9):

$$k * WRV = [Q] \quad [3.9]$$

Lorsqu'il s'agit de la concentration maximale limitée des endroits gonflés dans la pâte après le raffinage, on l'énonce de cette façon (éq. 3.10):

$$k * WRV_L = [Q_L] \quad [3.10]$$

Lorsqu'il s'agit de la concentration initiale des endroits gonflés au début du raffinage, on l'énonce de la façon suivante (éq. 3.11):

$$k * WRV_0 = [Q_0] \quad [3.11]$$

L'équation pour la cinétique de la réaction de gonflement est la suivante (éq. 3.12):

$$-\frac{d[P]}{dt} = \frac{d[Q]}{dt} = k * \frac{dWRV}{dt} = k * [P] \quad [3.12]$$

$$\text{car } [P] = [Q_L] - [Q] = k * (WRV_L - WRV) \quad [3.13]$$

alors que

$$\frac{d\text{WRV}}{dt} = k * (\text{WRV}_L - \text{WRV}) \quad [3.14]$$

L'intégration de cette équation différentielle 3.14 a pour limites $t = 0$; $\text{WRV} = \text{WRV}_0$ et $t = t$; $\text{WRV} = \text{WRV}$. Ainsi, on obtient l'équation de base suivante (éq. 3.15) où $\Delta\text{WRV} = \text{WRV}_L - \text{WRV}_0$:

$$\text{WRV} = \text{WRV}_L - \Delta\text{WRV} * e^{-k * t} \quad [3.15]$$

La WRV_0 est la valeur de la WRV pour les copeaux au début du raffinage. Cette constante est en relation avec la sorte de copeaux et la mise en pâte utilisée. La WRV_L est la valeur limite de la WRV trouvée après le temps d'un raffinage illimité. Cette constante caractérise la qualité de la pâte du point de vue de son gonflement. La ΔWRV correspond au pourcentage maximal avec lequel on peut augmenter l'absorption de l'eau par une pâte à l'aide du raffinage. Le facteur k est la constante de vitesse et elle caractérise l'absorption de l'eau par la pâte. Elle nous informe de la vitesse à laquelle se brise la structure hydromoléculaire de la pâte raffinée (136,137). Les résultats de l'indice de rétention de l'eau à l'infini WRV_L et de la constante de vitesse d'hydratation k , déterminés dans la présente recherche, sont inclus dans le chapitre 6.3. Cette théorie détaillée du raffinage, du point de vue hypermoléculairo-chimique, a été utilisée dans ce travail pour évaluer certains changements morphologiques.

Les informations théoriques précédentes annoncent les raisons pour lesquelles cette recherche s'oriente dans le domaine de la mise en pâte avec cuisson à très haute température. Elles annoncent aussi pourquoi les effets des caractères du bois et des copeaux et les effets des traitements mécaniques sur les propriétés finales de la pâte ont été étudiés.

CHAPITRE IV

METHODES EXPERIMENTALES

4.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La matière première utilisée a été le bois d'épinette noire, *Picea Mariana*, car ce bois de conifère est le plus employé (142-146). L'épinette noire a pour origine la région de la Mauricie au Québec. On a utilisé deux formes d'échantillons de copeaux de bois: ceux en <>os de chien>>, préparés selon la norme ASTM D638, et les copeaux conventionnels, comme ceux utilisés dans l'industrie papetière (norme de TAPPI T 257 cm-85).

Du bois a été fourni à un travailleur spécialisé qui a fabriqué des échantillons "os de chien", selon la norme demandée, en direction parallèle et perpendiculaire au fil du bois. Les échantillons avaient les paramètres suivants: 70 mm de longueur, 4 mm de largeur et de 1 à 2 mm d'épaisseur (figure 4.1). Le taux d'humidité des échantillons ont été d'environ 3%, avant les traitements, et de 15%, pendant les tests mécaniques.

Le bois utilisé pour la préparation des copeaux conventionnels a été coupé à la Station Forestière à Duchesnay au Québec. Les copeaux ont été classés au Centre de Recherche et de Développement de la Stone Consolidated-Bathurst à Grand-Mère, au Québec. Les dimensions moyennes des copeaux après classement ont été les suivantes: épaisseur (de 1 à 9 mm), longueur (de 2,5 à 3,75 mm), largeur (de 1 à 2 mm).

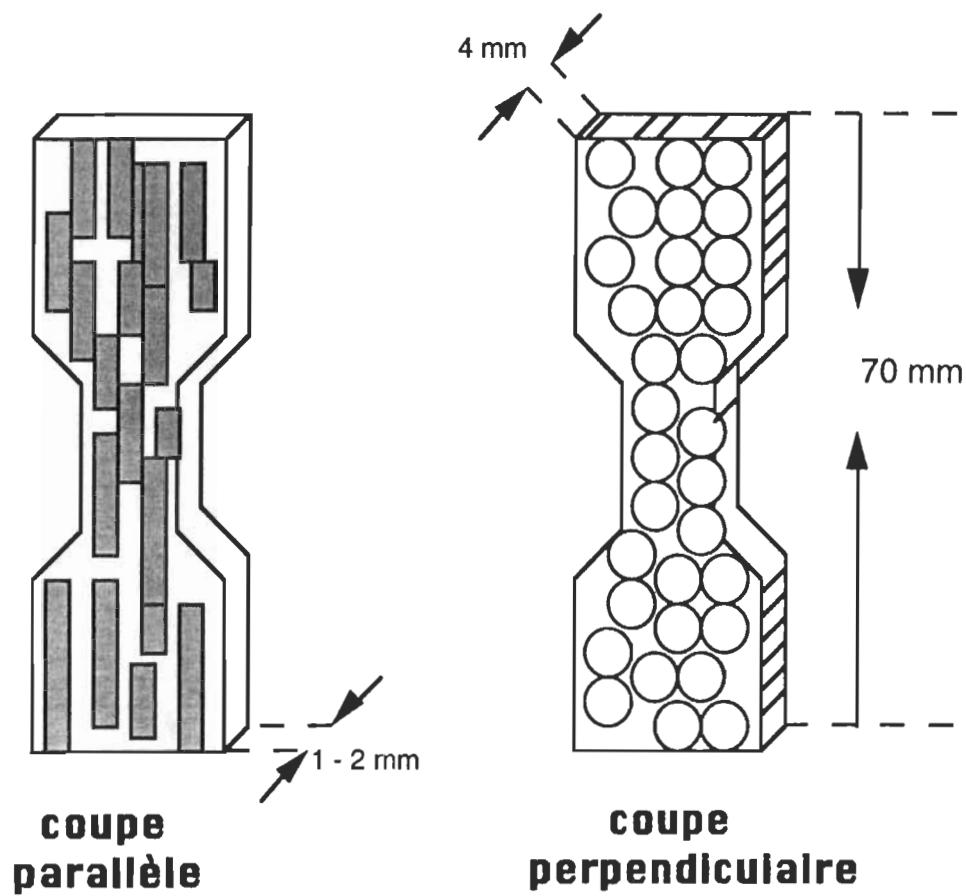


FIGURE 4.1 Échantillons pour les tests mécaniques à la traction

4.2. TRAITEMENTS MECANIQUES PAR LE MOULIN BRABENDER

Les copeaux ont subi un traitement mécanique après l'imprégnation dans un appareil Brabender (moulin); celui-ci étant de la firme allemande C.W. Brabender (fig. 4.2) (147).

Les copeaux sont placés dans la chambre de cet appareil à partir de laquelle ils sont conduits librement jusqu'à un endroit plus à l'intérieur de celui-ci. De là, ils subissent le traitement mécanique par le biais d'un couteau rotatif qui tourne à une vitesse constante de 60 tours par minute. Ce couteau est en fait un cylindre rotatif sur lequel des lames ont été disposées longitudinalement et ce, d'une extrémité à l'autre, sur sa paroi extérieure. Les copeaux tombent sur celui-ci et se font effilocher avant d'être expulsés de l'appareil. Leur passage dans ce dernier se fait librement et rapidement, car le tamis qui se trouve à la sortie de l'appareil, juste à côté du couteau, possède des mailles d'une très grande largeur, c'est-à-dire de 20 mm chacune en diagonale (fig. 4.3).

Selon cette recherche, chaque essai a été répété une fois et individuellement pour chaque copeau, ce qui garantit une certaine perte de force de cohésion dans la paroi de la trachéide. Cet appareil a été choisi parce qu'il est capable de disloquer partiellement, également et uniformément les copeaux (147).

4.3. TRAITEMENTS MECANIQUES PAR LA PRESSE DAKE

Les résultats ont prouvé que l'utilisation du moulin entraîne une rupture des fibres et une diminution des propriétés mécaniques de la pâte finale. L'utilisation d'un autre appareil a été proposé pour l'application des traitements mécaniques sur les copeaux avant la cuisson. L'appareil retenu a été la presse "Dake" fabriquée par Dake

Corporation à Grand Haven dans l'état du Michigan aux États-Unis (fig. 4.4). La force de compression appliquée sur les copeaux peut attendre une valeur maximale de 5 MPa.

Les copeaux ayant un taux d'humidé de 50%, avant l'imprégnation, ont été placés entre deux plaques métalliques (fig. 4.5). La disposition des copeaux entre ces plaques a été faite en une seule couche pour s'assurer d'une bonne compression et éviter que ceux-ci ne se détruisent en étant comprimés les uns contre les autres. Un papier filtre a été inséré entre les plaques. Ce papier吸ue l'eau qui sort des copeaux pendant la compression et avec celui-ci, il est possible, au moment du relâchement de la compression, d'éliminer la tendance qu'ont les copeaux à reprendre une partie de l'eau qu'ils ont perdue.

4.4. TRAITEMENTS CHIMIQUES

Pour ce traitement, deux formes différentes de bois ont été utilisées: le bois en forme "os de chien" et les copeaux classiques utilisés dans l'industrie papetière.

La concentration de la liqueur de cuisson a été de 8% de Na_2SO_3 seulement et de 8% de $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\%$ de NaHCO_3 ; le NaHCO_3 étant un agent de gonflement. Le rapport liqueur/bois (L/B) a été de 6:1. Le bois a été imprégné à une température de 60 °C pendant 24 heures (tableau 4.1). Ces sont les conditions optimales et utilisées habituellement (1,148-150). Sous ces conditions, la liqueur de cuisson pénètre également dans tout le volume des copeaux.

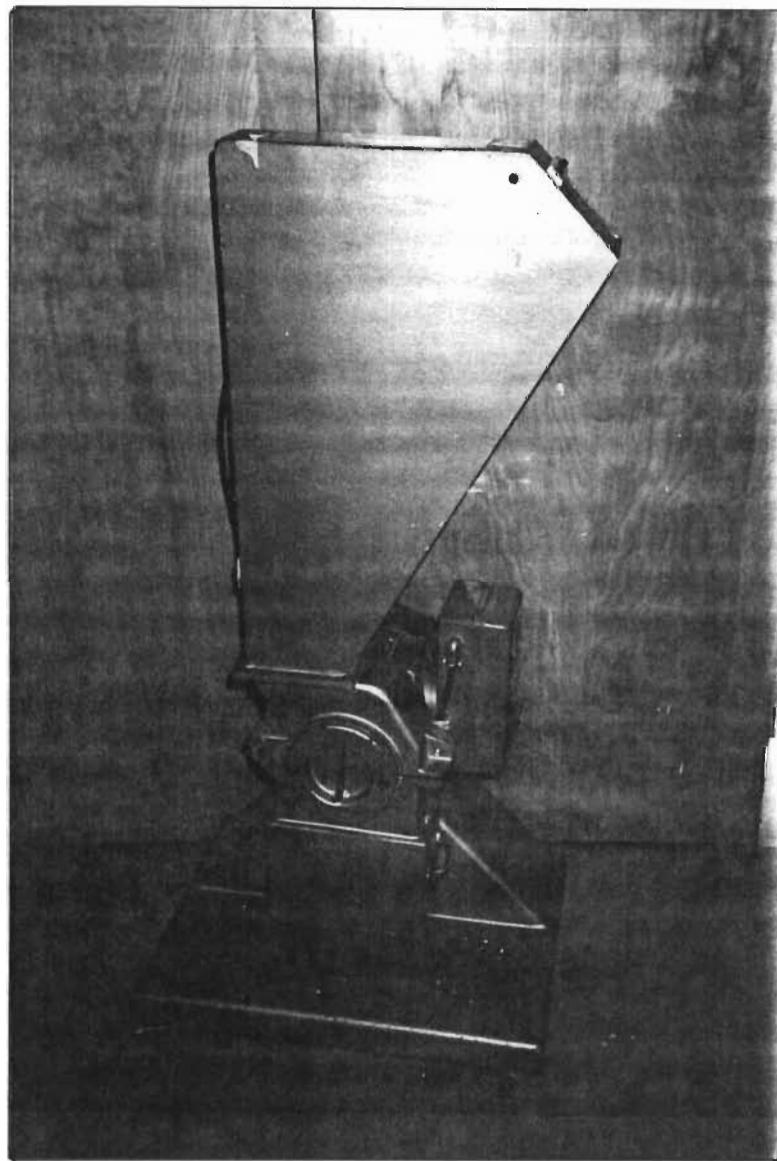


FIGURE 4.2 Moulin de la firme allemande C.W. Brabender^[147]

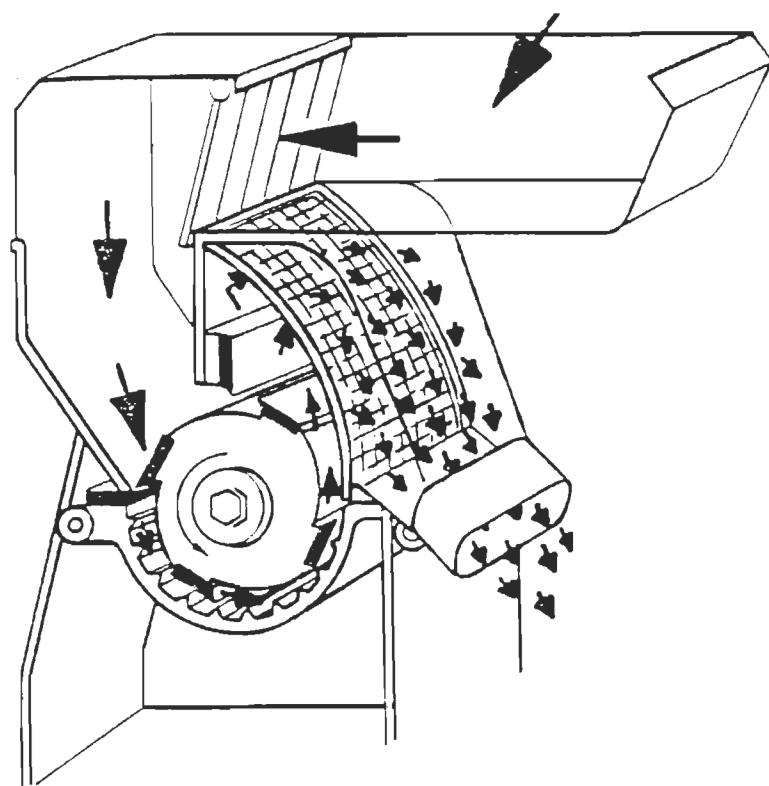


FIGURE 4.3 Principe de fonctionnement du traitement mécanique par le moulin Brabender

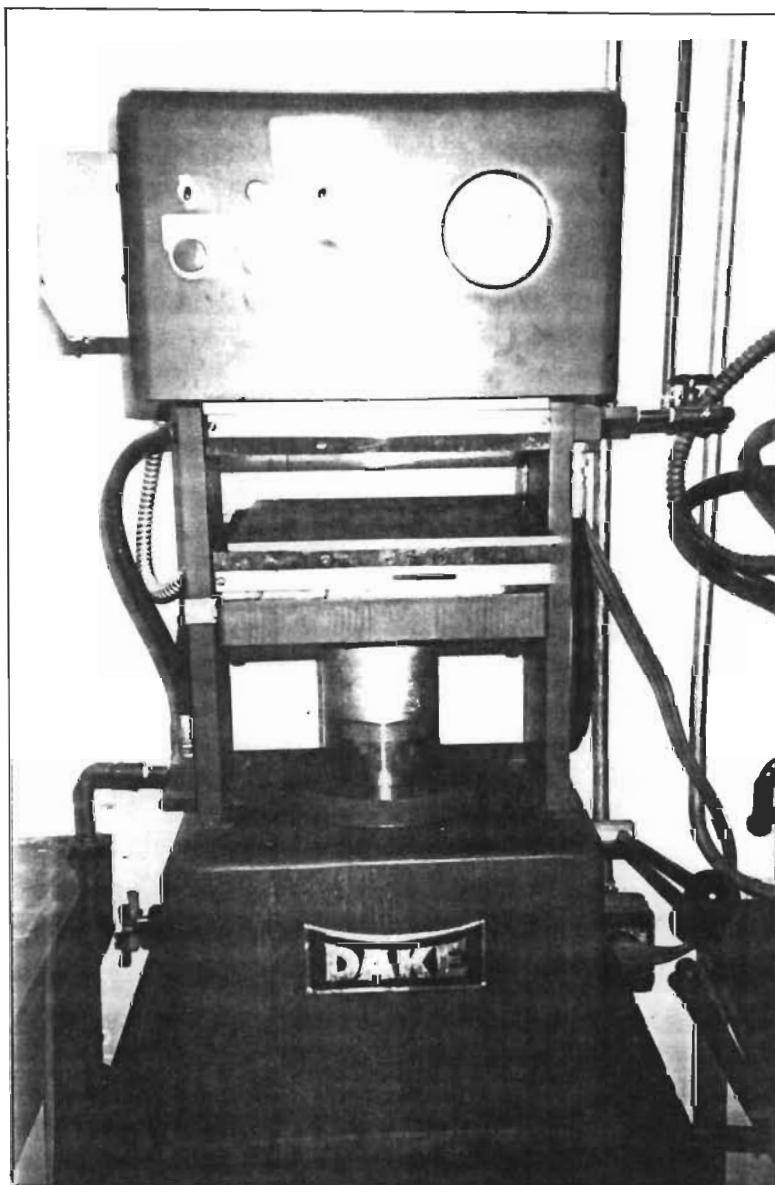


FIGURE 4.4 Presse "Dake" fabriquée par la Dake Corporation à Grand Haven dans l'état du Michigan aux États-Unis

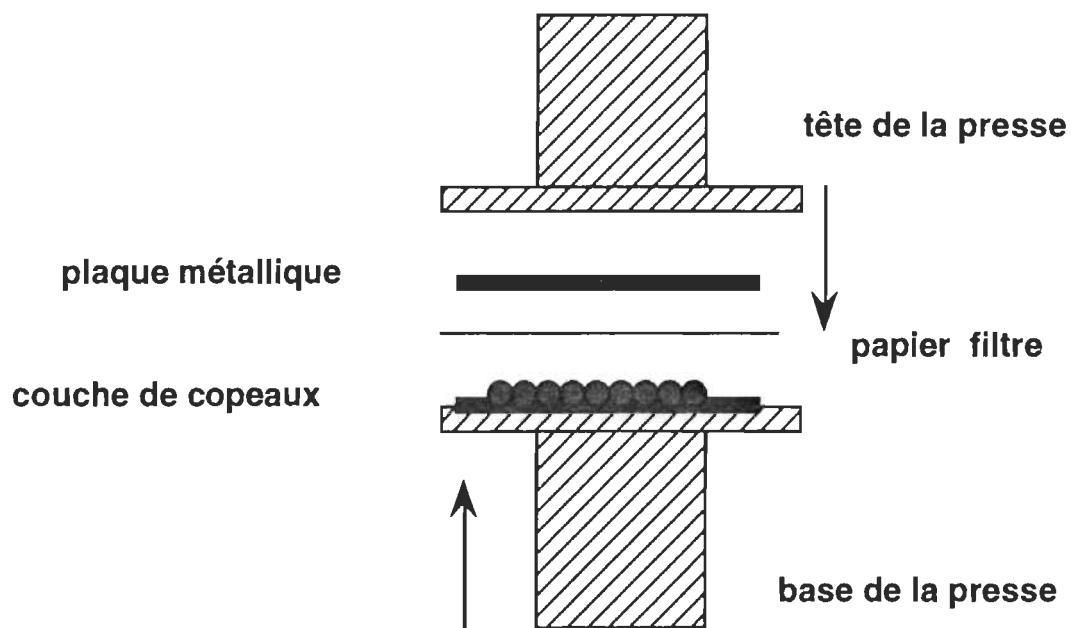


FIGURE 4.5 Principe de fonctionnement du traitement mécanique par la presse "Dake"

TABLEAU 4.1 Conditions du traitement chimique

échantillon	imprégnation		L/B *	température	temps
BOIS	8% Na ₂ SO ₃	2% NaHCO ₃	6:1	60 °C	24 h
COPEAUX	8% Na ₂ SO ₃	2% NaHCO ₃	6:1	60 °C	24 h

où L/B* = liqueur de cuisson/bois.

4.5. TRAITEMENTS THERMIQUES

On a choisi un réacteur de laboratoire de 300 ml, à production discontinue, construit par la société Stake Tech. Co. (fig. 4.6); celui-ci a servi pour l'ensemble des cuissons selon les conditions habituelles (1,148-150). Dans le cas du bois en forme d'os de chien, la température du traitement thermique (cuisson) s'est située entre 20 et 160 °C et la durée a été de 10 min. Cependant, la durée de cuisson a été de 4, 7 et 10 minutes à la température de 190 °C, (tableau 4.2). Pour les copeaux conventionnels, la température a été de 190 °C et la durée de 4 min (tableau 4.2).

4.5.1. DECOMPRESSION SOUDAINE AVEC FORT IMPACT

À la fin de la cuisson, la vapeur a été fermée et la vanne de sortie immédiatement ouverte. Il s'est produit une décompression soudaine de la vapeur dans le réacteur et par ce fait même, les copeaux ont été projetés contre les parois du réservoir de décharge avec force.

4.5.2. DECOMPRESSION LENTE AVEC FAIBLE IMPACT

Après quatre minutes de cuisson, la vapeur a été fermée et un temps d'attente de 15 secondes a été nécessaire pour que la pression, dans le réacteur, diminue de 1,19 MPa jusqu'à une valeur de 0,8 MPa. À ce moment, la sortie vers le réservoir de décharge a

été ouverte. La décompression dans le récteur a été plus lente et conséquemment, les copeaux ou le bois n'ont pas été projetés contre les parois du réservoir (tableau 4.2).

4.5.3. DECOMPRESSION SOUDAINE AVEC RETENTION

Les copeaux ou le bois ont été installés dans un panier spécial avant d'être chauffés (fig. 4.7). Les paramètres de cuisson ont été les mêmes que dans le cas précédent. Cependant, au moment de la décompression, les copeaux ou le bois sont restés dans le panier et donc n'ont pas été projetés dans le réservoir de décharge (tableau 4.5). Ce panier a été construit de manière à permettre l'évacuation de la vapeur pendant la décompression tout en empêchant les copeaux d'entrer en collision contre les parois du réservoir de décharge.

4.6. MISE EN PATE PAR DEFIBRAGE

Puisque le défibrage avec mélangeur domestique s'est avéré être le plus acceptable des moyens à petite échelle, le mélangeur B 8614 d'Osterizer (figure 4.8) a été retenu, afin de traiter les copeaux dont la consistance était de 2%. En effet, le développement des fibres avec cet appareil a été noté d'être plus près des conditions industrielles (128), ce qui a augmenté la crédibilité des résultats et leur acceptation par la société scientifique. Le mélangeur possède un couteau rotatif à quatre lames bien affûtées en acier inoxydable et un volume de sa carafe est de 1,25 L. La vitesse du mélangeur a été de 1200 tours par minute, ce qui garantit l'obtention d'un mélange uniforme. La mise en pâte à partir des copeaux a été fait à la température ambiante. La durée du défibrage a été différente selon les divers copeaux et la pâte finale a eu une valeur de CSF environ 100 ml. Un tamisage des copeaux n'a pas été effectué car les pâtes produites n'ont pas contenues de bûchettes. Un schéma graphique de la présente recherche est montré à la figure 4.9.

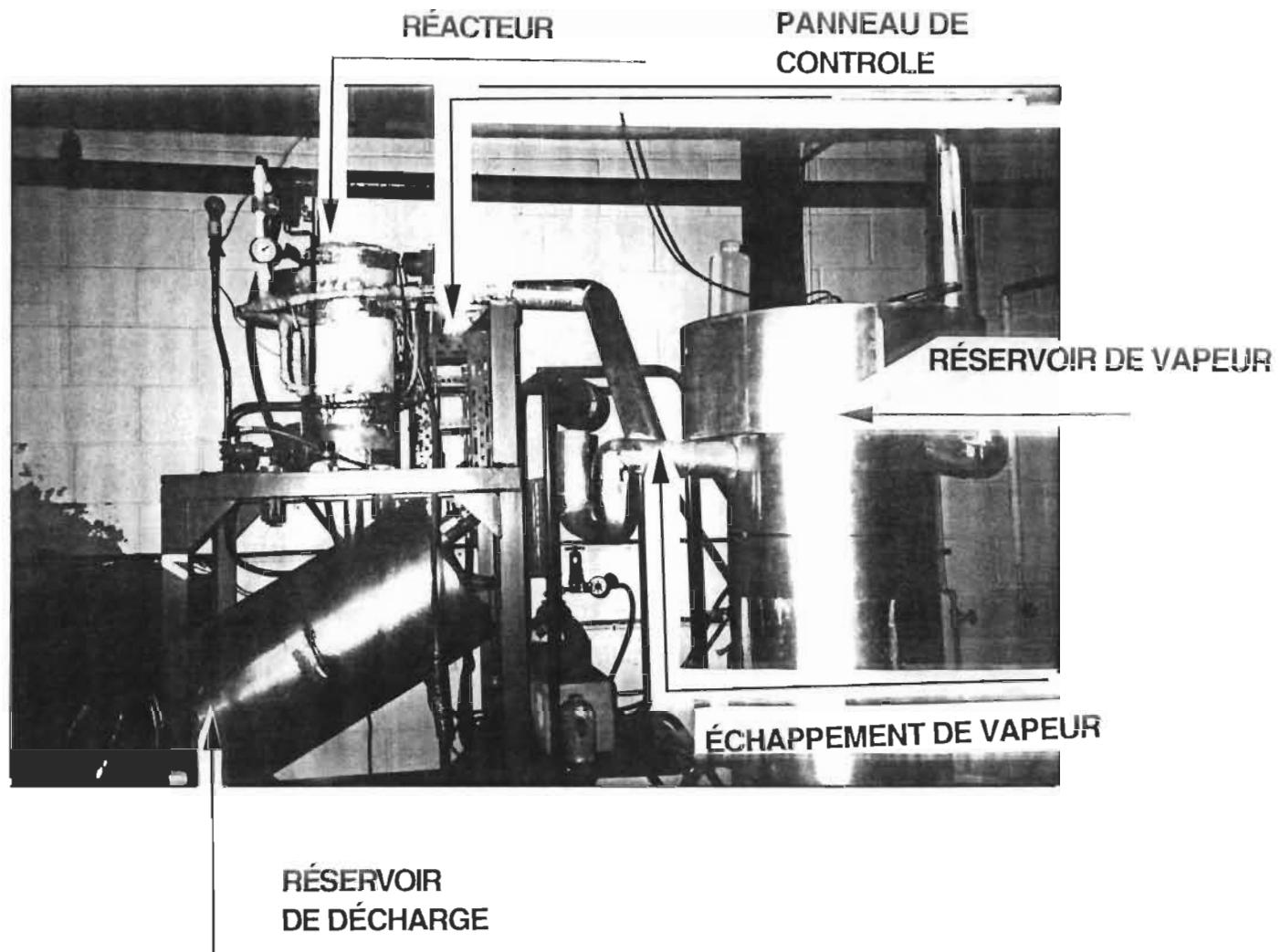


FIGURE 4.6 Réacteur de laboratoire construit par la société Stake Tech. Co.

TABLEAU 4.2 Conditions de la cuisson pour le bois et pour les copeaux conventionnels

échantillons	température de cuisson (°C)	temps de cuisson (min)	fin de cuisson
B - L*	20	10	D.S.R. *
B - L	60	10	D.S.R.
B - L	100	10	D.S.R.
B - L	130	10	D.S.R.
B - L	160	10	D.S.R.
B - L	190	4	D.S.R.
B - L	190	4	D.L.I.*
B - L	190	7	D.S.R.
B - L	190	7	D.L.I.
B - L	190	10	D.S.R.
B - L	190	10	D.L.I.
B - P*	20	10	D.S.R.
B - P	60	10	D.S.R.
B - P	100	10	D.S.R.
B - P	130	10	D.S.R.
B - P	160	10	D.S.R.
copeaux	190	4	D.S.I.*
copeaux	190	4	D.L.I.
copeaux	190	4	D.S.R.

*B-L = bois en direction parallèle à son fil;

*B-P = bois en direction perpendiculaire à son fil;

*D.L.I. = décompression lente avec faible impact;

*D.S.I. = décompression soudaine avec fort impact;

*D.S.R. = décompression soudaine avec rétention du bois ou des copeaux

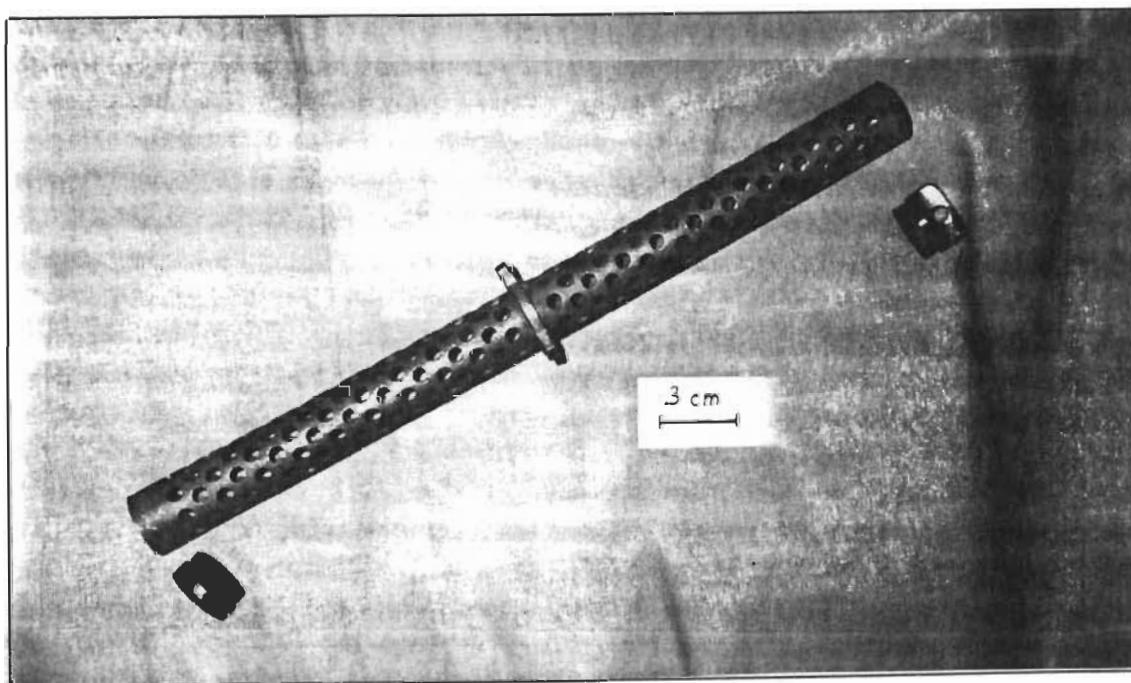
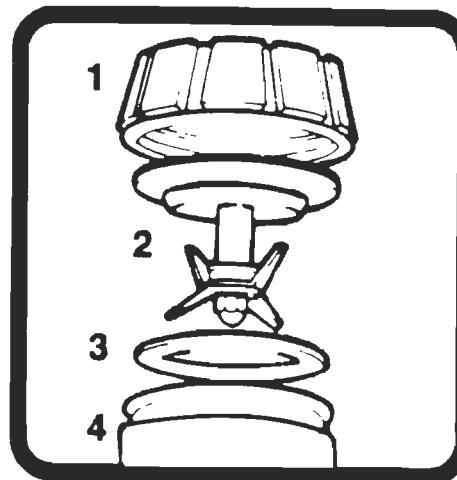
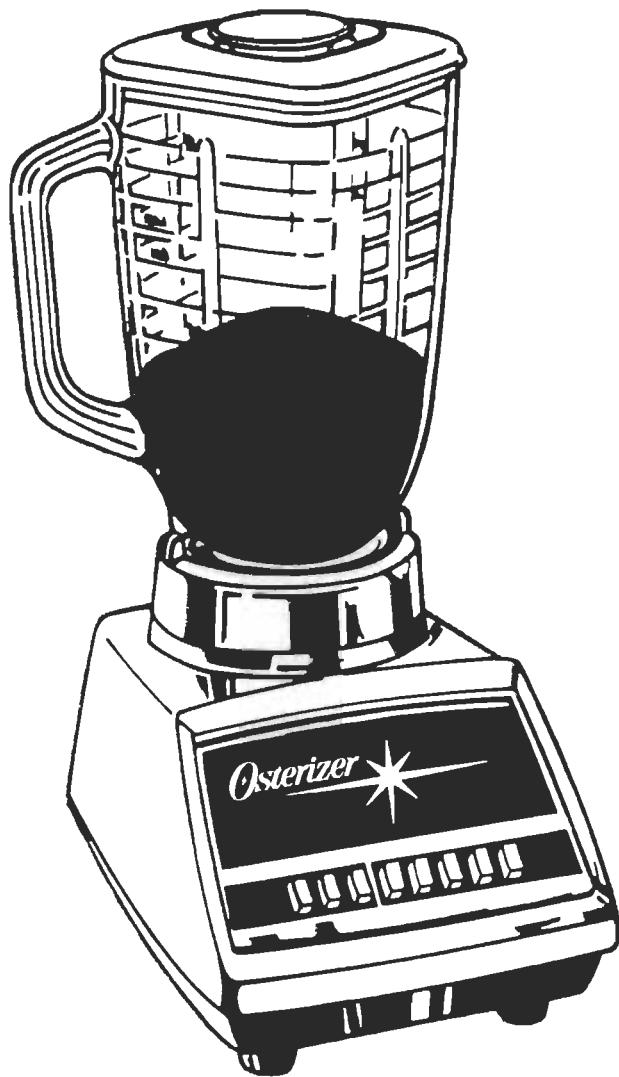


FIGURE 4.7 Panier spécial pour la rétention du bois et des copeaux dans le réacteur



1. Collier de fixation et rondele pare gouttes.
2. Élement coupant
3. Rondelle servant de joint
4. Contenant Blender Plus

FIGURE 4.8 Mélangeur Osterizer et forme de son couteau

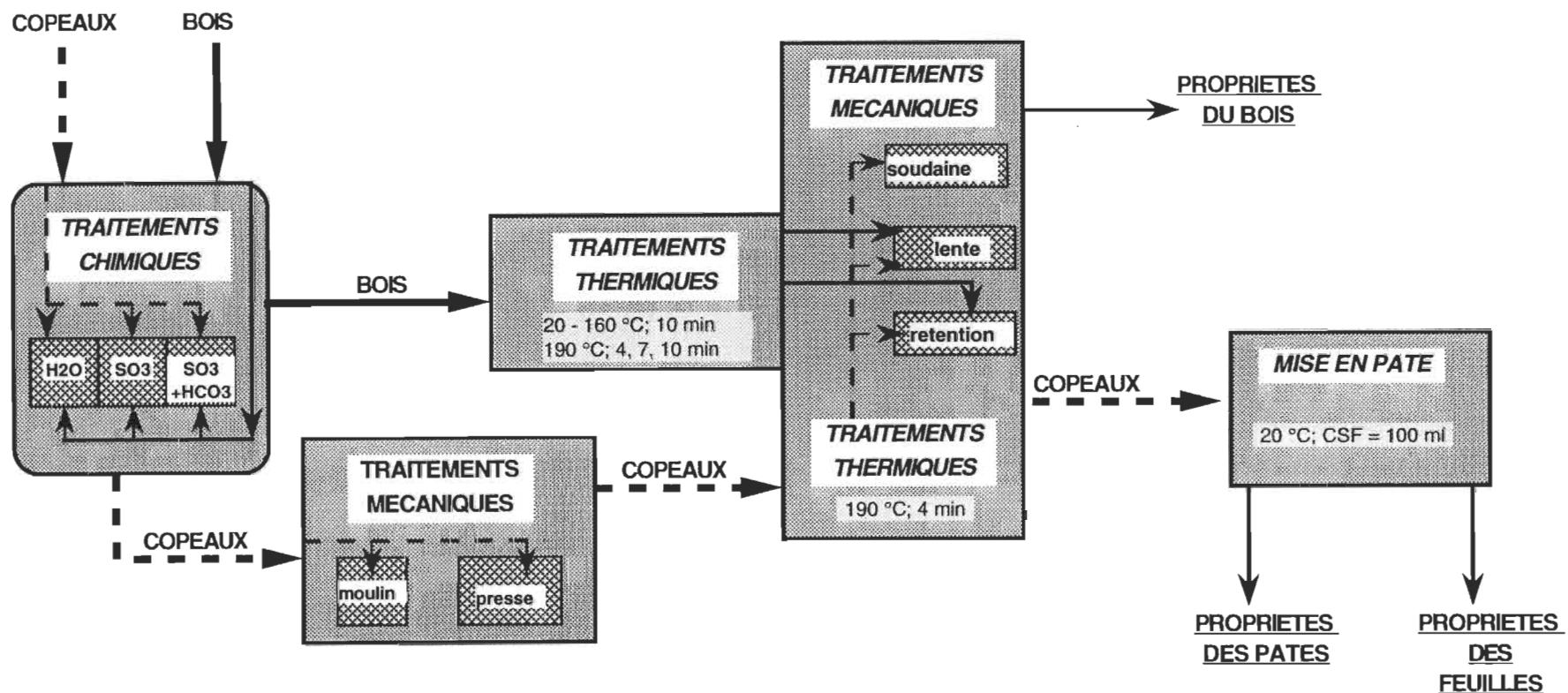


FIGURE 4.9 Schéma global de la présente recherche

(où $SO_3 = 8\% \text{ de } Na_2SO_3$;
 $SO_3 + HCO_3 = 8\% \text{ de } Na_2SO_3 + 2\% \text{ de } NaHCO_3$)

4.7. ANALYSE DES PROPRIETES DU BOIS

PROPRIETES MECANIQUES A LA TRACTION

La norme ASTM D638 a été utilisée pour la préparation des échantillons et pour la mesure des propriétés mécaniques du bois: la contrainte, l'allongement, l'énergie à la rupture, la rigidité et le module d'élasticité. La mesure a été faite sur l'appareil "Instron Tensile Tester", modèle 4201 et ce, à température ambiante. La vitesse pour chaque essai a été de 1,5 mm/min pour une charge de 500 N. Les propriétés mécaniques ont été calculées automatiquement par l'ordinateur avec le "Instron Tensile Test Program" 2412005.

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Cette méthode a été utilisée pour l'évaluation des changements morphologiques apparaissant dans le bois, les fibres et sur leur surface comme à l'endroit de leur séparation pendant l'effort mécanique, la cuisson et la mise en pâte. Le microscope électronique utilisé est un modèle à balayage (Scanning Electron Microscopy). C'est une méthode pour obtenir des informations concernant la microstructure des surfaces du bois, des fibres et la topographie de ces surfaces (151-152).

4.8. ANALYSE DES PROPRIETES DES PATES

ENERGIE SPECIFIQUE DE RAFFINAGE

Un Wattmètre modèle EW-604 a servi à mesurer le niveau d'énergie. L'énergie spécifique de raffinage (E.S.R.) est calculée selon l'équation 4.1.

$$E.S.R. = \frac{\text{énergie totale de raffinage} - \text{énergie requise pour}}{\text{mélanger la pâte complètement raffinée}} = \frac{\text{poids sec de la pâte raffinée}}{\text{MJ/kg}} [4.1]$$

INDICE D'EGOUTTAGE CSF

L'indice d'égouttage sert à mesurer le taux de drainage d'une pâte en suspension. On le mesure par le volume d'eau écoulé en ml par l'orifice latéral de l'appareil "The Canadian Standard Freeness Tester". Il dépend des conditions de surface des fibres ainsi que du gonflement de celles-ci. Il permet de vérifier le traitement mécanique effectué sur la pâte selon la norme standard C1 de CPPA.

CLASSIFICATION ET LONGUEUR MOYENNE DES FIBRES

Le principe général de cette méthode est la filtration des suspensions de la pâte sur des toiles métalliques calibrées de l'appareil Bauer-McNett. On fait le classement des fibres et on mesure les quantités de pâte retenues en fonction de la grosseur des mailles. Les quantités de pâte retenues sur chaque tamis sont exprimées en pourcentage de pâte sèche. Il existe un paramètre qui fait partie de la méthode "Bauer-McNett classification". C'est le facteur L qui correspond à la somme des pourcentages de pâte retenue sur les tamis 14, 28 et 48 (76).

Une des caractéristiques morphologiques d'une pâte est la détermination de la longueur moyenne de ses fibres. Pour cette évaluation, on doit utiliser la méthode de Bauer-McNett, selon la norme Tappi T 233, ou la méthode Kajaani FS 100, selon la norme Tappi T 271 pm-91 (73). Il est bien établi que la classification Bauer-McNett sépare les fibres en catégories selon leur longueur. Une fois que la pâte est séparée dans les classes 14, 28, 48, 100, 200 et P200, il s'agit de déterminer la longueur moyenne des fibres selon l'équation 4.2. Cette équation a été déterminée par Tasman (82).

$$L = \frac{l * w(14) + l * w(28) + l * w(48) + l * w(100) + l * w(200) + l * w(p200)}{w(14) + w(28) + w(48) + w(100) + w(200) + w(p200)} \quad [4.2]$$

où $w_{(14)}$ = poids de la pâte retenue sur le tamis 14
 $l_{(14)}$ = longueur moyenne des fibres retenues sur le tamis 14

L'appareil Kajaani mesure la distribution des fibres d'une pâte donnée. Il est muni à sa base d'un capillaire qui est traversé par un faisceau lumineux. Ce dernier est en relation avec un ordinateur servant à évaluer le nombre de fibres et leur longueur. Le processus d'évaluation est relativement simple: chaque fois qu'une fibre passe devant le faisceau lumineux, elle le coupe et l'ordinateur comptabilise ce signal (153). La longueur moyenne des fibres (L_w) exprimée en poids et se calcule selon l'équation 4.3.

$$L_w = \frac{\sum l_i w_i}{\sum w_i} \quad [4.3]$$

où l_i = longueur moyenne des fibres dans la fraction i
 w_i = poids des fibres dans la fraction i

On a remarqué de bonnes relations linéaires entre la longueur moyenne des fibres de la pâte mécanique mesurée sur les appareils Bauer-McNett et Kajaani (154). La précision du mesurage des deux méthodes s'est avérée comparable, c'est-à-dire de $\pm 3\%$ à 4% .

INDICE DE RETENTION DE L'EAU DE GONFLEMENT (WRV)

On utilise la méthode Tappi UM 256 où le bois ou la pâte sont centrifugés dans des tubes de forme spéciale (155). Un centrifugeur IEC UV, de la Damon/IEC Division, a été utilisé. Sa vitesse a été fixée à 2200 rpm. La pâte, refroidie à environ 20°C , est centrifugée une première fois pendant 2 minutes, afin de permettre l'évacuation de l'eau drainée dans le fourreau de protection. La centrifugation est ensuite poursuivie pendant un autre period de 10 minutes. Après cette centrifugation, l'eau de gonflement seule subsiste, car très peu d'eau libre reste en surface et entre les fibres. L'échantillon humide est rapidement pesé, mis à l'étuve à une température de 103°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant (138,139). Enfin, le pouvoir de rétention d'eau est calculé selon l'équation 4.4.

$$\text{WRV } (\%) = \frac{\text{poids humide} - \text{poids sec}}{\text{poids sec}} * 100 \quad [4.4]$$

CONTENU IONIQUE ET pH

Le contenu ionique est déterminé par un titrage conductométrique et le contenu total correspond à la somme des contenus sulfonique et carboxylique (156). Environ 3 g de pâte, séchée à l'étuve, est mise en contact pendant 45 minutes avec une solution d'acide chlorhydrique de 0,1 N. Après un premier lavage à l'eau déminéralisée jusqu'à l'obtention d'une conductance constante, la pâte est de nouveau mise en contact pendant 45 minutes avec l'acide chlorhydrique. Cette opération est suivie par un nouveau lavage dans les mêmes conditions que le premier. La pâte est ensuite filtrée, puis dispersée dans une solution, à l'eau déminéralisée, de chlorure de sodium, à une concentration de 10^{-3} M. La suspension est brassée à l'aide d'un agitateur magnétique et ce, sous barbotage d'azote afin d'éviter qu'elle entre en contact avec l'air ambiant. Le titrage est effectué avec une solution de soude à 0,1 N à l'aide d'une burette automatique contrôlée par un ordinateur. Après titrage, la pâte est lavée et séchée à 103 °C, jusqu'à un poids constant, puis pesée. Les données sont traitées par un ordinateur de marque Apple. Les contenus en ions sont calculés selon la courbe de titrage.

Les pH des liquides d'imprégnation sont mesurés par un pHmètre de marque Fisher Accumet, modèle 120 (126).

RENDEMENT DE LA PATE

Les copeaux sont soumis à la cuisson à très haute température et après la décompression soudaine, ils sont lavés en utilisant un litre d'eau en provenance du robinet. Les copeaux sont ensuite asséchés à une température de 103 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant. C'est alors qu'ils sont comparés avec leur poids sec initial (75 g) (51).

SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE, FTIR ET RAMAN

La spectroscopie infrarouge s'intéresse aux interactions entre le rayonnement électromagnétique, dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 3050 et 400 cm⁻¹, et les vibrations moléculaires, c'est-à-dire les mouvements oscillatoires réguliers d'atomes ou de groupes d'atomes appartenant à une molécule ou à un réseau cristallin (157).

La spectroscopie infrarouge peut fournir des images sur les changements survenus à la surface et à l'intérieur des fibres pour l'évaluation de la cristallinité des pâtes. D'autre part, la FTIR (Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy), en combinaison avec la spectroscopie de Raman, est une méthode qui permet d'étudier les changements dans la chimie des surfaces lisses et rugueuses.

Les spectres de FTIR ont été enregistrés en utilisant le spectromètre IFS-113 de la firme BRUKER. Les échantillons ont été recouverts de chaque côté par de la poudre de bromure de potassium. Une résolution de 2 cm⁻¹ et un balayage de nombre 150 ont été utilisés. Le logiciel du chercheur russe Sukhov (68) a été utilisé pour l'évaluation de la cristallinité de la cellulose I ordonnée et de celle de la cellulose II désordonnée (le type Mercerisé et les hemicelluloses) (66-68).

4.9. ANALYSE DES PROPRIETES DES FEUILLES DE LABORATOIRE

Avant de réaliser les divers tests physiques sur les feuilles de laboratoire, les échantillons ont été placés pendant 24 heures dans une chambre dont l'air était contrôlé à 50 % d'humidité relative et à une température de 23 °C. Cette étape était nécessaire car les propriétés physiques du papier changent en fonction de son taux d'humidité.

Des formettes de 1,2 g ont été préparées et les propriétés mécaniques ont été évaluées selon les normes ACPP ou TAPPI. Si les normes n'étaient pas définies, les analyses étaient alors effectuées en fonction de ce que la littérature proposait (2,58,66).

RESISTANCE A LA TRACTION

Selon la norme standard ACPP D.7 H., un échantillon rectangulaire de dimension donnée est étiré, dans des conditions déterminées, jusqu'à sa rupture à l'aide d'un appareillage d'essais de traction Instron mesurant la force de traction et d'allongement de l'échantillon. Selon la norme standard ACPP D.6 H, la résistance à la rupture par traction ainsi déterminée peut être exprimée en longueur de rupture (LR) pour différents niveaux de grammage selon l'équation 4.5. Le nombre 15 représente la largeur de l'échantillon en mm.

$$LR = \frac{1}{9.81} * \frac{\text{résistance à la traction (N)}}{\text{grammage du papier (g/m}^2\text{)}} * \frac{10^6}{15} = m [4.5]$$

RESISTANCE A L'ECLATEMENT

L'indice d'éclatement correspond à la pression hydrostatique nécessaire pour rompre la surface circulaire d'un échantillon (éq.4.6). Cette résistance est mesurée sur l'appareil "Jumbo Muller Test" selon la norme standard ACPP D.8.

$$\text{Indice d'éclatement} = \frac{\text{résistance à l'éclatement}}{\text{grammage du papier}} = \frac{\text{kPa}}{\text{g/m}^2} = [4.6]$$

INDICE DE DECHIRURE

Cette résistance est mesurée sur l'appareil "Elmendorf" en appliquant la norme standard ACPP D.9. Un échantillon constitué de feuilles de papier superposées et préalablement taillées est

déchiré, sur une longueur donnée, par un pendule qui se déplace sur un plan perpendiculaire au plan initial de l'échantillon (éq.4.7).

$$\text{Indice de déchirure} = \frac{\text{résistance au déchirement} \cdot 100}{\text{grammage du papier}} = \frac{\text{mN}}{\text{g/m}^2} \quad [4.7]$$

$$\text{Résistance au déchirement} = \frac{\text{nombre d'éprouvettes} \cdot \text{lecture}}{\text{nombre de feuilles}} \quad [4.8]$$

RESISTANCE INTERNE

Selon la norme standard ACPP D.37 P, la résistance interne du papier est mesurée avec un appareil connu sous le nom de "Scott Bond Test". Durant le test, la feuille de papier devient délamинée et l'énergie nécessaire pour réaliser la cassure sert au calcul de la résistance interne du papier. Ce calcul est réalisé automatiquement dans l'appareil et est exprimé en joules par m².

4.10. MODELISATION

La division des travaux expérimentaux selon les évaluations statistiques est montrée au tableau 4.3. Pour bien évaluer les facteurs d'expérimentation, un modèle d'expériences est proposé. On utilise le plan factoriel pour deux facteurs indépendants A et B. Le facteur A a trois niveaux et le facteur B en a quatre. On a donc 12 combinaisons et on perd 1 degré de liberté (dl) pour trouver la moyenne. Il reste 11 degrés de liberté pour estimer les effets (158). Le tableau 4.4 montre l'estimation de ces effets et la figure 4.10 l'illustre.

Dans ce cas-ci, on peut diviser les expériences de cette recherche en fonction de deux facteurs. Le facteur A désigne la fin

TABLEAU 4.3 Division des travaux expérimentaux selon les évaluations statistiques

essai	indication statistique	liqueur d'imprégnation		moulin	presse	DÉCOMPRESSION SOUDAINE + FORT IMPACT	DÉCOMPRESSION LENTE + FAIBLE IMPACT	DÉCOMPRESSION SOUDAINE
		Na ₂ SO ₃ (%)	NaHCO ₃ (%)					
1	a ₁ b ₁	8	0	-	-	oui	-	-
2	a ₁ b ₂	8	2	-	-	oui	-	-
3	a ₁ b ₃	8	0	oui	oui	oui	-	-
4	a ₁ b ₄	8	2	oui	oui	oui	-	-
5	a ₂ b ₁	8	0	-	-	-	oui	-
6	a ₂ b ₂	8	2	-	-	-	oui	-
7	a ₂ b ₃	8	0	oui	oui	-	oui	-
8	a ₂ b ₄	8	2	oui	oui	-	oui	-
9	a ₃ b ₁	8	0	-	-	-		oui
10	a ₃ b ₂	8	2	-	-	-	-	oui
11	a ₃ b ₃	8	0	oui	oui	-	-	oui
12	a ₃ b ₄	8	2	oui	oui	-	-	oui

de la cuisson et le facteur B les représente le caractère des copeaux. Les explications détaillées de ces facteurs sont montrées au tableau 4.5. Les facteurs dépendants des facteurs A et B sont inclus dans la méthodologie expérimentale.

TABLEAU 4.4 Estimation des effets du plan factoriel

mesure	forme mathématique	degrés de liberté utilisés
2 effets linéaires	A; B	2
2 effets quadratiques	A^*A ; B^*B	2
interaction linéaire	A^*B	1
total		5

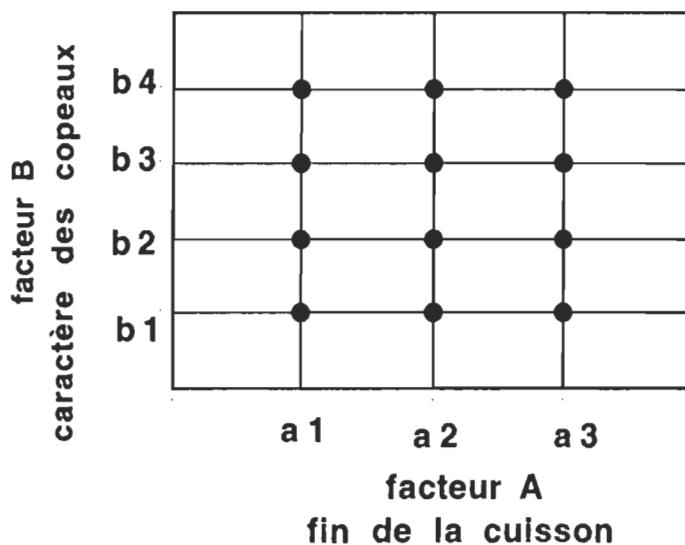


FIGURE 4.10 Plan factoriel où le facteur A correspond à la fin de la cuisson et où le facteur B représente le caractère des copeaux

TABLEAU 4.5. Niveaux des facteurs A et B

niveau	description
a1	décompression soudaine avec fort impact
a2	décompression lente avec faible impact
a3	décompression soudaine avec rétention
b1	imprégnation par 8% de Na_2SO_3
b2	imprégnation par 8% de Na_2SO_3 + 2% de NaHCO_3
b3	imprégnation par 8% de Na_2SO_3 suivie par un traitement mécanique
b4	imprégnation par 8% de Na_2SO_3 + 2% de NaHCO_3 suivie par un traitement mécanique

L'évaluation statistique continue avec la détermination des effets des facteurs A et B, des équations de la régression et du coefficient de détermination des variables dépendantes. La littérature recommande la méthode ANOVA, celle-ci est courante pour traiter ces divers éléments. Le tableau d'analyse de variance (ANOVA) inclut les sources de variation, le coefficient de détermination R^2 et les rapports au test de Fisher selon lequel on peut estimer si la régression est significative ou non (158-161). Les ordinateurs IBM et Macintosh IIcx ont été utilisés pour l'évaluation de ces facteurs. Les programmes <<Statgraphics 6.0>> (IBM) ou <<Spss+™>> version 1.2 (Macintosh) proposent la méthode mathématique <<Stepwise Selection of Variables>> où l'ordinateur divise automatiquement les effets qui sont significatifs de ceux qui ne le sont pas (162).

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE V PROPRIETES DU BOIS

La discussion des résultats de cette recherche est divisée en trois chapitres majeurs:

- I.** les changements des propriétés du bois, en fonction de différents traitements thermiques, mécaniques et chimiques;
- II.** les changements des propriétés des copeaux traités à haute température suivie par une défibration à température ambiante, en fonction de divers traitements mécaniques et chimiques;
- III.** les changements de la résistance des feuilles de laboratoire, en fonction de divers traitements mécaniques et chimiques.

5.1. COURBE DE CONTRAINTE-ALLONGEMENT

On a évalué les propriétés mécaniques du bois par rapport à l'application de la force à la traction. Les courbes de contrainte-allongement sont montrées aux figures 5.1 et 5.2. Il s'agit des propriétés du bois coupé en directions parallèle et perpendiculaire, imprégné par trois sortes de liquides d'imprégnation et chauffé à une température se situant entre 20 et 160 °C pendant 10 minutes. Cette durée a été choisie, car c'est le temps utilisé habituellement dans la mise en pâte conventionnelle où on utilise une température de cuisson se situant entre 100 et 130 °C (PCTM) ou 150 et 170 °C (PCM). Pour la mise en pâte avec cuisson à très haute température, cette durée est très longue mais elle a été utilisée pour comparer les résultats.

La courbe de "contrainte-allongement" du bois imprégné par le sulfite de sodium (fig. 5.1, (a)) avait le maximum de la contrainte, c'est-à-dire 130 MPa à 20 °C. La pente des courbes a diminué régulièrement et graduellement en fonction de la température jusqu'au minimum de la contrainte, qui est de 75 MPa à 190 °C. Les valeurs des allongements ont été d'environ 1,5% et elles n'ont pas été très influencées par la haute température.

Le caractère des courbes "contrainte-allongement" du bois imprégné par le sulfite de sodium avec du bicarbonate de sodium (fig. 5.1, (b)) a été différent de celui des courbes concernant l'imprégnation par le sulfite de sodium seulement: les courbes se superposent partiellement. Le maximum de la pente a été trouvé à la température de 20 °C et il correspond à la contrainte de 135 MPa pour cet autre système d'imprégnation; son minimum a été de 60 MPa à 190 °C. Les allongements varient de 1,3% à 2,5% en fonction de la température.

L'imprégnation du bois par de l'eau a eu une influence sur la baisse de la pente des courbes "contrainte-allongement" en fonction de la température (fig. 5.1, (c)). À la température de 20 °C, on a trouvé le maximum de la contrainte à 110 MPa. Par contre, le minimum, qui est de 35 MPa, correspond à 190 °C. Les allongements ont diminué de 1,8% à 0,6% avec l'augmentation de la température de 20 à 190 °C.

Les courbes "contrainte-allongement" du bois coupé en direction perpendiculaire (fig. 5.2) ont été plus claires et uniformes que pour le bois coupé parallèlement (fig. 5.1). Les pentes ont diminué de manière graduelle avec l'augmentation de la température. Les traitements chimiques n'ont pas influencé considérablement les pentes des courbes, surtout en appliquant le sulfite de sodium seul ou avec le bicarbonate de sodium, dans un

intervalle de 20 à 130 °C; les pentes des courbes étant comparables. À la température de 160 °C, l'allongement du bois imprégné par le sulfite et le bicarbonate de sodium a augmenté très rapidement de 2 à 3,5%. Ce changement de la courbe peut signifier des modifications importantes dans la structure du bois.

Les courbes "contrainte-allongement" en fonction du temps du traitement thermique sont résumées à la figure 5.3. Le prolongement du temps de cuisson de 4 à 10 min à 190 °C a diminué la pente des courbes "contrainte-allongement" (fig. 5.3). La courbe la plus large (a) correspond au bois imprégné par le sulfite de sodium, chauffé pendant 4 min et décompressé lentement à la fin de la cuisson. Le bois imprégné seulement avec de l'eau avait des courbes beaucoup plus courtes et basses, en comparaison avec le bois imprégné par le sulfite et/ou le bicarbonate de sodium.

5.2. CONTRAINTE, ALLONGEMENT ET ENERGIE A LA RUPTURE

La contrainte, l'allongement et l'énergie à la rupture en fonction de la température, pour le bois qui est coupé parallèlement et perpendiculairement, sont représentés aux figures 5.4 et 5.5. Les équations de ces relations mathématico-linéaires sont résumées dans le tableau 5.1.

Les propriétés mécaniques à la traction de l'épinette n'ayant subi aucun traitement et pour une température de 20°C sont présentées au tableau 5.2. Ce sont les valeurs typiques d'un polymère très rigide et elles sont comparables aux résultats trouvés dans la littérature (163,164).

RESULTATS ET DISCUSSION

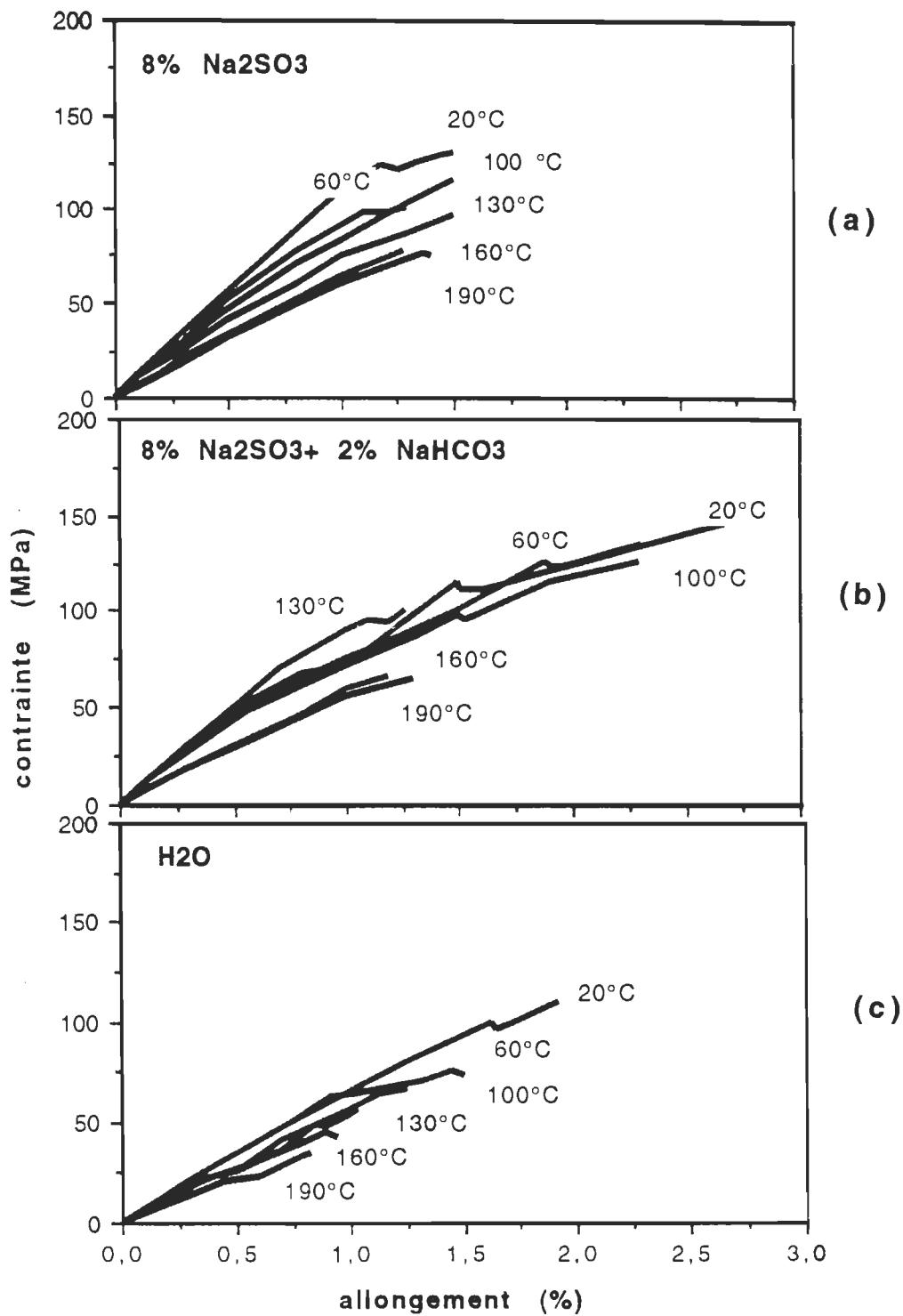


FIGURE 5.1 Courbes de contrainte-allongement du bois coupé parallèlement, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 190 °C

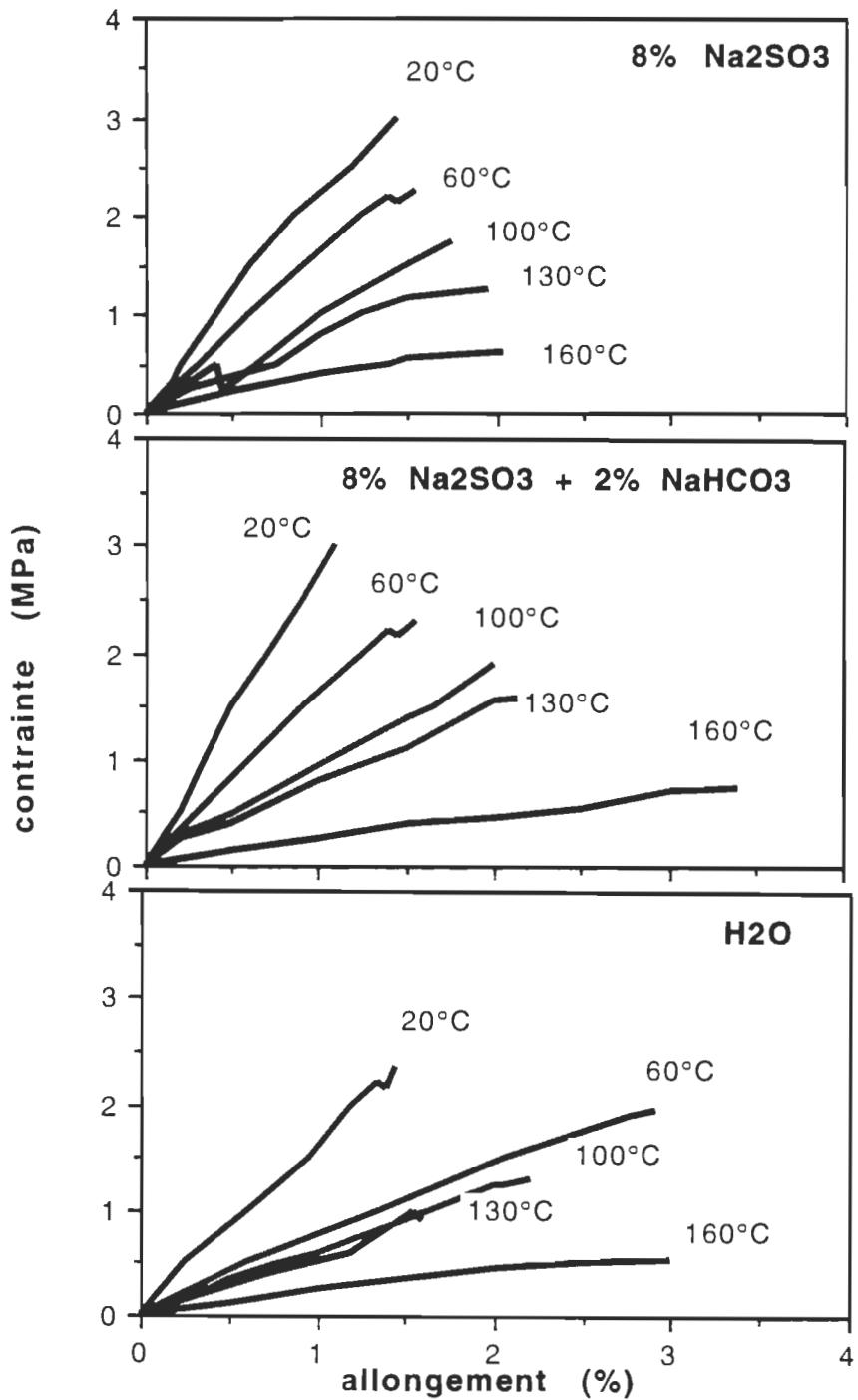


FIGURE 5.2 Courbes de contrainte-allongement du bois coupé perpendiculairement, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 160 °C

RESULTATS ET DISCUSSION

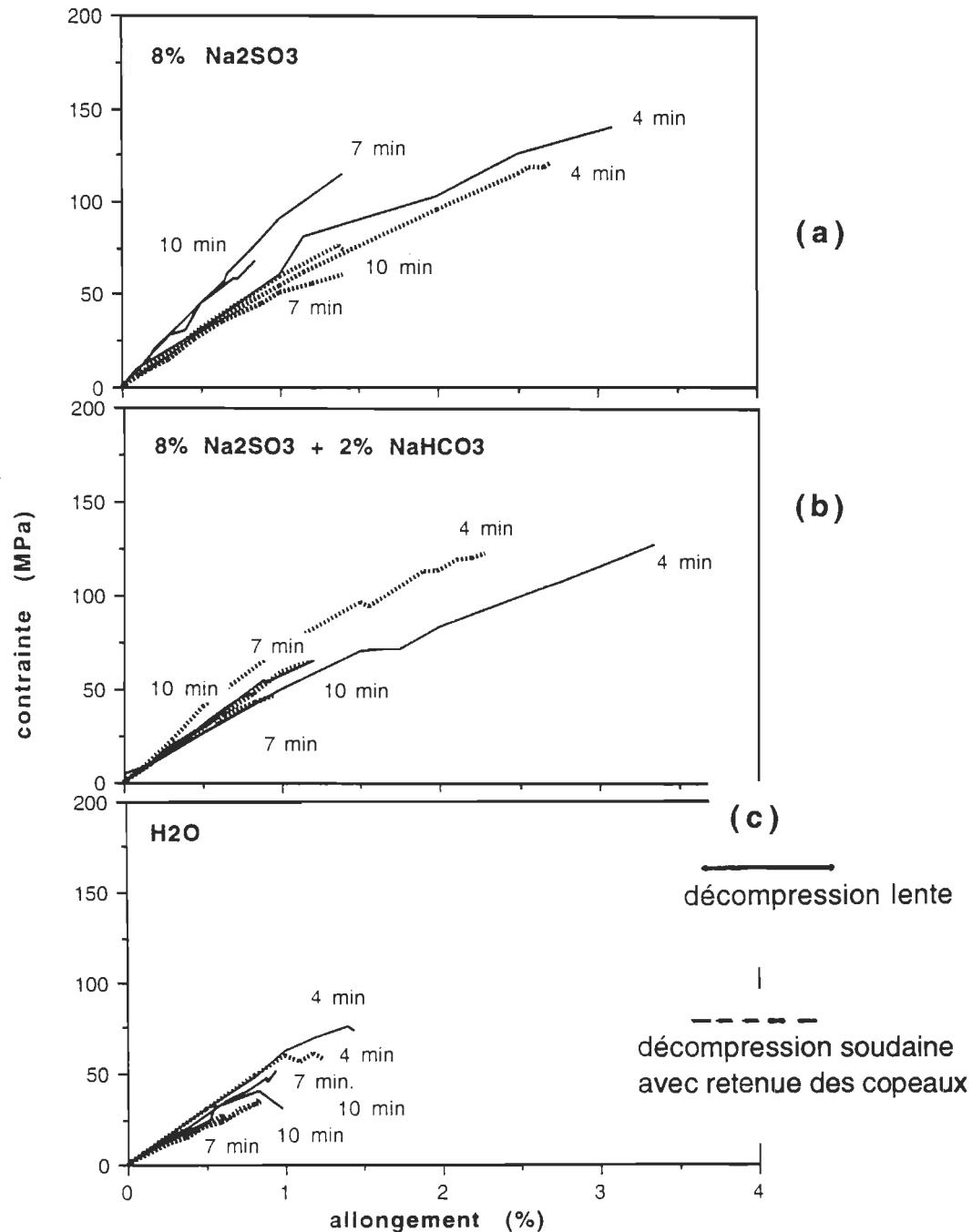


FIGURE 5.3 Courbes de contrainte-allongement du bois coupé parallèlement, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé à 190 °C pendant 4, 7 ou 10 minutes

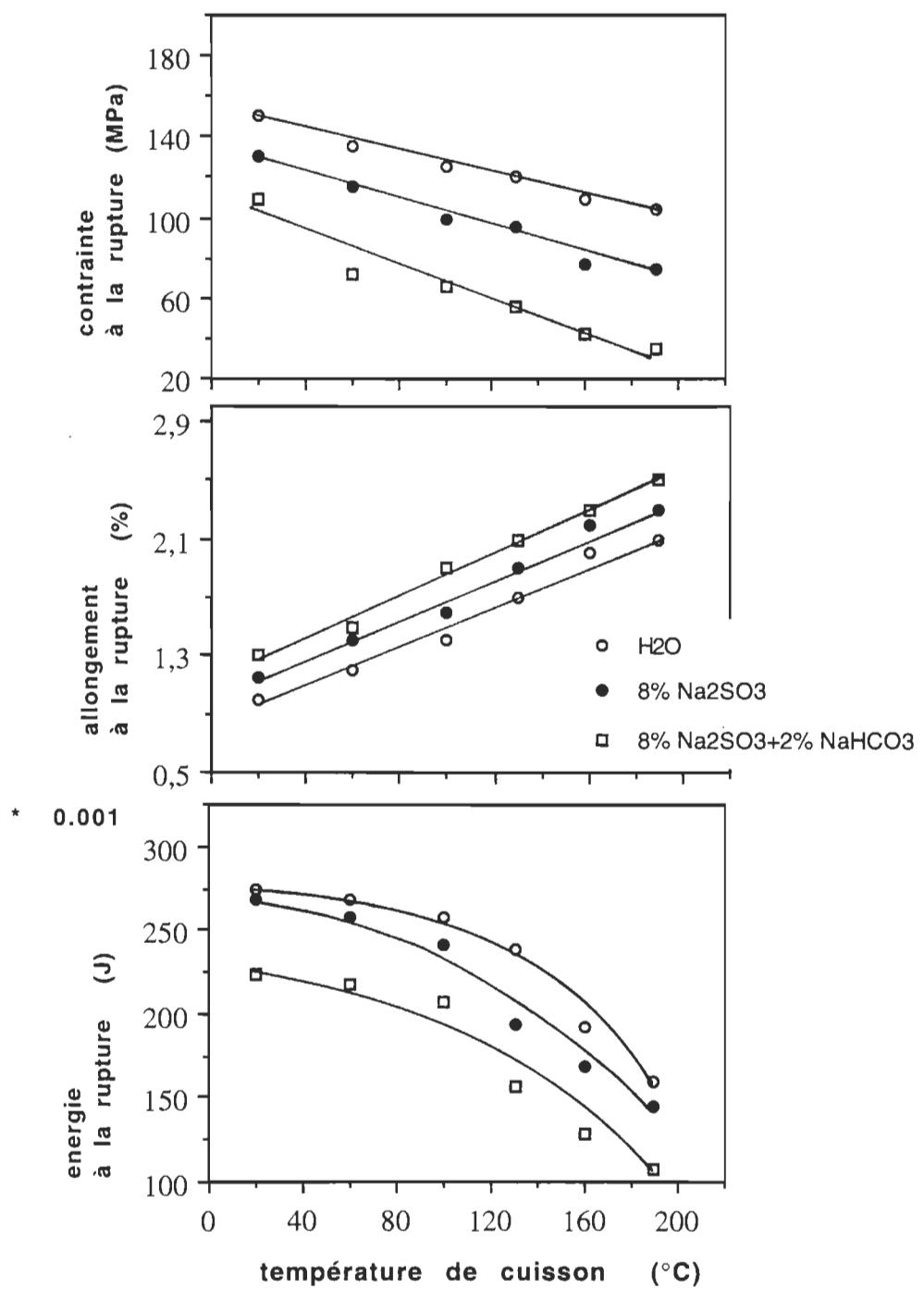


FIGURE 5.4 Propriétés mécaniques du bois coupé parallèlement, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 190 °C

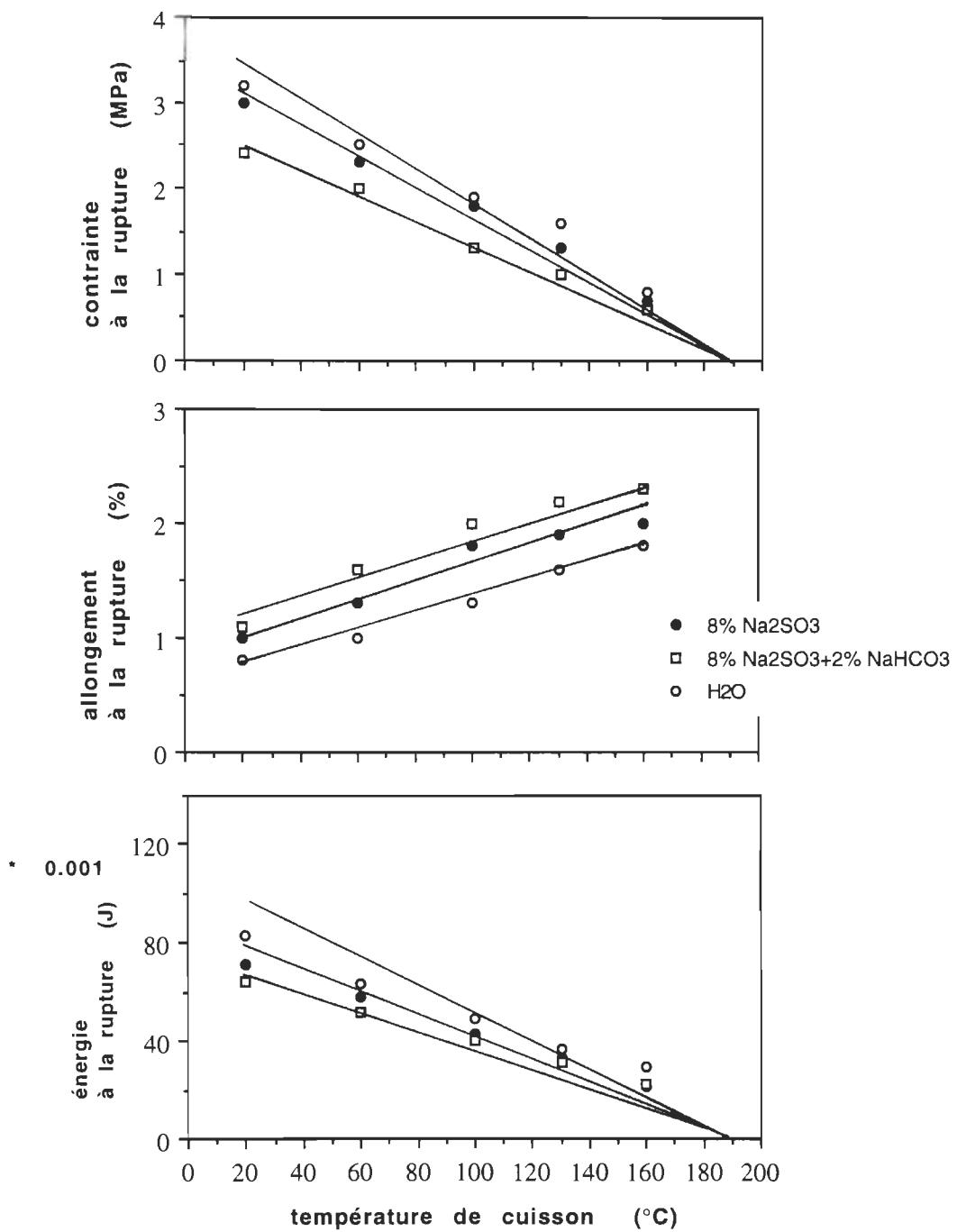


FIGURE 5.5 Propriétés mécaniques du bois coupé perpendiculairement, imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 160 $^{\circ}\text{C}$

TABLEAU 5.1 Coefficients des équations mathématico-linéaires

BOIS	coupe parallèle				coupe perpendiculaire			
	$y = a + bx$	a	b	c	R	a	b	R
$y=a+bx+cx^2$								
CONTRAINTE (MPa) H ₂ O	153,1	-0,26			0,99	3,32	-0,02	0,99
8% Na ₂ SO ₃	135,9	-0,39			0,98	3,05	-0,02	0,98
8%+2% NaHCO ₃	108,3	-0,41			0,93	2,69	-0,01	0,99
ALLONGEMENT (%) H ₂ O	0,81	0,007			0,98	0,82	0,008	0,98
8% Na ₂ SO ₃	0,98	0,007			0,98	0,89	0,007	0,95
8%+2% NaHCO ₃	1,29	0,007			0,99	1,02	0,008	0,96
ÉNERGIE (J) H ₂ O	266,9	-0,68	-0,03	0,86	88,4	-0,38	0,96	
8% Na ₂ SO ₃	248,4	-0,78	-0,05	0,95	78,7	-0,36	0,99	
8%+2% NaHCO ₃	234,1	-0,74	-0,07	0,91	63,2	-0,27	0,97	

où x = la température de cuisson

y = les propriétés mécaniques à la traction

R = le coefficient de détermination

TABLEAU 5.2 Propriétés mécaniques à la traction de l'épinette noire à 20°C sans aucun traitement (163,164)

propriété	bois coupé parallèlement	bois coupé perpendiculairement
contrainte (MPa)	182	3,6
allongement (%)	0,88	0,65
énergie (J)	0,275	0,112

La contrainte à la rupture a été maximale (155 MPa) à 20 °C pour le bois coupé parallèlement à son fil et imprégné par de l'eau (fig. 5.4). On a trouvé une diminution de la contrainte à la rupture de 30% pour le traitement chimique fait par de l'eau, de 34% pour celui au sulfite de sodium et de 36% pour celui au sulfite et bicarbonate de sodium quand la température augmentait de 20 à 190 °C (fig. 5.4). Cette diminution, en fonction de la température, a été aussi constatée pour la coupe perpendiculaire (fig. 5.5): de 20% pour l'eau, de 27% pour le sulfite de sodium et de 31% pour le sulfite de sodium combiné au bicarbonate de sodium.

L'énergie à la rupture en fonction de la température est montré à la figure 5.4. Le caractère des courbes a été quadratique et une pointe de flexion a été trouvée à une température de 120 °C. Cette flexion est visible surtout pour le bois imprégné par le sulfite de sodium et le bicarbonate de sodium. Cette chute rapide de l'énergie à la rupture peut être causée essentiellement par la transformation de la lignine à cause du traitement thermique et par le gonflement des fibres dans le bois grâce au bicarbonate de sodium. L'énergie à la rupture du bois coupé en direction perpendiculaire a été linéairement dépendante à la température (fig. 5.5).

La diminution de la contrainte et de l'énergie à la traction du bois (fig. 5.4 et 5.5) est causée par les ramollissements de la lignine et des hémicelluloses en présence de l'eau grâce à la température. La diminution est légère (20%) dans l'intervalle de températures allant de 20 à environ 80 °C. L'augmentation de la température à plus de 80°C continue à favoriser les changements de la lignine. Sa température de la première transition vitreuse, dans l'eau, se situe entre 80 et 90 °C (7). On peut supposer une plastification de la lignine pendant laquelle la cohésion des fibres est affaiblie. En effet, celles-ci sont plus flexibles et l'allongement augmente.

L'allongement à la rupture (fig. 5.4 et 5.5) a augmenté de 1 à 2% pour la coupe parallèle et de 1,1 à 2,5% pour la coupe perpendiculaire du bois avec la même augmentation de la température. La présence de sulfite de sodium a causé une augmentation de l'allongement de 15%. Le fait d'ajouter du bicarbonate de sodium dans le sulfite de sodium a provoqué une autre augmentation de 25% par rapport au bois imprégné simplement par de l'eau. Cette remarque est valable pour les deux coupes du bois.

Il n'y a pas que des changements thermiques de la lignine qui se produisent à 90 °C. Cette température est aussi celle de la transition vitreuse des hémicelluloses. Effectivement, ces dernières perdent de leur rigidité à cette température car le volume des liaisons hydrogène intermoléculaires diminue. Par ailleurs, c'est à une température de 130 °C que Goring (7) a trouvé que l'écoulement plastique des hémicelluloses isolées se produisait.

Les régions cristallines de la cellulose sont très résistantes à haute température. Une température de 110 °C n'altère pas significativement la cellulose mais entre 120 et 170 °C, ses parties amorphes deviennent aussi plastiques. Dans ce même intervalle, la lignine dépasse sa deuxième transition vitreuse et les

hémicelluloses continuent de couler. Ces faits peuvent expliquer pourquoi la résistance du bois diminue lorsque la température est supérieure à 100 °C. À une température d'environ 180 °C et plus, les régions cristallines de la cellulose deviennent cassantes et elles se décomposent. Cependant, si une vapeur saturée et un antioxydant (sulfite de sodium) sont présents, la décomposition de la cellulose est très faible. La température de transition vitreuse de la cellulose cristalline varie de 200 à 220 °C (64).

La contrainte, l'énergie et l'allongement à la traction en fonction de la durée de la cuisson sont mentionnés à la figure 5.6. Le prolongement de la durée du temps de cuisson peut augmenter le ramollissement et certaines dépolymérisations thermiques qui concernent en l'occurrence le bois lui-même, car sa contrainte et l'énergie à la rupture diminuent. Une valeur maximale de 140 MPa de la contrainte à la rupture a été déterminée pour le bois imprégné par de l'eau, chauffé pendant 4 min à 190 °C et traité faiblement à la fin de la cuisson (fig. 5.6). Une augmentation du temps du traitement thermique de 4 à 10 min a produit une baisse de la contrainte à la rupture de 40% pour l'imprégnation par de l'eau, de 45% pour le sulfite de sodium et de 50% pour le sulfite de sodium combiné au bicarbonate de sodium. L'allongement à la rupture a augmenté de 33% pour l'imprégnation par de l'eau, de 35% pour le traitement chimique par le sulfite de sodium et de 50% pour le sulfite de sodium jumelé au bicarbonate de sodium quand la cuisson a été prolongée de 4 à 10 min (fig. 5.6). L'énergie à la rupture a diminué en fonction de la durée et ce, de la manière suivante: de 25% pour l'imprégnation par de l'eau, de 35% pour le sulfite de sodium et de 48% pour le sulfite de sodium associé au bicarbonate de sodium (fig. 5.6). La durée de 4 min a été choisie pour la préparation des pâtes nécessaires à cette recherche. Cette condition permet d'éliminer le plus possible la dégradation thermique qui est négative sous cet aspect. Ce choix répond aux

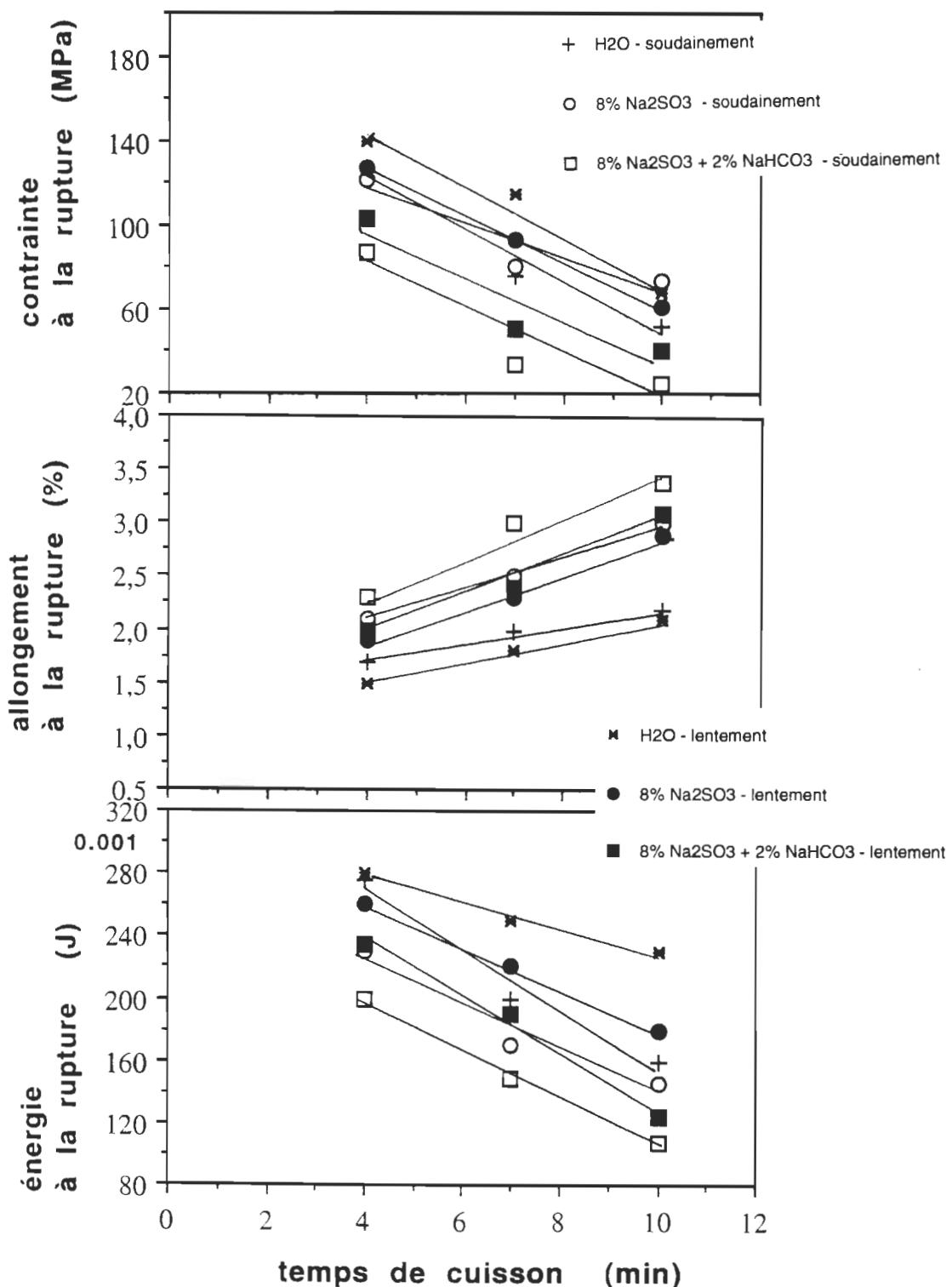


FIGURE 5.6 Propriétés mécanique du bois coupé parallèlement, imprégné par trois sortes de lessives, chauffé à 190 °C pendant 4, 7 et 10 minutes et terminée soudainement et lentement

conditions optimales du procédé de mise en pâte avec la cuisson à très haute température suivie par un raffinage à la température ambiante, c'est-à-dire lorsque le temps de cuisson de 4 min est associé à la température de 190°C (52-54). À l'opposé, l'allongement à la rupture augmente en utilisant un plus long temps de cuisson, car le processus de plastification continue et favorise la flexibilité.

Les équations mathématiques des propriétés mécaniques à la traction, pour les trois sortes de lessives prises en même temps, n'ont pas permis d'établir de liens significatifs car le coefficient de détermination était inférieur à 10%. Cependant, les équations linéaires avec des coefficients de détermination acceptables, pour chaque solution d'imprégnation prise individuellement, sont présentées au tableau 5.3.

TABLEAU 5.3 Coefficients des équations mathématiques linéaires

FIN DE LA CUISSON	décompression soudaine			décompression lente		
	a	b	R	a	b	R
y= a+bx						
CONTRAINTE (MPa) H₂O	1 66,5	- 11,8	0,96	191,7	- 12,0	0,97
8%Na ₂ SO ₃	146,5	-7,8	0,85	170,8	-11,0	0,98
8%+2%NaHCO ₃	121,0	-8,0	0,86	138,1	-10,5	0,88
ALLONGEMENT (%) H₂O	1,38	0,08	0,98	1,1	0,10	0,98
8%Na ₂ SO ₃	1,48	0,20	0,98	1,2	0,20	0,99
8%+2%NaHCO ₃	1,62	0,20	0,97	1,3	0,20	0,97
ÉNERGIE (J) H₂O	345,8	-19,2	0,97	311,6	-17,6	0,99
8%Na ₂ SO ₃	280,8	-14,2	0,95	303,3	-13,3	0,99
8%+2%NaHCO ₃	259,7	-11,7	0,99	296,5	-1065	0,98

où x = le temps de cuisson;

y = les propriétés mécaniques à la traction;

R = le coefficient de détermination

Le bois a été chauffé à une température de 190 °C par de la vapeur sous une pression de 12 atm. À la fin de la cuisson, la décompression soudaine de la vapeur se produit et le bois est donc mécaniquement traité. L'influence de ce traitement sur les propriétés mécaniques est montrée à la figure 5.6.

La décompression lente est la deuxième façon de provoquer un traitement mécanique sur le bois. La durée de la cuisson a été prolongée de 15 secondes et pendant ce temps, la pression dans le réacteur a diminué jusqu'à 0,8 MPa. Donc, le bois a été traité mécaniquement sous une force affaiblie.

On trouve des différences évidentes entre le traitement mécanique provoqué par la décompression soudaine et celui engendré par la lente. La contrainte et l'énergie de rupture diminuent de 25 à 30% tant et aussi longtemps que la décompression se fait de manière brusque. Par la même occasion, l'allongement augmente positivement de 12 à 17% (fig. 5.6). Ces phénomènes peuvent s'expliquer par la combinaison positive de ces traitements mécaniques sur la structure du bois et des traitements thermiques sur ses composantes chimiques. Ces dernières sont traitées simultanément de façon chimique par les solutions d'imprégnation; la vitesse de ces réactions étant favorisée par la haute température.

Les figures 5.4 et 5.5 montrent que la contrainte à la rupture est trente fois plus basse et que l'énergie à la rupture l'est dix fois plus, en direction perpendiculaire qu'en direction parallèle. Les propriétés mécaniques, du bois coupé parallèlement, sont déterminées par la participation des trachéides disposées en longueur qui ont une influence vis-à-vis la rupture du bois.

La résistance de celui-ci, pour cette coupe, est supérieure à celle du bois de coupe perpendiculaire, où la force est déterminée par les fragments des trachéides liées par la lignine dans la lamelle moyenne. Pendant la rupture du bois de coupe parallèle, il faut briser non seulement les liaisons interfibres, mais aussi les fibres elles-mêmes. En direction perpendiculaire, l'énergie requise à la rupture est dix fois plus basse, parce qu'on ne brise que les liaisons entre les fibres. Le bois coupé dans cette direction est plus flexible et mou et en conséquence plus facile à casser.

L'allongement à la rupture est similaire pour les deux coupes de bois (figures 5.4 et 5.5). Cependant, à une basse température se situant entre 20 et 60 °C, l'allongement du bois de coupe parallèle est environ 18% plus élevé. Ce phénomène est causé par la participation des trachéides et de leur flexibilité relative dans l'allongement. Le degré d'organisation structurale du bois est plus complexe pour cette sorte de coupe ce qui favorise sa supériorité à l'allongement. Si la température est supérieure à 100 °C, la plastification du bois est égale aux valeurs d'allongement à la rupture pour les deux directions.

L'énergie à la rupture du bois coupé parallèlement est trois fois supérieure à celle de la coupe perpendiculaire (figures 5.4 et 5.5). La force de rupture entre les trachéides est plus élevée parce qu'il faut rupturer les liaisons entre les fibres et les fibres elles mêmes. Dans le cas de la coupe perpendiculaire, il faut rupturer seulement les liaisons entre les fibres. En conséquence, l'énergie à la rupture du bois coupé parallèlement est plus grande.

5.3. MODULE D'ELASTICITE ET RIGIDITE

La rigidité et le module d'élasticité en fonction de la température sont montrés aux figures 5.7 et 5.8, et les équations mathématiques de ces relations sont présentées au tableau 5.4. Ces dernières sont linéaires pour la coupe parallèle mais quadratiques pour celle perpendiculaire. La même conclusion est valable pour les résultats du module d'élasticité.

L'augmentation de la température de 20 à 190 °C a causé une diminution de ces deux paramètres mécaniques. La rigidité en direction parallèle au fil du bois, est très supérieure à celle en direction perpendiculaire. La différence est d'environ de 1500 kPa. Une diminution brusque de la rigidité de 51% et du module d'élasticité de 48% a été remarquée à une température supérieure à 100 °C. Cette diminution est causée par un commencement de plastification de la lignine (165). À une température de 160 °C et plus, les échantillons de la direction perpendiculaire au fil du bois perdent de leur résistance intérieure et se cassent. Il est à supposer que ce phénomène est l'oeuvre de la décompression soudaine qui survient à la fin de la cuisson. Aussi, les échantillons préparés selon la norme ASTM D 638 sont très fragiles. Environ 84% d'entre eux se sont rompus dans le réacteur à une température de 190 °C. La présence de produits chimiques conduit à une diminution de 24% de la rigidité et de 31% du module d'élasticité mais simultanément, elle protège les polyosides en présence contre l'oxydation et les dégradations hydrolytiques.

La rigidité à la traction et le module d'élasticité de bois, coupé en direction parallèle, en fonction du temps de cuisson sont montrés à la figure 5.9 et leurs équations mathématiques sont présentées au tableau 5.5. On peut y voir que la rigidité et le module d'élasticité diminuent d'environ 25% avec le prolongement de la durée de la cuisson de 4 à 10 min. Cette baisse est plus

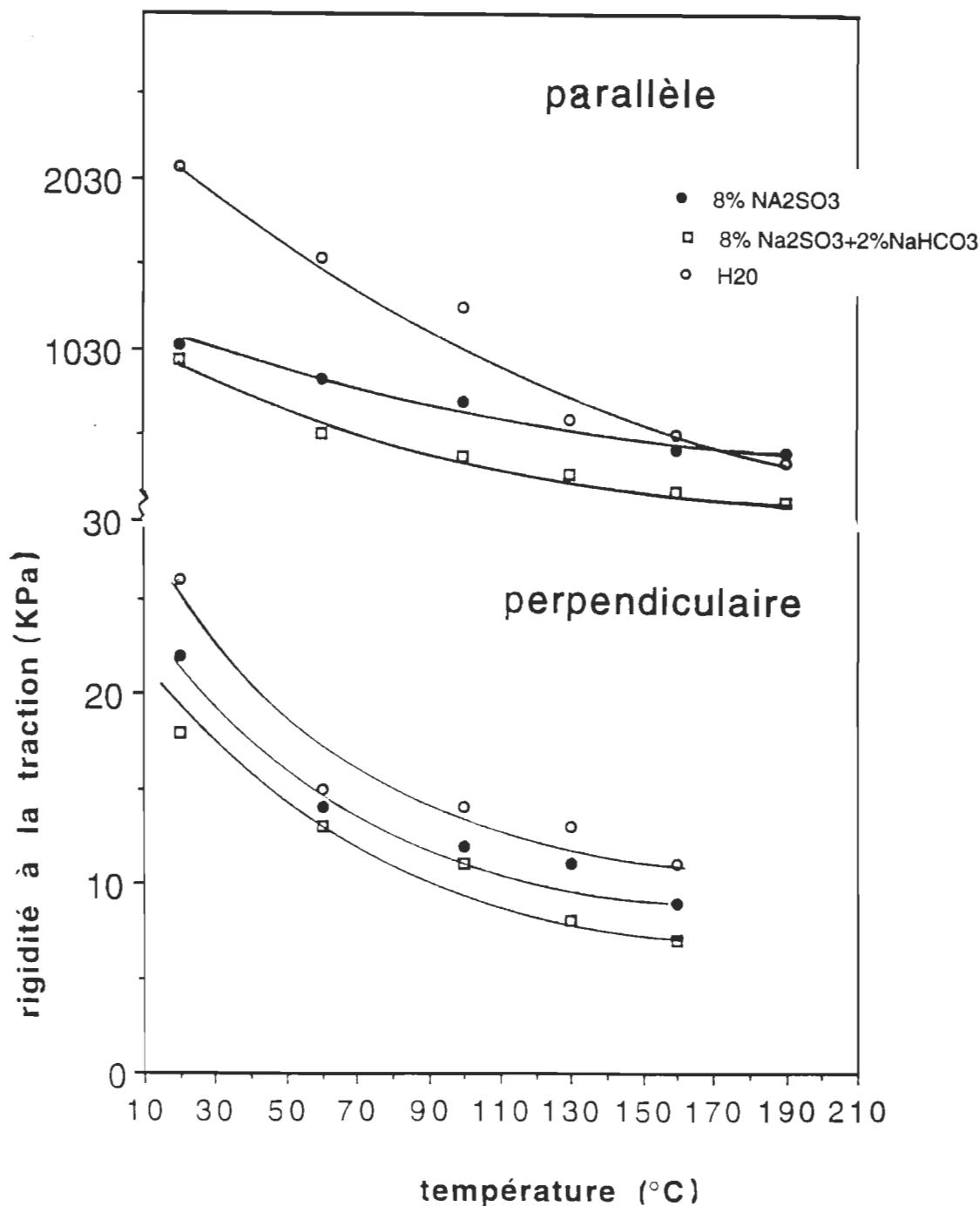


FIGURE 5.7 Rigidité à la traction du bois imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 190 °C

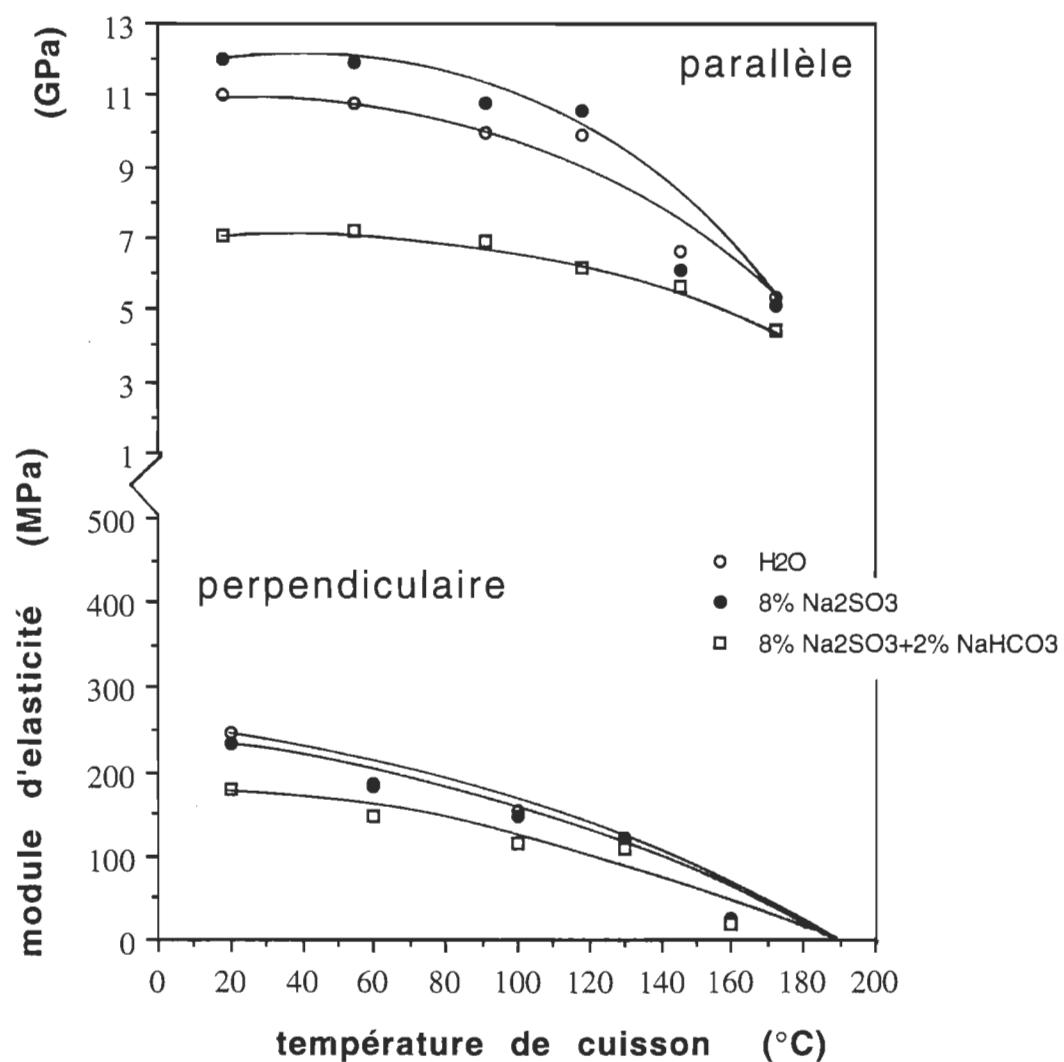


FIGURE 5.8 Module d'élasticité à la traction du bois imprégné par trois sortes de lessives et chauffé pendant 10 minutes à une température se situant entre 20 et 190 °C

prononcée lorsqu'il s'agit d'une décompression brusque. Ci-après, les relations mathématiques sont calculées individuellement pour chaque système d'imprégnation, car toutes les données prises ensemble ont procuré des coefficients de détermination inférieurs à 15% (tableau 5.5).

En appliquant la décompression soudaine, on utilise l'énergie qui est déjà présente dans le réacteur. C'est-à-dire que le choix de cette décompression à la fin de la cuisson est favorable en vue d'économiser l'énergie pour la cuisson et donc, par la suite, l'énergie pour la défibration. C'est pourquoi les changements de la rigidité et du module d'élasticité du bois, causés par les traitements thermiques et mécaniques, peuvent être recommandés par la présente recherche pour améliorer et faciliter le défibration.

TABLEAU 5.4 Coefficients des équations mathématiques linéaires et quadratiques

BOIS	coupe parallèle				coupe perpendiculaire			
	a	b	c	R	a	b	c	R
MODULE D'ÉLASTICITÉ (GPa; MPa) H₂O	13,8	-0,04	-0,06	0,95	282	-1,4	-0,06	0,93
8%Na ₂ SO ₃	11,5	-0,04	-0,06	0,93	269	-1,4	-0,05	0,97
8%+2%NaHCO ₃	8,1	-0,02	-0,02	0,99	210	-1,1	-0,01	0,89
RIGIDITÉ (KPa) H₂O	2195	-0,09	-0,14	0,98	25,9	-0,13	-0,02	0,98
8%Na ₂ SO ₃	1118	-0,05	-0,05	0,91	21,8	-0,21	-0,03	0,96
8%+2%NaHCO ₃	932	-0,04	-0,07	0,96	18,3	-0,26	-0,01	0,92

où x = la température de cuisson

y = les propriétés mécaniques à la traction

R = le coefficient de détermination

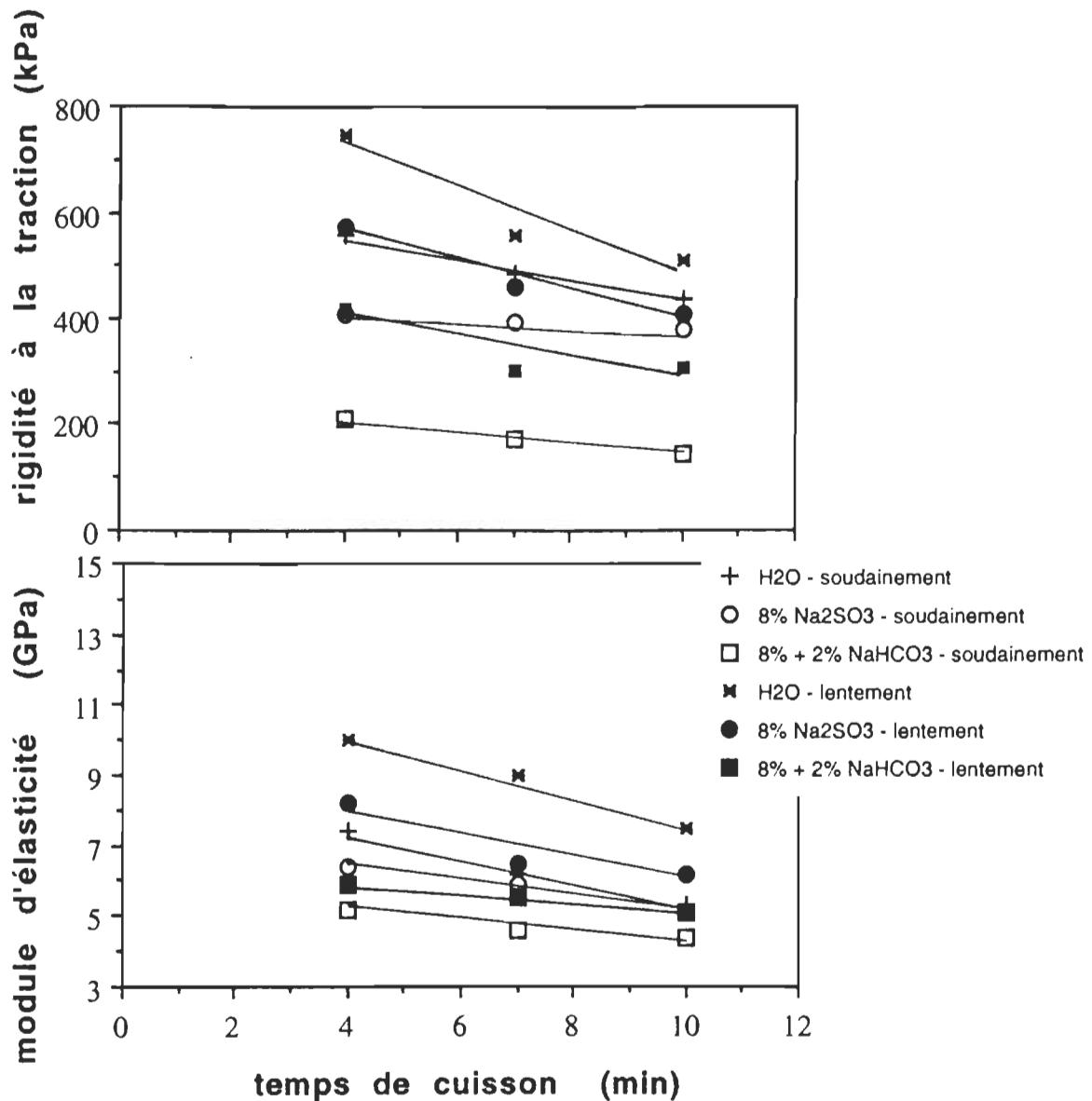


FIGURE 5.9 Module d'élasticité et rigidité à la traction du bois coupé parallèlement et imprégné par trois sortes de lessives et chauffé à 190 °C pendant 4, 7 et 10 minutes

TABLEAU 5.5 Coefficients des équations mathématiques linéaires

FIN DE LA CUISSON	décompression soudaine			décompression lente		
	y = a + bx	a	b	R	a	b
MODULE D'ÉLASTICITÉ (GPa) H ₂ O	8,8	- 0,35	0,99	11,8	- 0,41	0,98
8% Na ₂ SO ₃	7,3	- 0,21	0,98	9,3	- 0,33	0,86
8%+2% NaHCO ₃	5,7	- 0,13	0,92	6,5	- 0,14	0,98
RIGIDITÉ (kPa) H ₂ O	637	- 20,2	0,99	879	- 39,2	0,91
8% Na ₂ SO ₃	430	- 15,2	0,99	676	- 27,5	0,96
8%+2% NaHCO ₃	252	- 10,8	0,98	462	- 15,8	0,94

où x = la température de cuisson

y = les propriétés mécaniques à la traction

R = le coefficient de détermination

L'indice d'égouttage, de la pâte préparée du bois en forme d'os de chien, par rapport au temps de raffinage, est présenté à la figure 5.10. Celle-ci montre qu'un indice CSF de 500 ml est obtenu plus rapidement pour une décompression soudaine (environ 20 min de moins) que pour une décompression lente. Pour un temps de raffinage de 80 minutes, la différence d'un indice CSF est d'environ 130 ml, entre la pâte obtenue à partir du bois ayant subi une décompression soudaine et la pâte décompressée lentement. Pour le temps de 175 minutes, cette différence est d'environ 50 ml.

Si le bois est imprégné simplement par de l'eau, aucune réaction chimique majeure ne peut se produire dans le bois. En effet, car l'eau participe aux liaisons hydrogène dans le bois, elle a

plutôt la fonction d'un plastificateur. Elle pénètre entre les hémicelluloses et la cellulose dans le bois, elle les écarte et le bois perd de sa rigidité et de sa résistance mécanique. Cependant, cette diminution est inférieure d'environ 20% à celle occasionnée par le sulfite de sodium ou 45% à celle occasionnée par le bicarbonate de sodium (fig. 5.7 - 5.9). La transformation de la lignine hydrophobe en lignine sulfonée-hydrophile favorise aussi la plastification du bois par l'eau.

Les diminutions de la rigidité et du module d'élasticité à la traction sont causées par des hydrolyses par l'acide acétique et les acides formiques en présence d'eau. La sulfonation en conditions alcalines cause un ramollissement du bois. En conséquence, le bois passe de dur à mou à cause du ramollissement de la lignine (16,17). Les hémicelluloses sont aussi touchées pendant la sulfonation de la lignine et on trouve les hydrolyses de leurs groupements estériques et lactoniques (17). Cette hydrolyse entraîne une diminution d'une liaison hydrogène entre la cellulose et les hémicelluloses et la lignine. Pendant la sulfonation, le contenu sulfonique de la lignine dans le bois augmente. Le ramollissement de la lignine est proportionnel à la température. Si le bois est bien ramolli, la rigidité et le module d'élasticité diminuent plus profondément pour la coupe perpendiculaire (fig. 5.7 et 5.8). C'est la structure de la lamelle moyenne qui est responsable de ces diminutions. Les baisses de la rigidité et du module d'élasticité sont moins grandes dans la coupe parallèle où la force des fibres cellulosiques participe majoritairement dans la résistance mécanique du bois (fig. 5.7 et 5.8).

La rigidité et le module d'élasticité du bois ont diminué de façon plus accentuée, quand un agent de gonflement de 2% de bicarbonate de sodium a été utilisé avec 8% de sulfite de sodium.

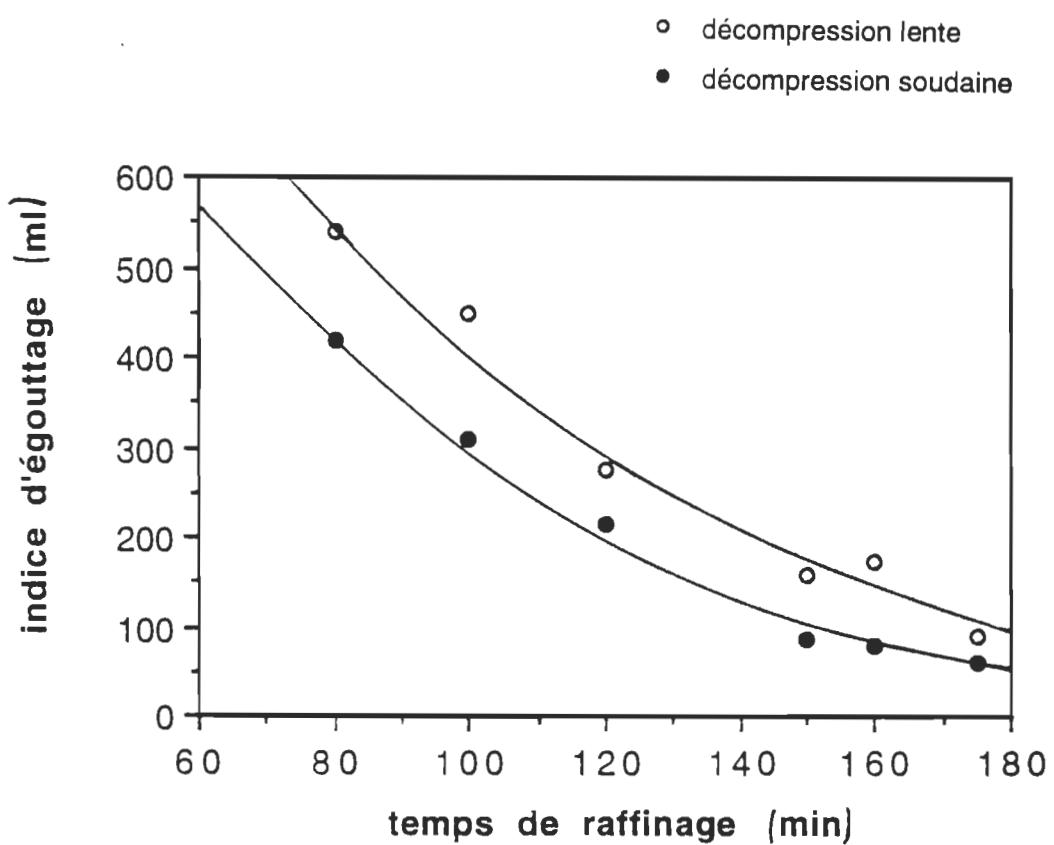


FIGURE 5.10 Indice d'égouttage par rapport au temps de raffinage pour du bois imprégné par 8% de Na_2SO_3 et chauffé pendant 10 minutes à 190 °C

Cela s'explique par le fait que pendant que la sulfonation de la lignine se produit dans la lamelle moyenne, le bicarbonate de sodium pénètre vers les trachéides et leurs parois. C'est alors que le NaHCO_3 pénètre jusque là et que des réactions chimiques avec la lignine et les hémicelluloses peuvent partiellement commencer. Le procédé de gonflement se produit et le nombre des liaisons hydrogène diminue. Le processus du gonflement peut être validé par la mesure d'indice de rétention de l'eau de gonflement (WRV). Ce facteur est montré en fonction de la température de cuisson à la figure 5.11. Il est possible de voir que la WRV augmente à mesure que la température s'intensifie. On a trouvé une augmentation de l'indice de rétention de l'eau d'environ 10% pour le traitement chimique fait par de l'eau, de 22% pour celui au sulfite de sodium et d'environ 24% pour celui au sulfite de sodium associé au bicarbonate de sodium quand la température augmentait de 20 à 190 °C (fig. 5.11).

Il faut noter que la solution de 2% de NaHCO_3 joue un rôle tampon et contrôle la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses occasionnée par les réactions de l'hydrolyse acide. Les valeurs du pH pour les trois sortes de lessives sont montrées au tableau 5.6. Ces valeurs contribuent aux traitements chimiques en milieu plus faiblement alcalin (l'eau étant exclue). Le pH final est plus bas autour de 1,5 unité. Pour le bois imprégné par de l'eau, la diminution de pH de 7 à 4,7 détermine ainsi des conditions acides de traitement chimique. Cette acidité est causée par une hydrolyse des composantes du bois et par la libération d'acides acétique et formique.

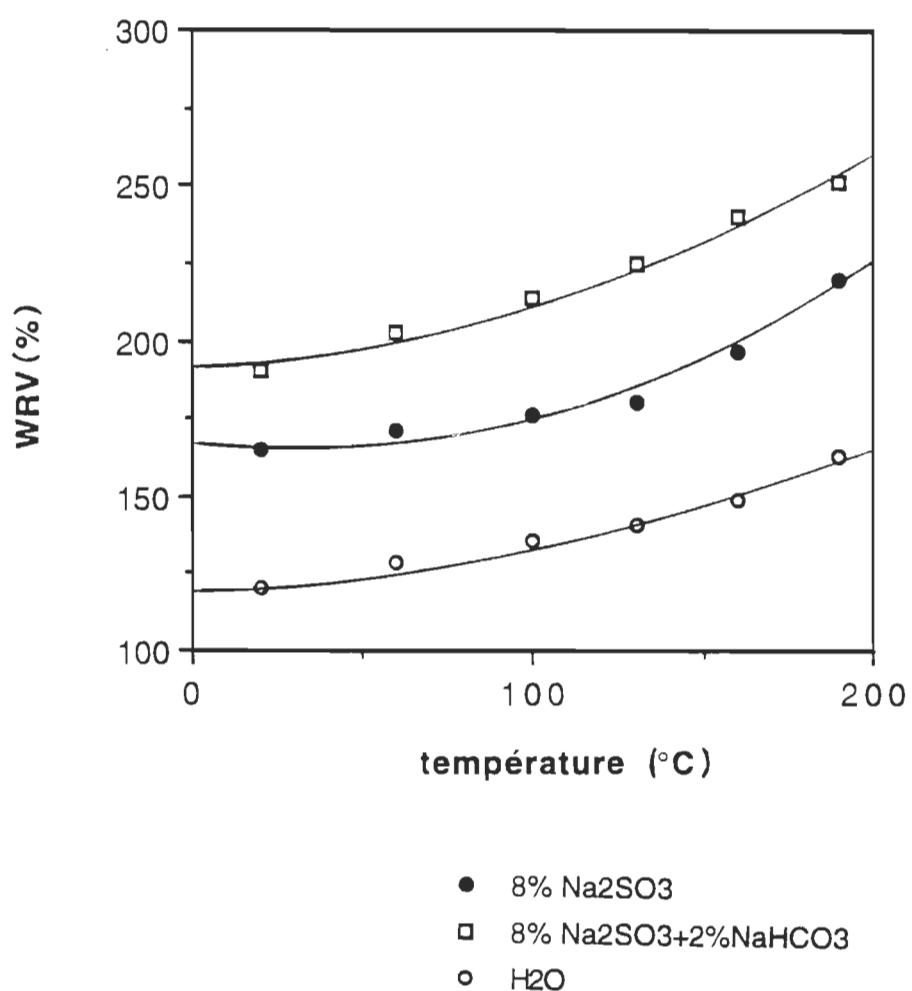


FIGURE 5.11 Rétention de l'eau de gonflement (WRV) du bois en fonction de la température de cuisson

TABLEAU 5.6 Valeurs initiales et finales du pH des systèmes d'imprégnation utilisés

solution d'imprégnation	pH initial (20 °C)	pH final (190 °C)
8% Na ₂ SO ₃	9,2	7,8
8%Na ₂ SO ₃ +2%NaHCO ₃	9,6	8,0
H ₂ O	7,0	4,7

5.4. SPECTROSCOPIE FTIR ET RAMAN

Ces tests ont été effectués sur un échantillon d'une pâte en forme de feuille. Les températures de 150 °C pendant 30 min (les conditions caractéristiques pour PCM) et 190 °C pendant 4 min (les conditions caractéristiques pour la pâte d'explosion) ont été choisies pour montrer les différences de changements chimico-structuraux dans les fibres du bois en fonction de la température. Ainsi, la figure 5.12 montre une augmentation de la cellulose I native ordonnée d'environ 36% avec 8% de sulfite de sodium et/ou 1% de bicarbonate de sodium et de 45% avec 8% de sulfite de sodium jumelé à 2% de bicarbonate de sodium. La figure 5.13 montre la diminution d'environ 2 - 5% de la cellulose II désordonnée pour la température de 190 °C pour les diverses solutions d'imprégnation. On peut remarquer que le volume de la cellulose II du type mercerisé et que la quantité des hémicelluloses sont plus élevés à 150 °C qu'à 190 °C. Ce fait prouve que l'augmentation de la température conduit à une recristallisation des hémicelluloses et de la cellulose désordonnée vers la cellulose cristalline ordonnée.

L'augmentation du volume de la cellulose I ordonnée peut être causée par les réarrangements des régions amorphes qui se produisent suite à l'effet de la température qui est supérieure à celle de la transition vitreuse de la lignine. En même temps, la masse du bois diminue par sa dégradation et sa dissolution. La présence d'une quantité plus importante de cellulose I ordonnée peut contribuer à donner de bonnes propriétés mécaniques pour les feuilles préparées à partir des copeaux traités à cette haute température.

La figure 5.14 confirme que la haute température et les traitements chimiques ont provoqué des changements dans la structure chimique de la lignine. Cette mesure a été effectuée par la spectroscopie FTIR pour la longueur d'onde de 1600 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des cycles aromatiques présents dans la lignine (68). Les résultats obtenus confirment que la structure chimique a été affectée par la chaleur et par les réactions chimiques provoquées par les solutions d'imprégnation. La solution de 8% de Na_2SO_3 a causé la sulfonation de la lignine et son volume dans le bois a diminué de 0,153 à 0,145%. La présence de l'agent de gonflement (2% de NaHCO_3) a baissé encore davantage le volume des cycles aromatiques de la lignine de 0,145 à 0,130%. On peut remarquer les différences entre la concentration de 1 et 2% de NaHCO_3 . Ces changements chimiques ont été accélérés par la haute température ($190\text{ }^{\circ}\text{C}$) même si la durée de son application était plus faible. Les traitements chimiques et/ou thermiques ont provoqué une amélioration de la sulfonation, du gonflement et le ramollissement du bois et par la suite, une diminution de la résistance du bois à la traction.

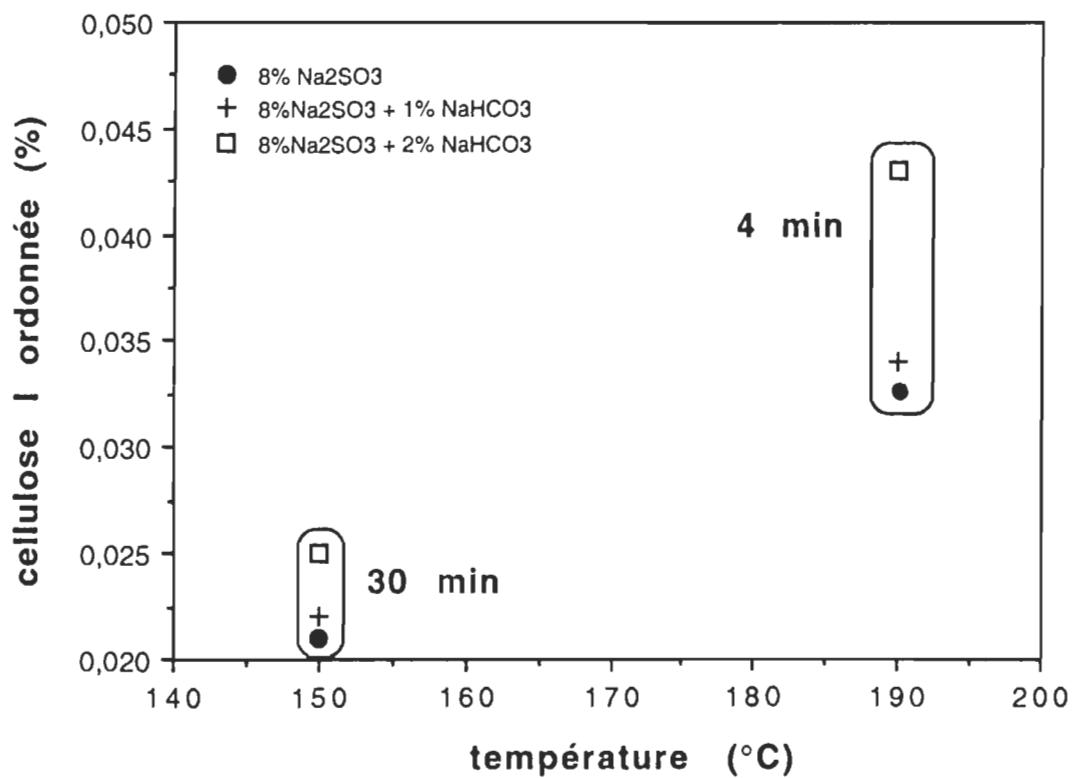


FIGURE 5.12 Changements de la cellulose I ordonnée en fonction de la température et de trois solutions d'imprégnation

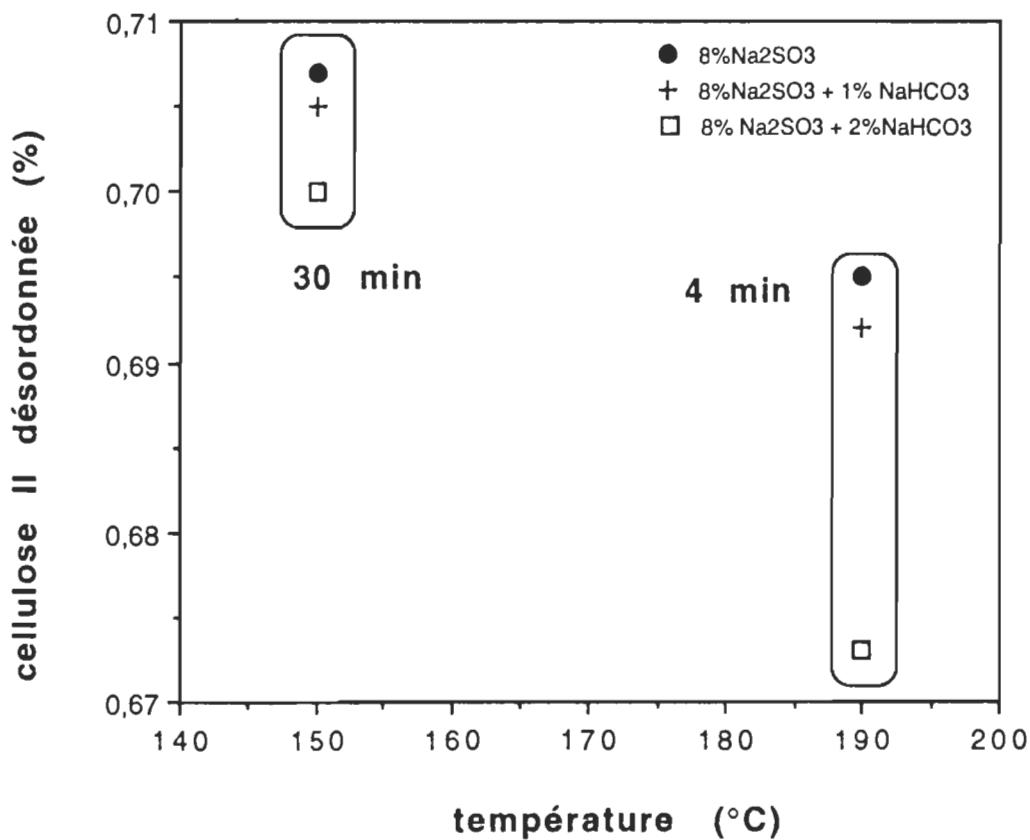


FIGURE 5.13 Changements de la cellulose II désordonnée en fonction de la température et de trois solutions d'imprégnation

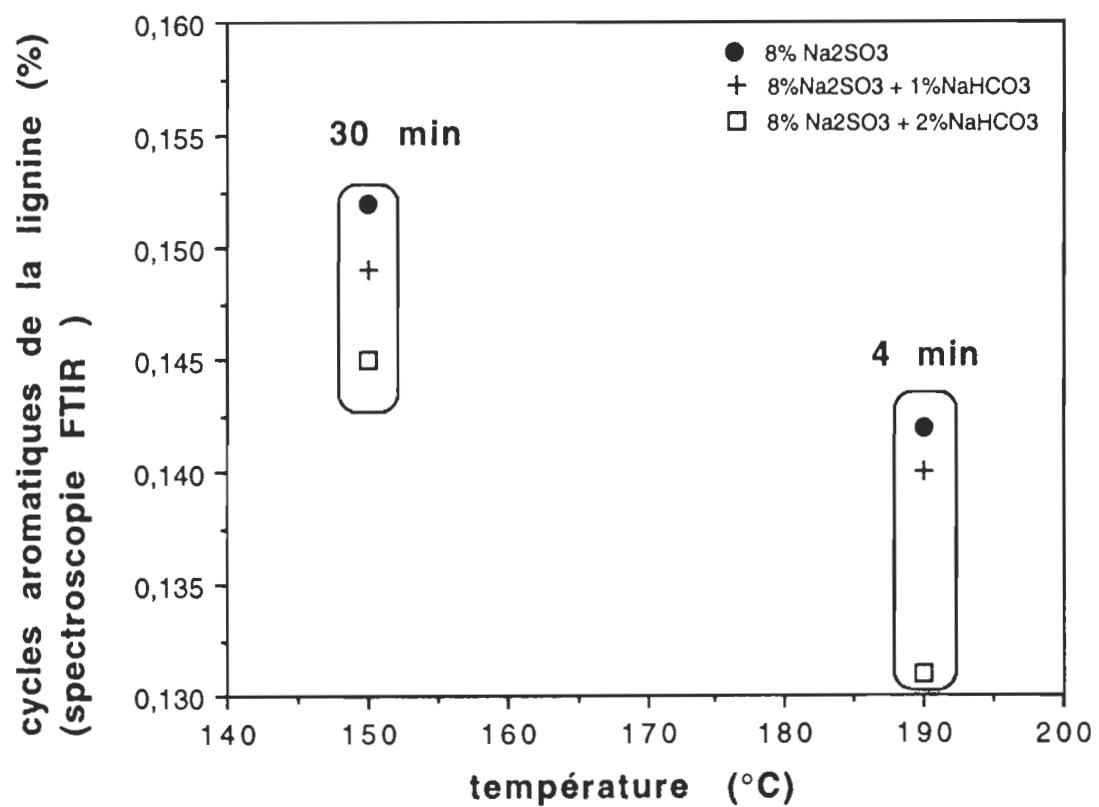


FIGURE 5.14 Changements dans la structure chimique de la lignine en fonction de la température et de trois solutions d'imprégnation

5.5. ETUDE MICROSCOPIQUE DE LA STRUCTURE

La figure 5.15 montre l'image du bois chauffé à 130 °C pendant 10 min et préalablement imprégné par 8% de Na₂SO₃. On peut voir que les rayons sont placés de façon très régulière dans le bois et que les trachéides, autour de ces rayons, sont garnies de ponctuations auréolées ayant une disposition irrégulière. Les parois des cellules de ceux-ci ne relient pas leurs surfaces complètement entre elles et il est possible de voir des perforations dans leurs structures. Ces perforations peuvent présenter des endroits faibles où la rupture peut se produire en premier. La figure 5.16 montre la même surface radiale mais avec un agrandissement plus grand. On peut remarquer différents rayons radicaux, ponctuations auréolées et inclinaisons des rétrécissements verticaux dans la paroi de la trachéide. Une rupture pure à été trouvée dans ce plan radial où les rayons représentent une zone de faiblesse.

À la figure 5.17 on voit que les fibres sont déchirées sur leur longueur et que les morceaux des fibrilles sont restés collés sur les surfaces de ces dernières. Cette figure montre la même surface radiale de la rupture que la figure 5.16 mais à 190 °C. La figure 5.18 présente une fracture à travers les fibres, c'est-à-dire dans la direction transversale du bois à 190 °C. On peut observer des ouvertures dans la lamelle moyenne qui peuvent être produits par le traitement mécanique de la décompression soudaine à l'aide de la sulfonation de la lignine.

La surface de rupture de l'épinette imprégnée par 8% de Na₂SO₃ + 2% de NaHCO₃ et chauffée à 190 °C est présentée à la figure 5.19. Les ouvertures dans cette surface sont visibles en direction parallèle et perpendiculaire au fil du bois, et on peut voir que le reste des trachéides ont subi une torsion causée par la force à la traction appliquée pendant le test (photo du haut de la fig. 5.19).

La figure 5.20 confirme l'hypothèse selon laquelle la résistance des ponctuations à la fracture est très élevée (166). On voit que l'environnement des ponctuations est partiellement déchiré et affaibli, mais seules les ponctuations résistent à la fracture à la haute température (190 °C). Ce fait est visible aussi à la figure 5.19. On peut supposer l'influence mécanique de la décompression soudaine (12 atmosphères) sur l'origine de l'ouverture de la paroi.

Un échantillon d'épinette n'ayant été soumis à aucun traitement chimique a été préparé pour fin de comparaison. Il a été traité thermiquement à la température de 190 °C pendant 4 min et mécaniquement par une décompression soudaine. On peut observer une perte des changements structuraux, ordinairement visibles au microscope (figure 5.21). De plus, les ponctuations, avec ou sans membranes, sont intactes.

Les résultats du procédé de gonflement sont montrés à la figure 5.22 pour le bois chauffé à 190 °C pendant 7 min. On voit l'éclatement et le gonflement de la paroi d'une fibre qui ont été probablement causés par la décompression soudaine et par le traitement chimique (2% de NaHCO₃). La paroi est déchirée, ce qui peut indiquer un haut niveau de la contrainte à la traction dans la zone de la fracture. Bref, il a été constaté que la décompression soudaine à haute température peut être l'une des causes de l'affaiblissement des liaisons entre les rayons et les tracheides. On suppose une influence majeure dès que ce traitement mécanique est jumelé avec le traitement chimique est accéléré davantage par la haute température.

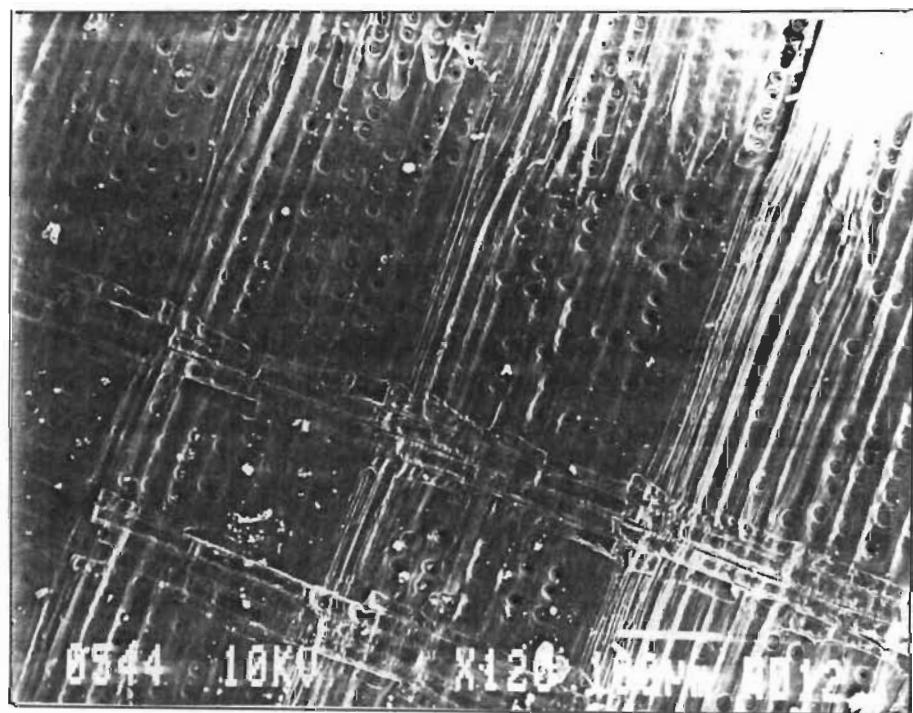


FIGURE 5.15 Surface de fracture du bois préalablement imprégné par 8% de Na_2SO_3 et chauffé à 130 °C pendant 10 min

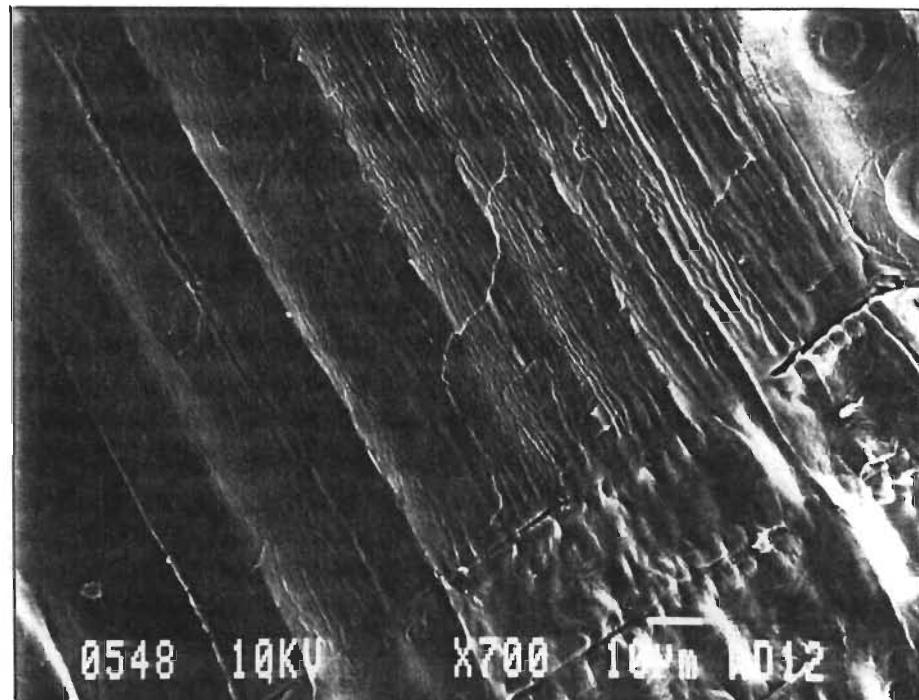


FIGURE 5.16 Rayons radiaux, ponctuations aureolées et rétrécissements verticaux dans la paroi des trachéides

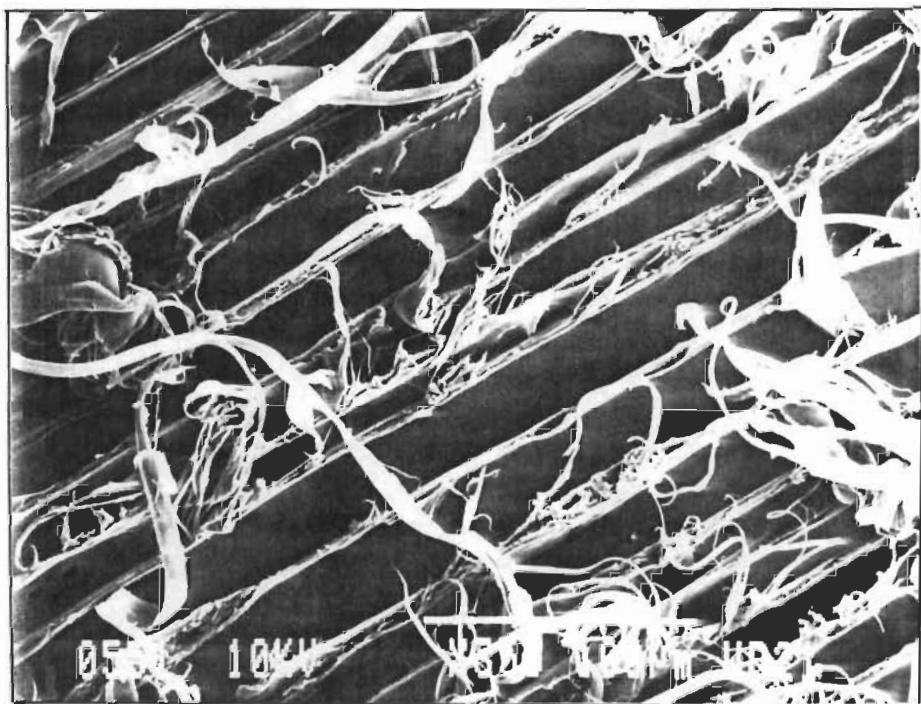


FIGURE 5.17 Surface de rupture à la traction du bois imprégné par 8% de Na_2SO_3 et chauffé pendant 4 min à 190°C

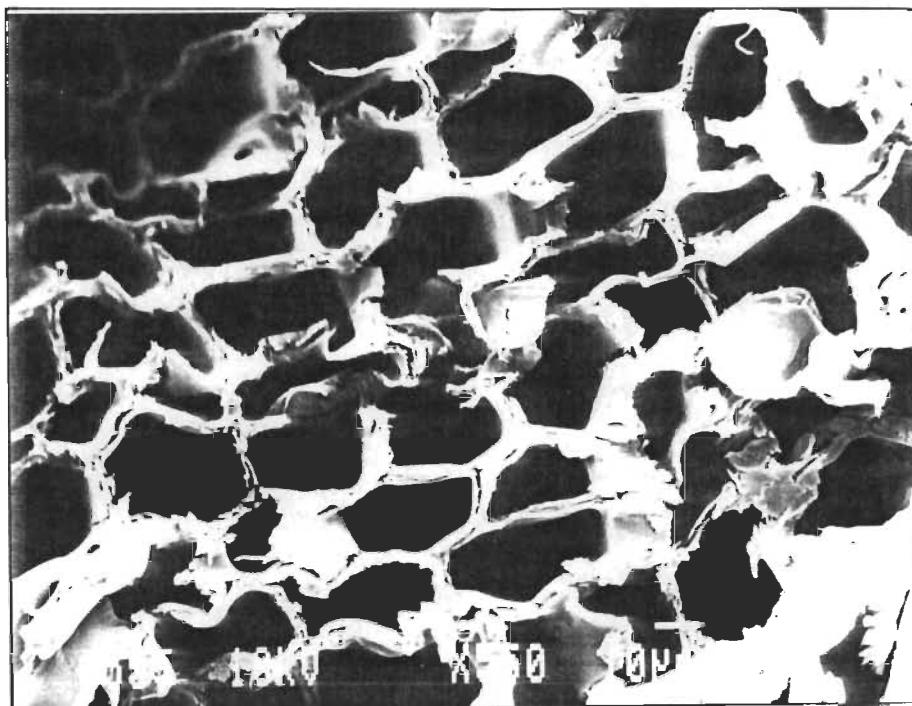


FIGURE 5.18 Fracture transversale produite par la rupture à la traction du bois imprégné par 8% de Na_2SO_3 et chauffé pendant 4 min à 190°C

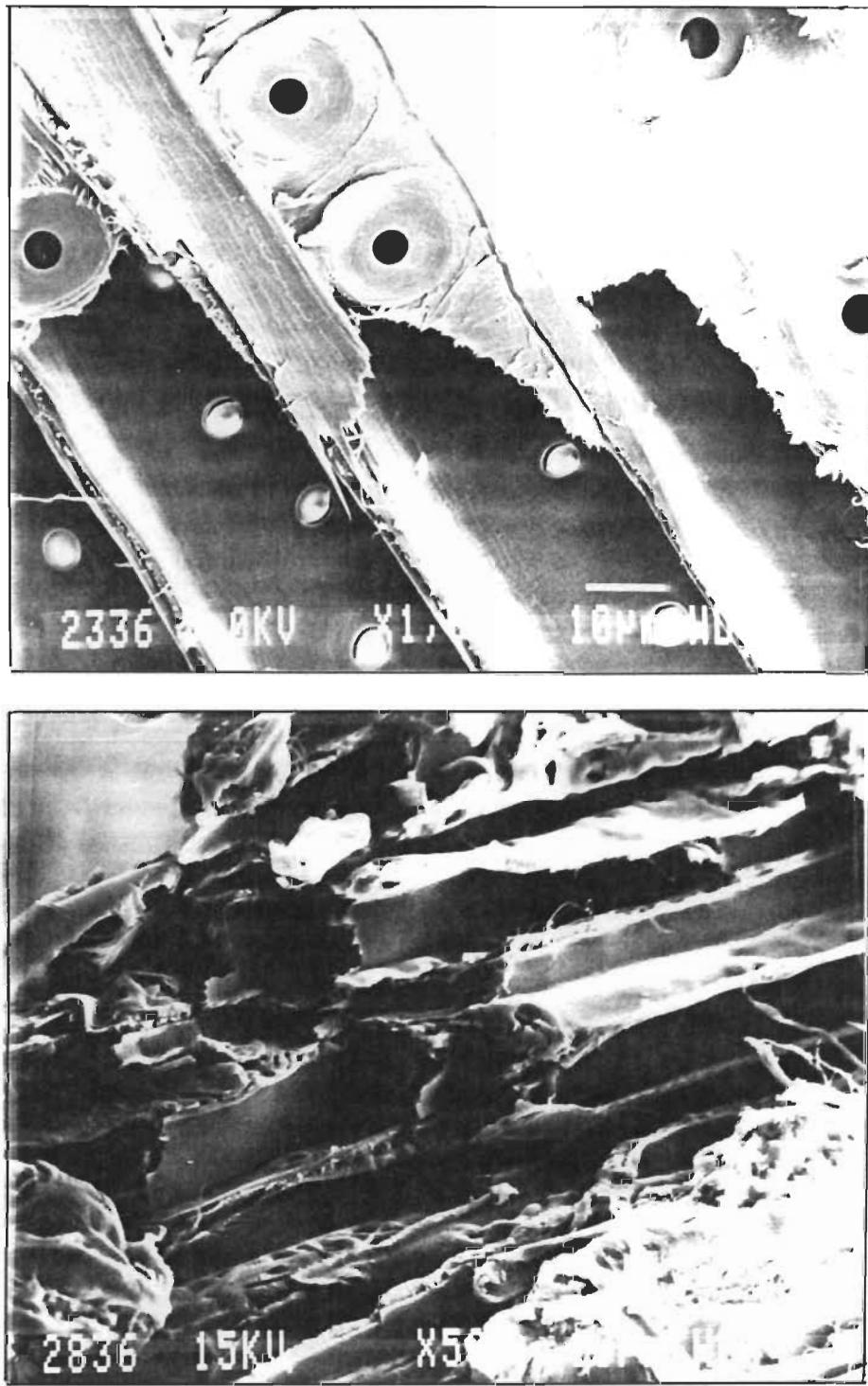


FIGURE 5.19 Surfaces de rupture du bois imprégné par 8% de Na_2SO_3 + 2% de NaHCO_3 à 190 °C

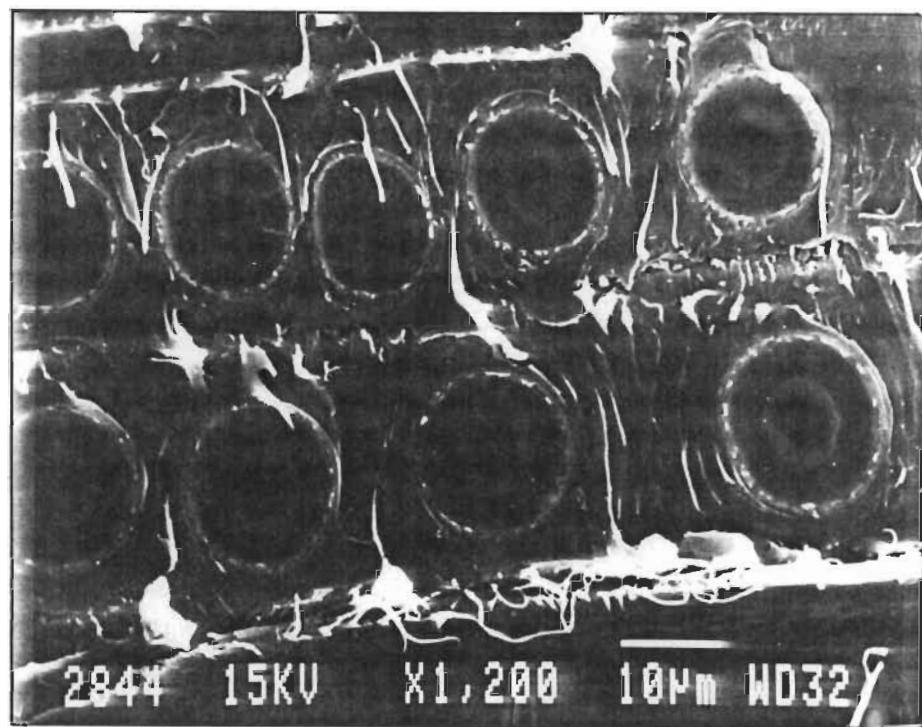


FIGURE 5.20 Fracture dans la zone des ponctuations du bois traité à 190 °C par 8% de Na_2SO_3 + 2% de NaHCO_3

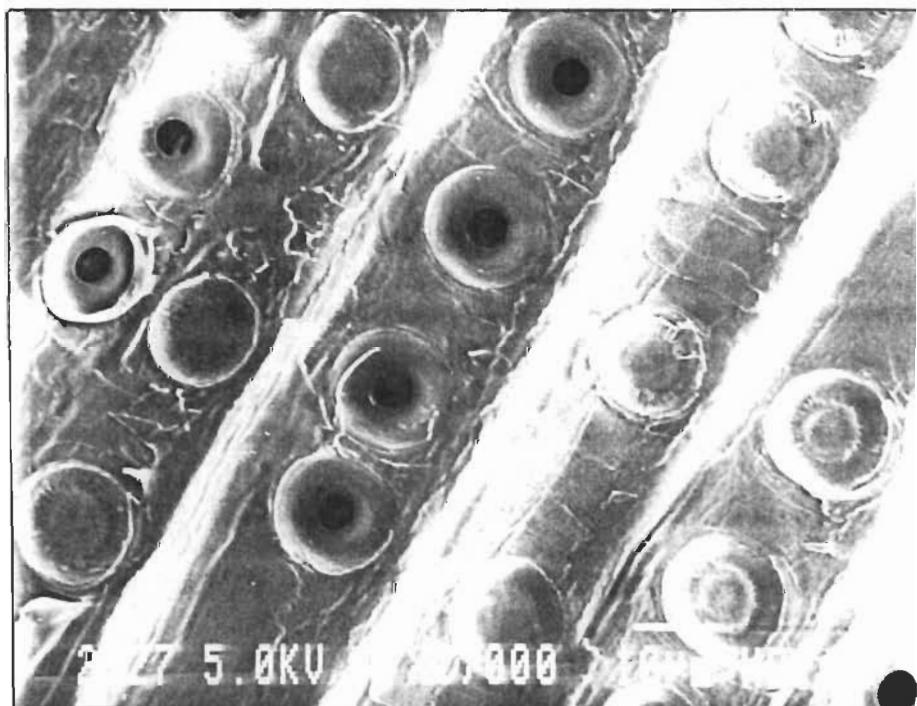


FIGURE 5.21 Bois sans traitement chimique, traité thermiquement à 190°C pendant 4 min et mécaniquement par la décompression soudaine

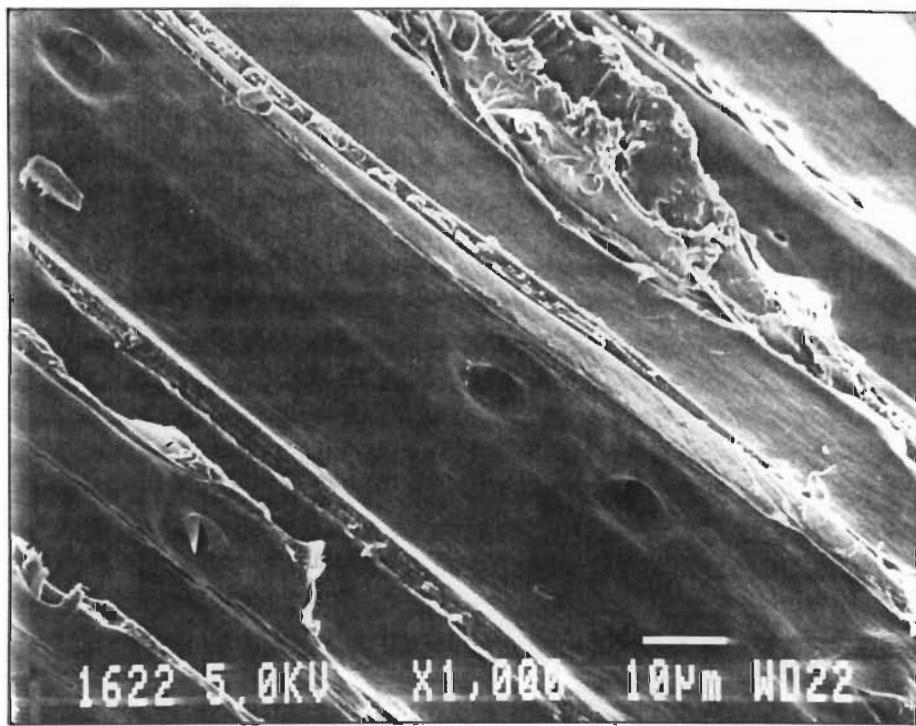


FIGURE 5.22 Gonflement de la paroi d'une fibre causé par le traitement chimique (2% de NaHCO_3) à 190 °C appliqué pendant 7 min

CHAPITRE VI

PROPRIETES DES PATES

6.1 CONDITIONS OPTIMALES DU TRAITEMENT MECANIQUE PAR LA PRESSE DAKE

On a suivi l'influence de la pression (de 0 à 5 MPa) appliquée sur les copeaux pendant 10 min sur la diminution de l'indice d'égouttage pour un temps de raffinage constant de 40 minutes. La figure 6.1 montre une diminution de 230 ml de l'indice d'égouttage avec une augmentation de la compression de 0 à 4 MPa. Ces conditions assurent une diminution de l'indice d'égouttage de 35%, ce qui est optimal pour le but de ce travail.

L'humidité initiale des copeaux avant la compression a été de 50,3% et elle a été mesurée après un séchage à une température de 103°C pendant 24 heures. La diminution de l'humidité à cause de la compression est illustrée à la figure 6.2. En condition de compression optimale (4MPa pendant 10 min), la perte d'eau a été de 10%.

On a trouvé une augmentation de la capacité d'absorption de la solution d'imprégnation par les copeaux après la compression. Cette augmentation est différente pour les divers types de liquides de l'imprégnation. Les résultats sont présentés au tableau 6.1.

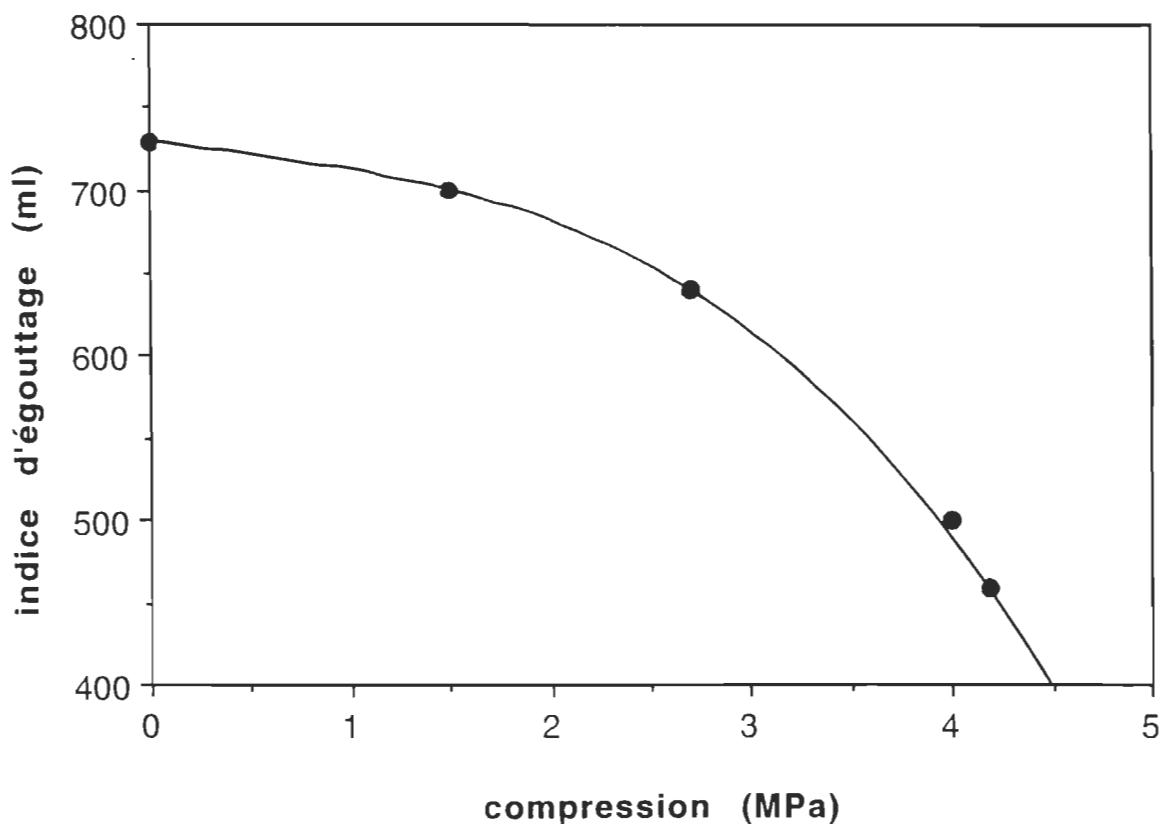


FIGURE 6.1 Influence de la compression dans la presse sur l'indice d'égouttage pour un temps de raffinage de 40 minutes

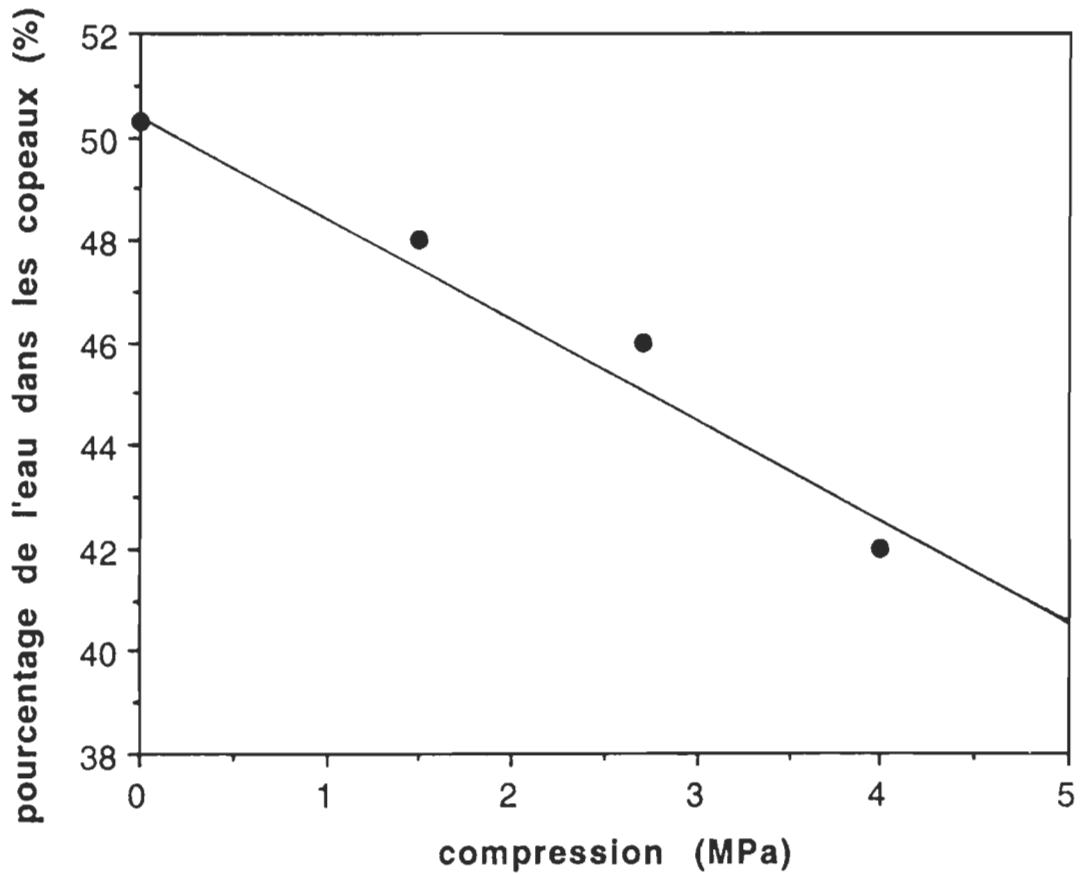


FIGURE 6.2 Humidité des copeaux en fonction de la compression dans la presse pendant 10 min

TABLEAU 6.1 Absorption de la solution d'imprégnation par les copeaux après la compression à 4 MPa pendant 10 min

solution d'imprégnation	absorption de la solution d'imprégnation (%)
H ₂ O	+ 16
8% Na ₂ SO ₃	+ 19
8% Na ₂ SO ₃ + 2% NaHCO ₃	+ 19

6.2 ENERGIE SPECIFIQUE DE RAFFINAGE

L'établissement des conditions optimales de la compression a prédit une diminution de la consommation d'énergie de raffinage causée par ce traitement mécanique (fig. 6.1). Cette hypothèse a été confirmée et les résultats pour les trois solutions d'imprégnation et pour la décompression soudaine sans impact à la fin de la cuisson sont montrés à la figure 6.3. Ces dernières ont été comparées au traitement mécanique fait par le moulin. La compression dans la presse a diminué la consommation d'énergie de raffinage plus que le traitement mécanique du moulin n'a pu le faire. Cette baisse a été constatée pour les copeaux comprimés avec ou sans traitement chimique. Les copeaux imprégnés seulement avec de l'eau ont consommé 20% moins d'énergie que les copeaux sans compression, et ceux imprégnés avec 2% de NaHCO₃ + 8% de Na₂SO₃, 25% de moins.

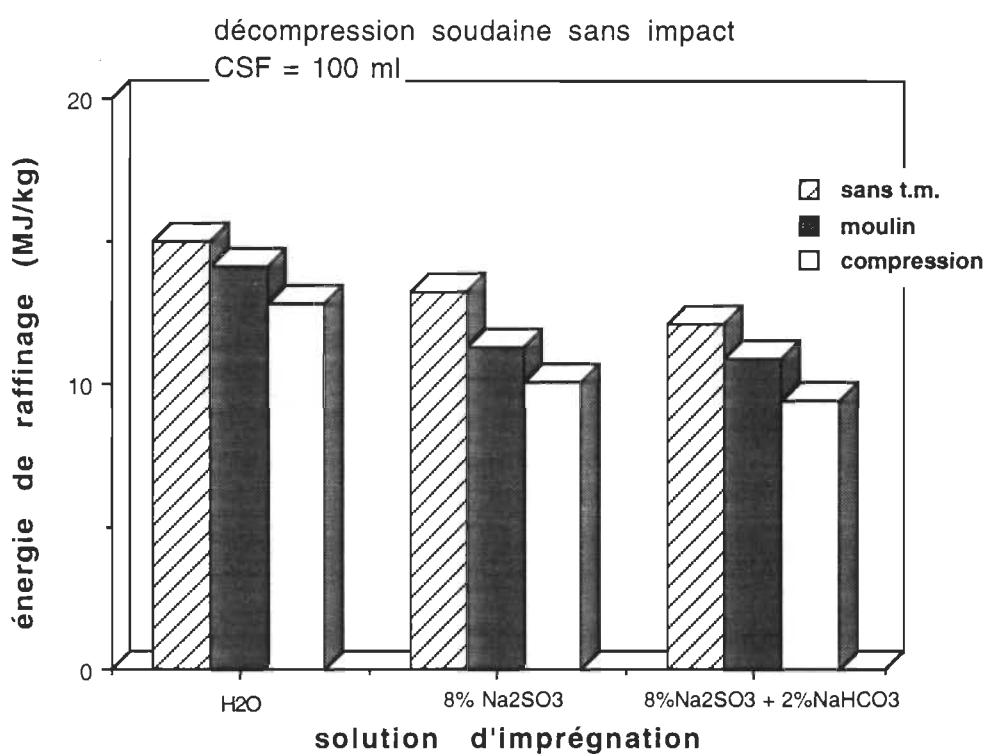


FIGURE 6.3 Énergie spécifique de raffinage pour les différents traitements chimiques

Les figures 6.4 et 6.5 montrent une diminution de la consommation de l'énergie spécifique du raffinage, en appliquant différents traitements mécaniques à la fin de la cuisson. Il s'agit des valeurs obtenues pour un niveau similaire de l'indice d'égouttage qui est de 100 ml (fig. 6.4) ou pour un temps constant de raffinage de 100 min (fig. 6.5). La diminution a été constatée pour les deux solutions d'imprégnation et pour les trois différentes sortes de copeaux. La décompression soudaine, qui se termine par l'impact des copeaux, diminue davantage la consommation d'énergie de raffinage que la décompression lente avec faible impact.

L'énergie spécifique du raffinage a augmenté de 15 à 40% quand la décompression et l'impact des copeaux, contre le réservoir de décharge, ont été les plus faibles. Ce phénomène peut confirmer que l'impact est une phase du traitement mécanique à la fin de la cuisson qui est très importante et qu'elle peut grandement influencer, de manière mécanique, le caractère des copeaux après la cuisson ainsi que leur capacité à se séparer en fibres.

La décompression soudaine, sans impact des copeaux dans le réservoir, a produit des copeaux qui ont eu besoin de plus de temps pour leur raffinage que ceux de la décompression soudaine avec impact. En conséquence, la consommation d'énergie de raffinage de ces premiers a été supérieure de 10%. Par ailleurs, la décompression lente, même accompagnée d'un faible impact, n'a pas influencé de façon suffisante, la libération mécanique des fibres du bloc de bois.

L'utilisation du traitement mécanique avant la cuisson a produit des copeaux partiellement séparés (dans le moulin) et/ou partiellement ramollis et déstructurés par une absorption élevée de la solution d'imprégnation. Ces pré-traitements ont été

positivement jumelés avec les différentes façons par lesquelles la cuisson s'est terminée, ce qui a permis une réduction du temps de raffinage d'environ 15 à 25% et, par ce fait même, de l'énergie spécifique de raffinage (fig. 6.4 et 6.5). En ce sens, la solution d'imprégnation a joué un rôle très important car ces effets, c'est-à-dire la sulfonation de la lignine, le gonflement des parois des fibres et la création des groupements carboxyliques, contribuaient à cette amélioration du raffinage (124).

6.3. INDICES DE DEFIBRAGE

Les résultats de l'indice de rétention de l'eau à l'infini (WRV_L) sont montrés à la figure 6.6. Le calcul de cet indice a été discuté au chapitre 3.7. Les données expérimentales correspondent à l'équation théorique 3.15 pour laquelle le coefficient de corrélation a été de 0.94. Les valeurs les plus faibles de cet indice ont été obtenues pour la pâte traitée chimiquement par 8% de Na_2SO_3 + 2% de $NaHCO_3$ et incluant une décompression soudaine avec impact brusque. C'est-à-dire que cette pâte avait un volume inférieur d'eau immobile dans sa structure interne et que ses capacités d'égouttage étaient supérieures.

La constante de vitesse d'hydratation k a été plus grande pour la pâte décompressée soudainement avec impact. Les résultats sont illustrés à la figure 6.7. Le coefficient de corrélation entre les données expérimentales et l'équation mathématique 3.15 a été de 0.97. Ainsi, la structure hydromoléculaire de cette pâte a été touchée durant le raffinage plus rapidement, ce qui a facilité et amélioré la tâche du procédé de raffinage (fig. 6.8). L'hydratation de la pâte préparée avec la décompression soudaine mais sans impact a été plus lente (fig. 6.7), ce qui explique le retard de certains hydro-changements pendant le raffinage et en conséquence, l'augmentation de la consommation d'énergie spécifique (fig. 6.8).

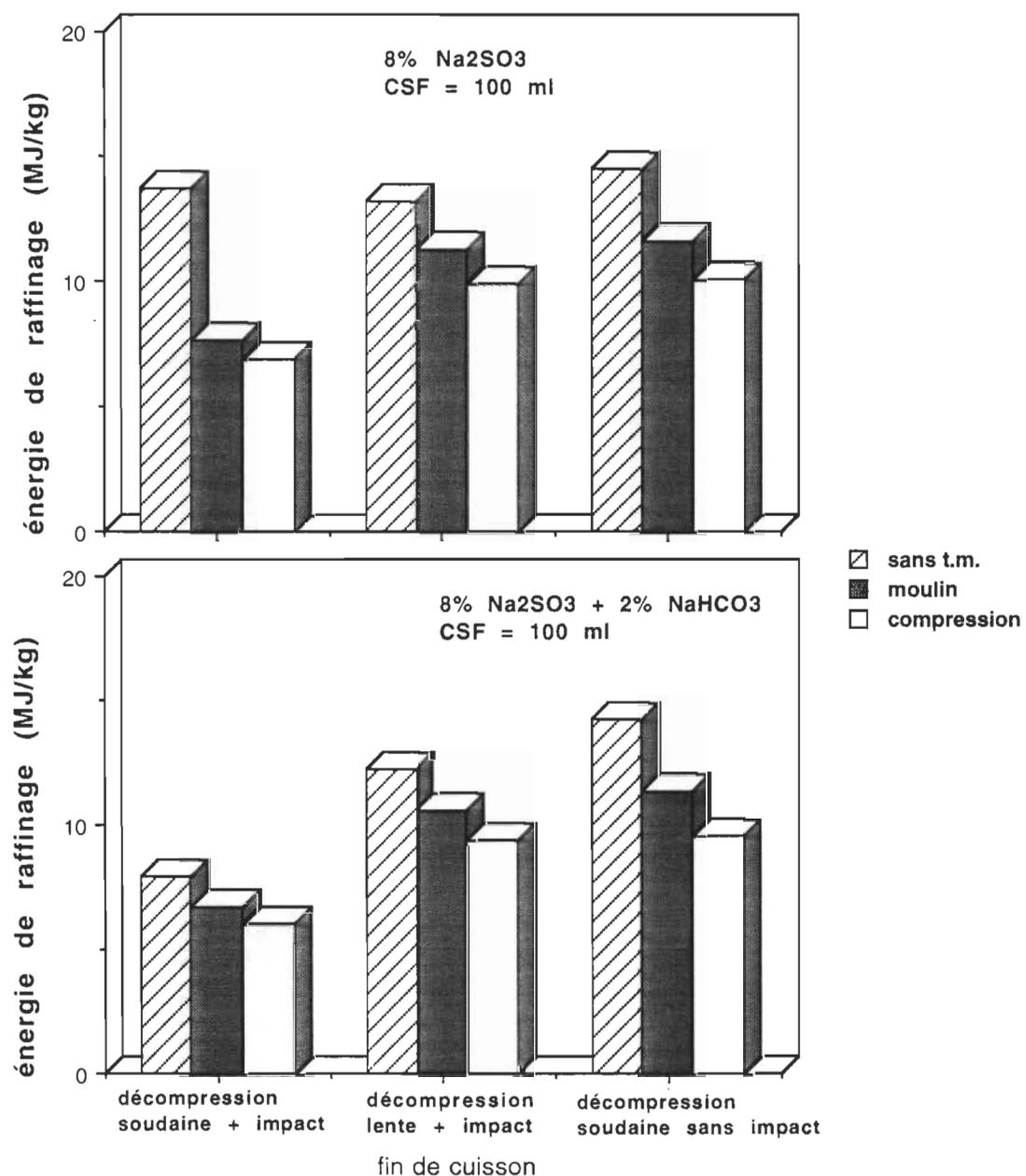


FIGURE 6.4 Énergie spécifique de raffinage en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

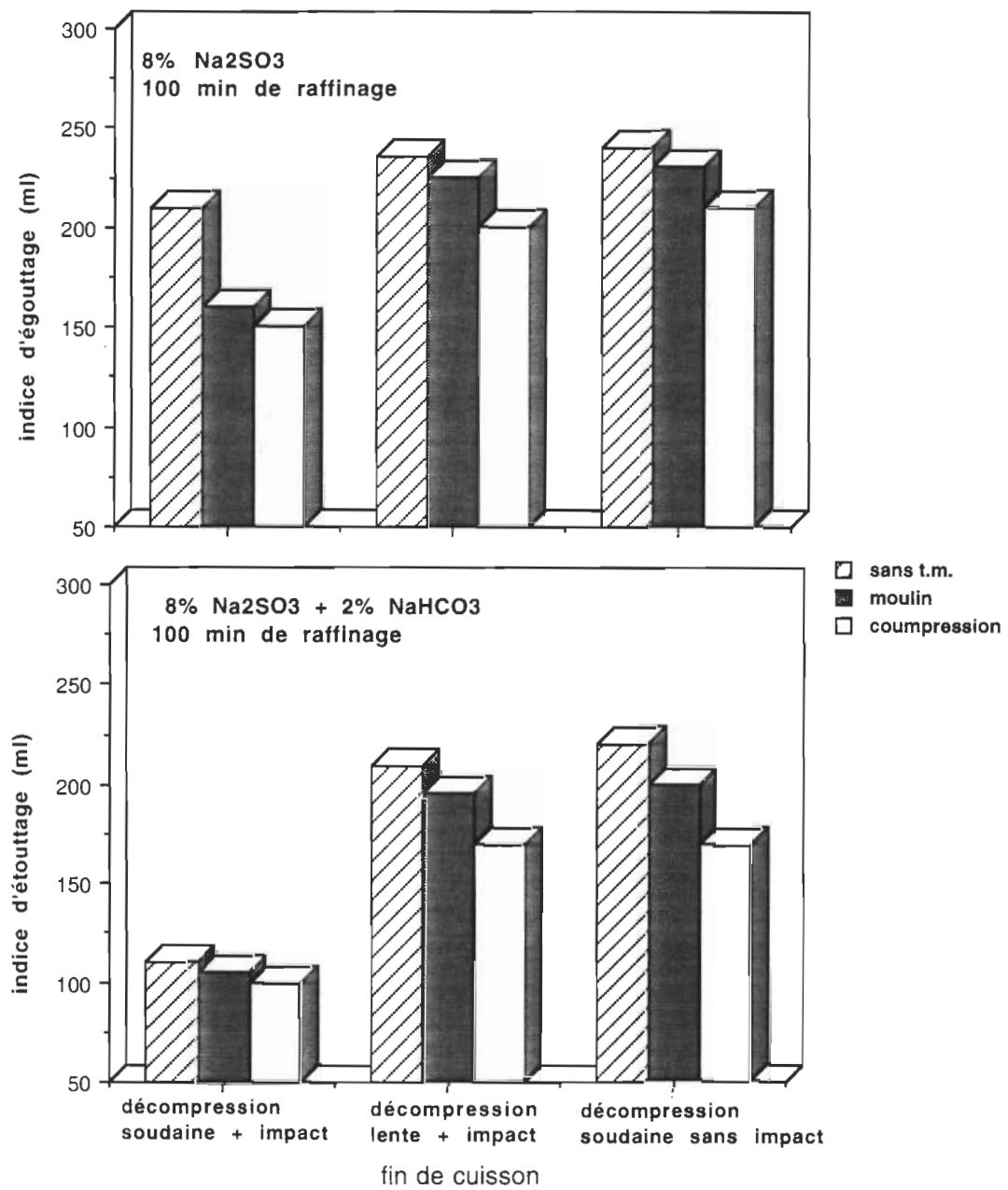


FIGURE 6.5 Indice d'égouttage en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

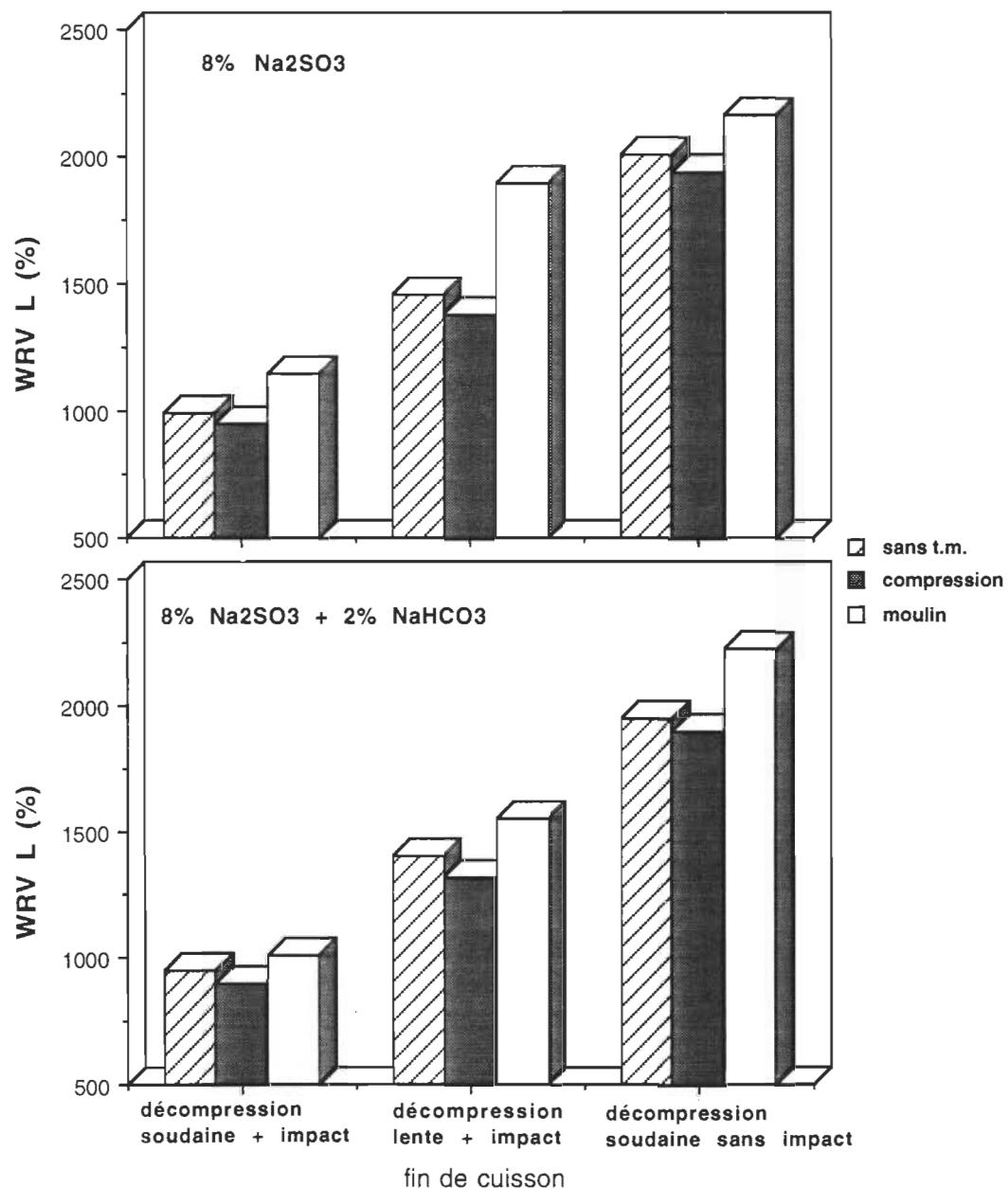


FIGURE 6.6 Indice de rétention d'eau à l'infini en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

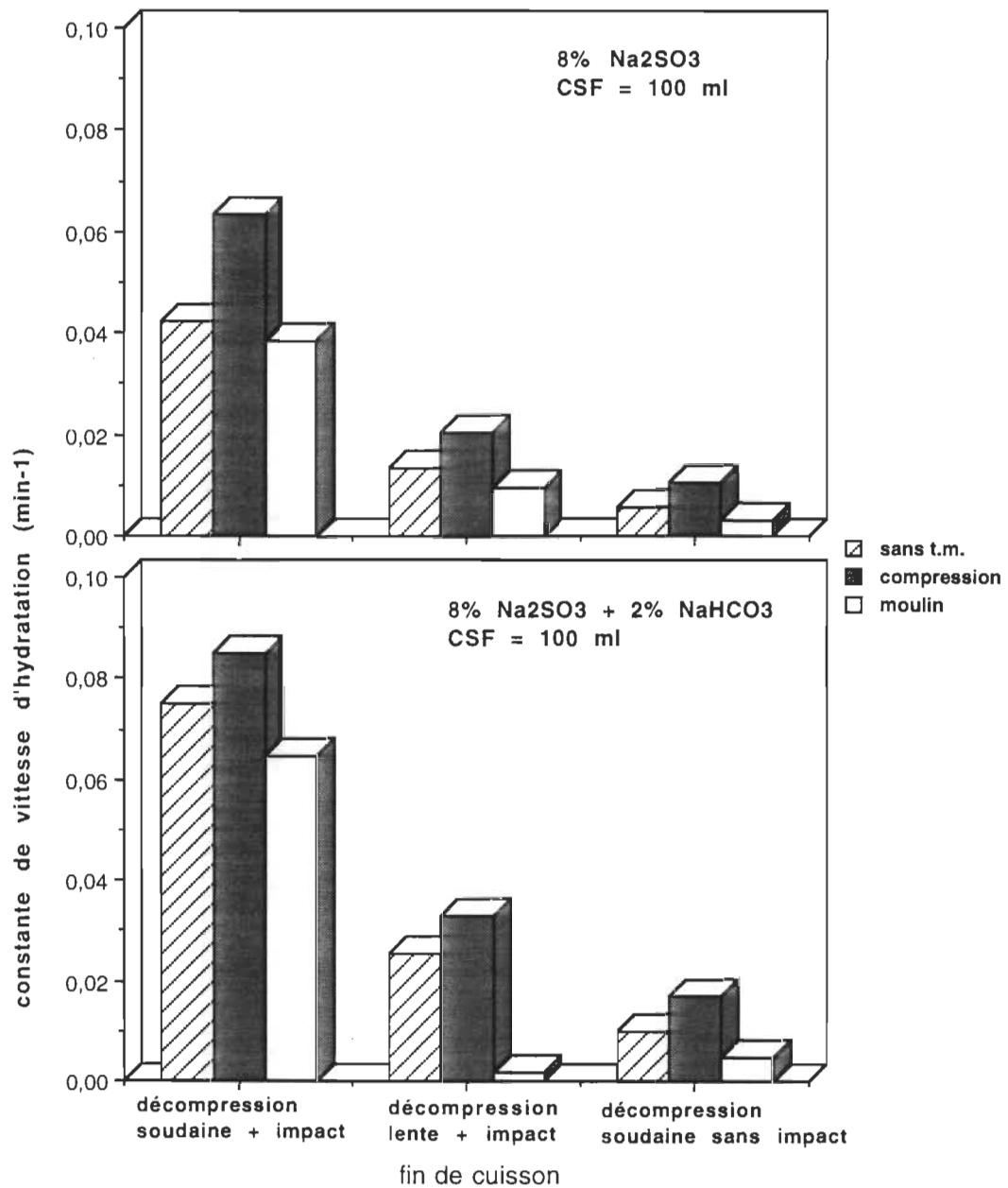


FIGURE 6.7 Constante de vitesse d'hydratation en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

Les résultats de la constante de vitesse d'hydratation k et de l'indice de rétention d'eau à l'infini (WRV_{∞}) des pâtes préparées dans la présente recherche ont été comparés avec les valeurs de la pâte kraft (tableau 6.2) (141). On a trouvé que cette dernière avait des valeurs, pour sa constante de vitesse d'hydratation, plus élevées et un indice de rétention d'eau à l'infini plus bas que pour les pâtes préparées avec cuisson à très haute température. Cela s'explique par le fait que la structure hydromoléculaire de la pâte kraft se change durant le raffinage plus rapidement et que le volume d'eau immobile, qui est lié chimiquement dans cette pâte, est plus petit. La pâte préparée avec la décompression soudaine et l'impact à la fin de la cuisson (à très haute température) avait des valeurs, pour sa constante de vitesse d'hydratation et son indice de rétention d'eau à l'infini, relativement comparables à celles de la pâte kraft. Les différences entre la pâte kraft et les autres pâtes préparées dans cette recherche sont plus grandes.

La constante de vitesse d'hydratation, l'indice de rétention de l'eau limitée et l'énergie spécifique du raffinage ont présenté de très bonnes corrélations avec la fin de cuisson (facteur A) et avec les sortes des copeaux (facteur B). Les résultats sont montrés aux tableaux 6.3 et 6.4. Ces corrélations ont indiqué que les traitements mécaniques, avant la fin ou à la fin de la cuisson, ont influencé significativement le procédé de raffinage. Les figures 6.9 (pour le moulin) et 6.10 (pour la presse) montrent les relations linéaires entre les valeurs calculées de la régression et les données expérimentales pour l'énergie spécifique du raffinage et pour la constante de vitesse d'hydratation. Les figures 6.11 à 6.14 illustrent leurs surfaces de réponse.

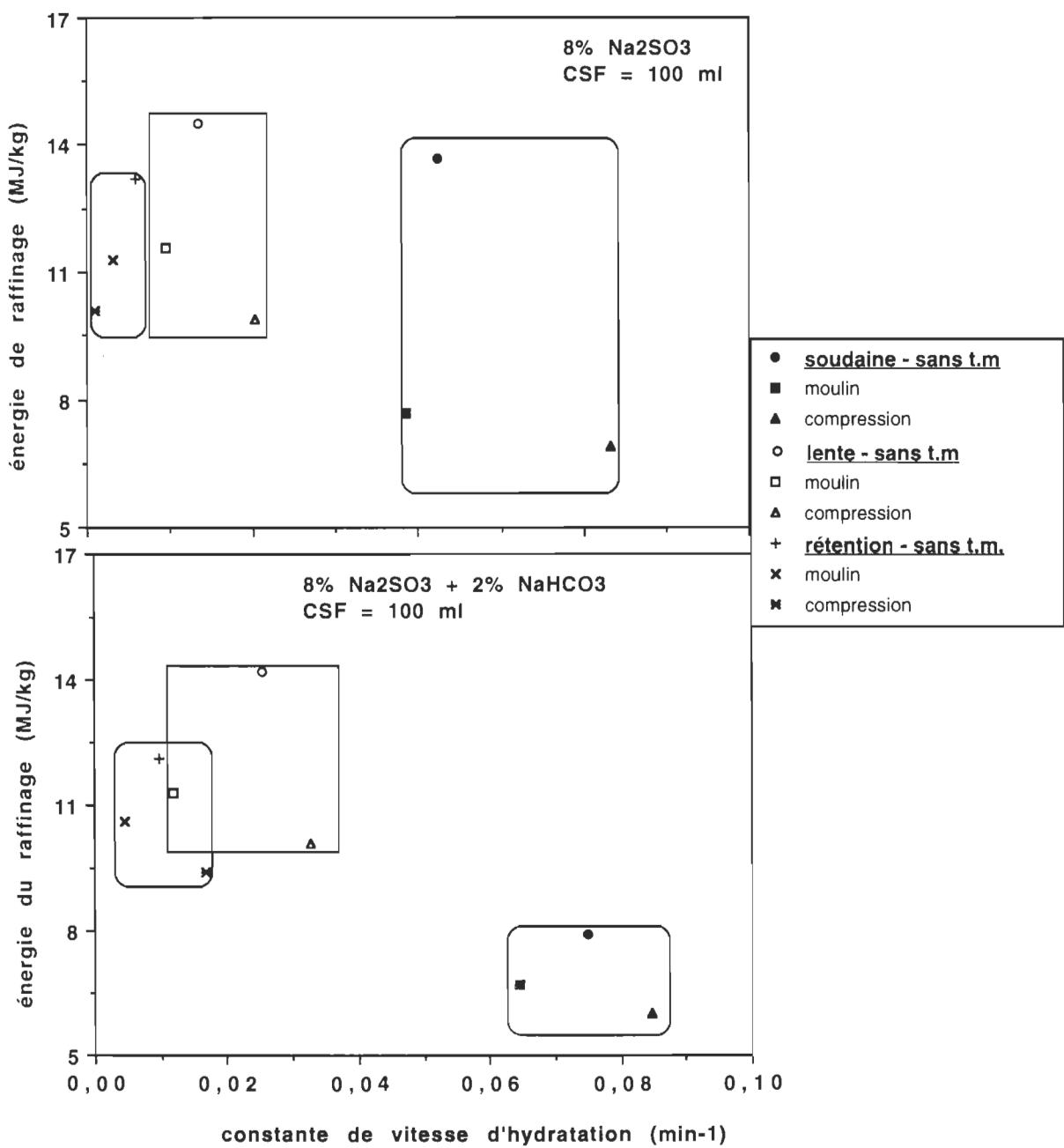


FIGURE 6.8 Énergie spécifique de raffinage en fonction de la constante de vitesse d'hydratation pour différents traitements mécaniques et chimiques

TABLEAU 6.2 Constante de vitesse et indice de rétention d'eau à l'infini pour les pâtes préparées dans cette recherche et pour la pâte kraft (141)

pâte	imprégnation	k (min ⁻¹)	WRV _L (%)
kraft non-blanchie		0,01129	616
kraft blanchie		0,00963	695
décompression soudaine + impact	8% Na ₂ SO ₃	0,0423	992
décompression soudaine + impact	8% Na ₂ SO ₃ + 2% NaHCO ₃	0,0749	948
décompression lente	8% Na ₂ SO ₃	0,0134	1455
décompression lente	8% Na ₂ SO ₃ + 2% NaHCO ₃	0,0254	1403
décompression soudaine	8% Na ₂ SO ₃	0,0058	2006
décompression soudaine	8% Na ₂ SO ₃ + 2% NaHCO ₃	0,0098	1945

TABLEAU 6.3 Analyse de variances pour les caractères du raffinage en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique du moulin

VARIABLE DÉPENDANTE	COEFFICIENTS DES EFFETS ET DE LEURS INTERACTIONS									
	<<intercept>>	A	B	A * B	A * A	B * B	R ²	test de Fisher F	F sig.	estimation de la régression
énergie spécifique de raffinage (MJ/kg)	8,9	9,93	-4,9	0,63	-2,5	0,44	0,91	11,8	0,01	significative
constante de vitesse d'hydratation (min ⁻¹)	0,11	-0,09	0,02	-0,02	0,02	-0,01	0,84	6,43	0,02	significative

TABLEAU 6.4 Analyse de variances pour les caractères du raffinage en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique de la presse

		COEFFICIENTS DES EFFETS ET DE LEURS INTERACTIONS								
VARIABLE DEPENDANTE	<<intercept>>	A	B	A*B	A*A	B*B	R ²	test de Fisher (F)	F sig.	estimation de la régression
énergie spécifique de raffinage (MJ/kg)	10,5	8,60	-5,2	0,54	-2,2	0,45	0,91	12,2	0,01	significative
constante de vitesse d'hydratation (min ⁻¹)	0,10	-0,08	0,02	-0,02	0,02	-0,01	0,95	22,7	0,01	significative

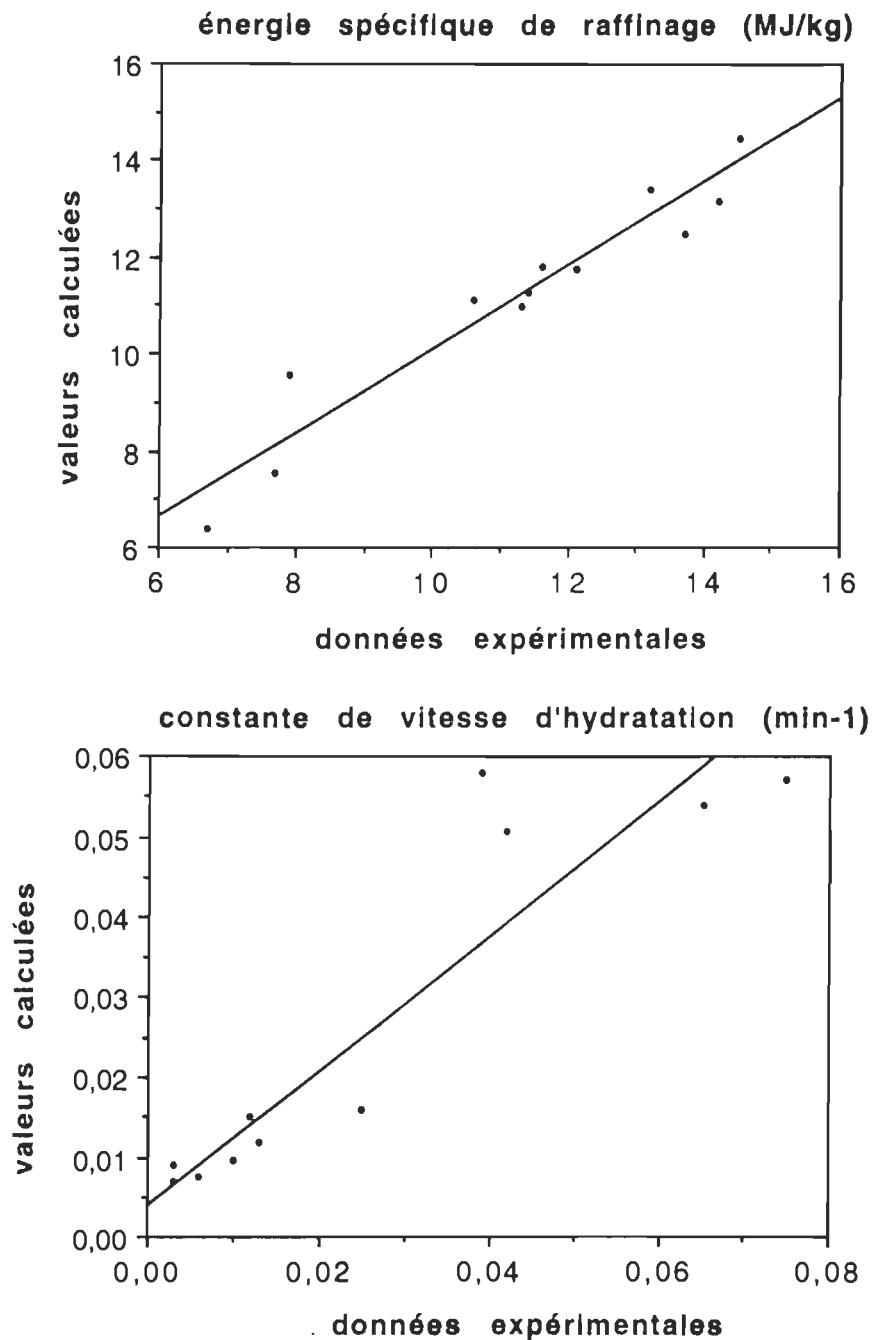


FIGURE 6.9 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant l'énergie spécifique de raffinage et la constante de vitesse d'hydratation (en utilisant le moulin)

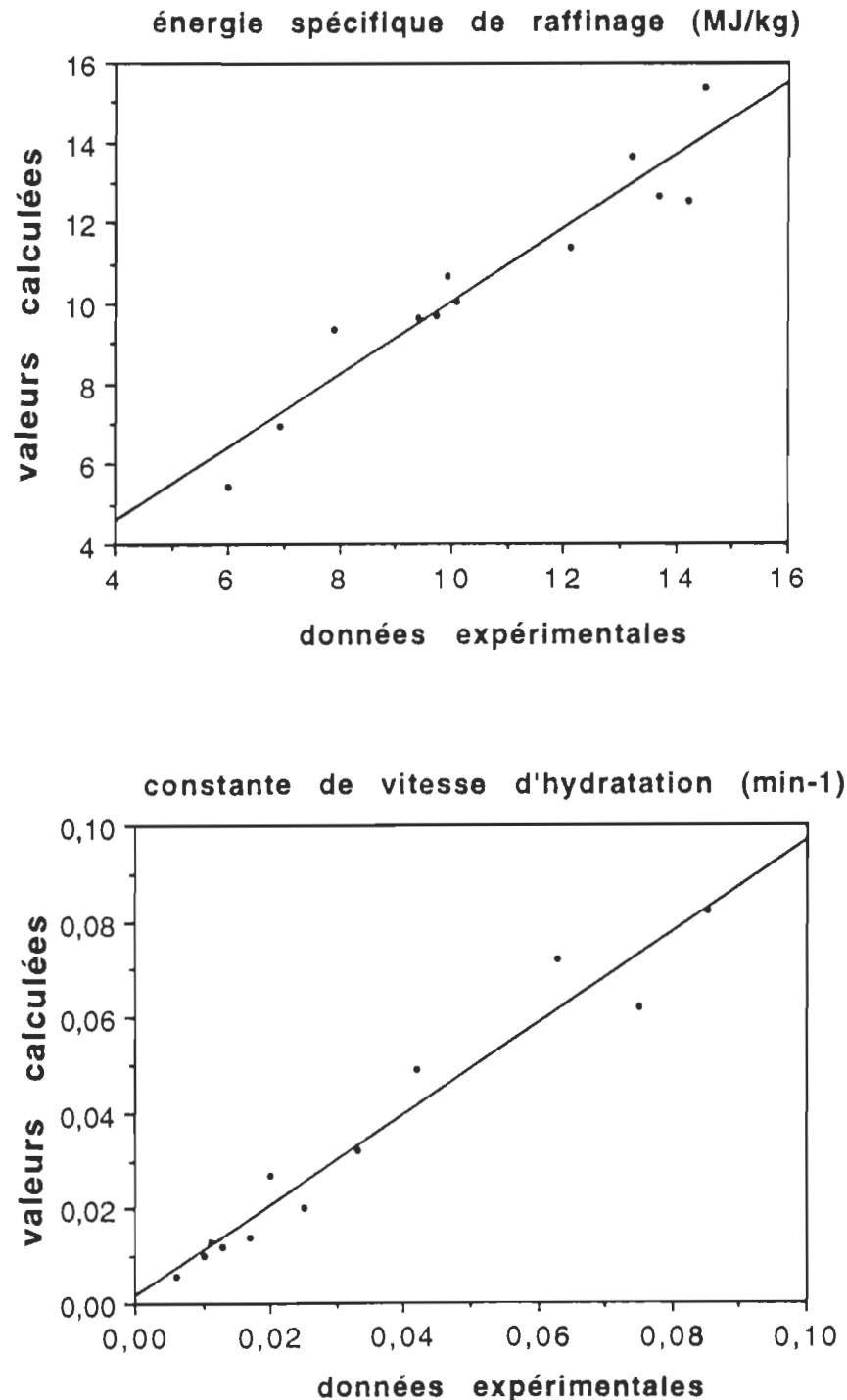


FIGURE 6.10 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant l'énergie spécifique de raffinage et la constante de vitesse d'hydratation (en utilisant la presse)

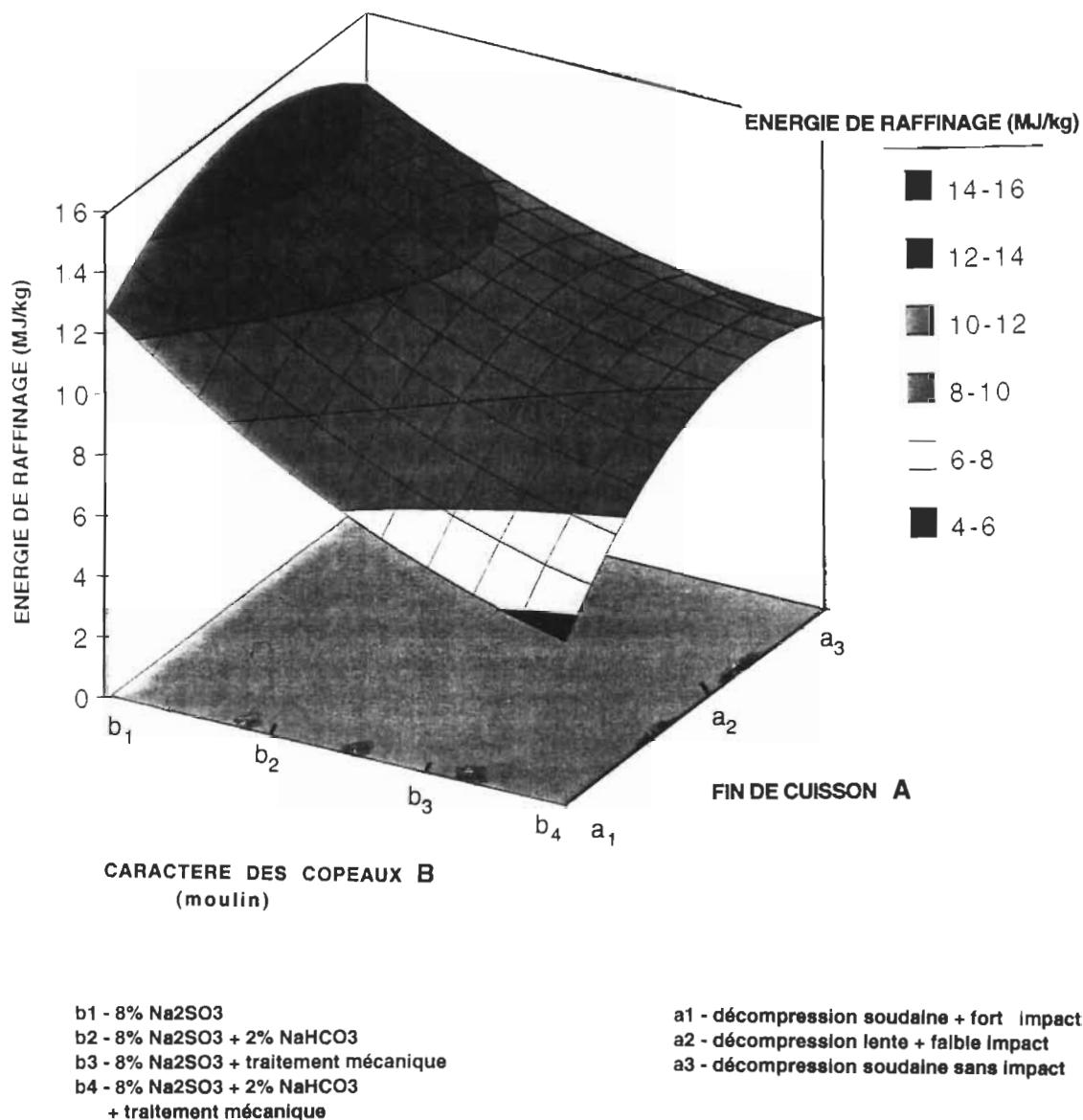


FIGURE 6.11 Surface de réponse pour l'énergie spécifique de raffinage en utilisant le moulin

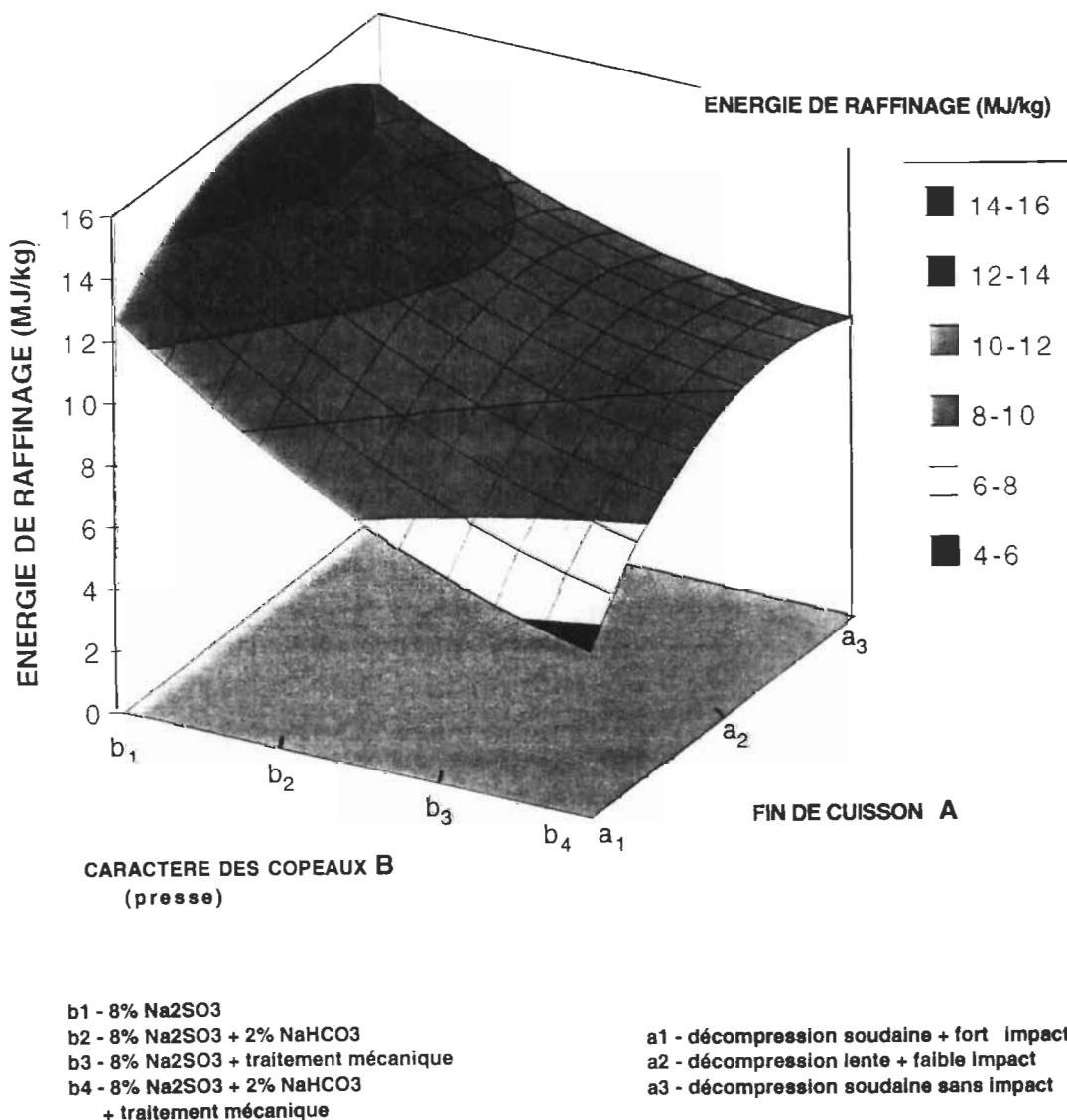


FIGURE 6.12 Surface de réponse pour l'énergie spécifique de raffinage en utilisant la presse

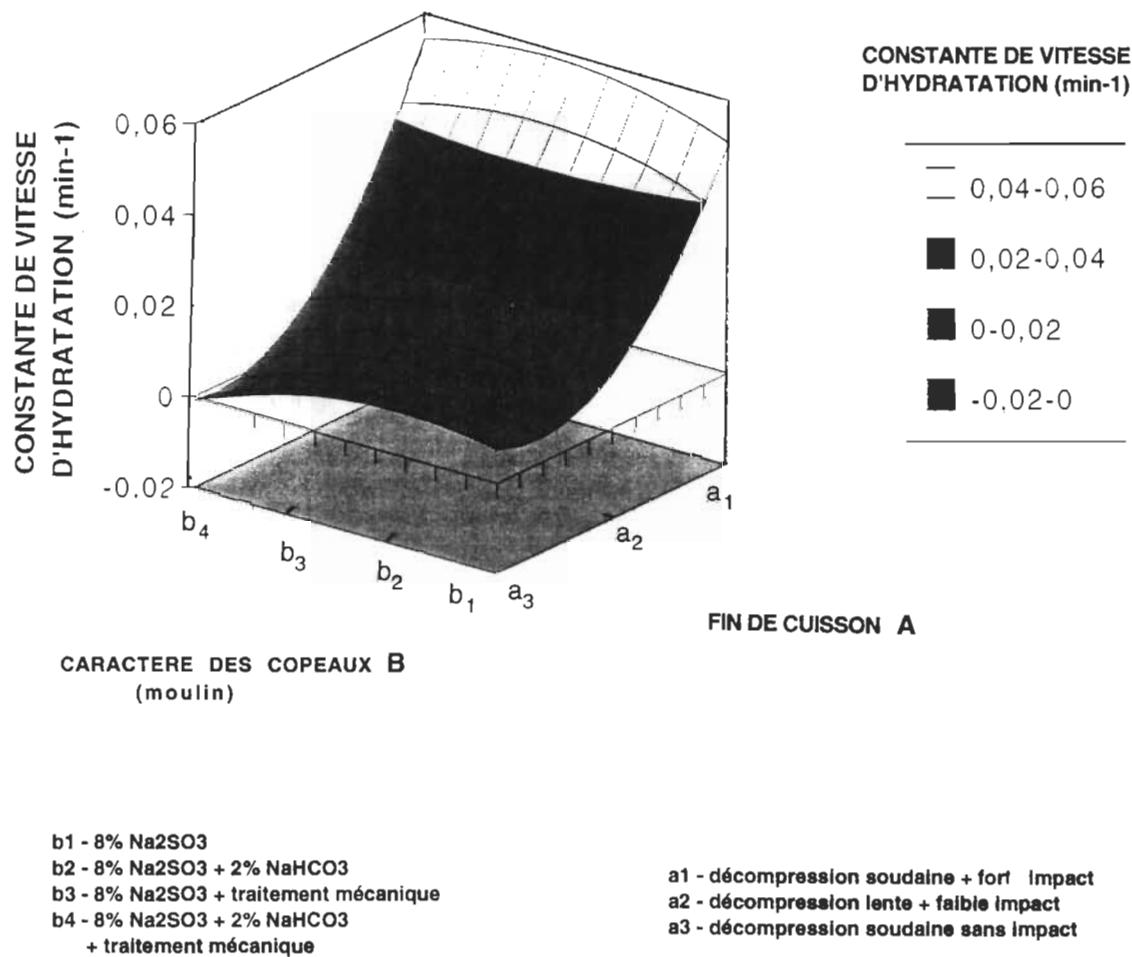


FIGURE 6.13 Surface de réponse pour la constante de vitesse d'hydratation en utilisant le moulin

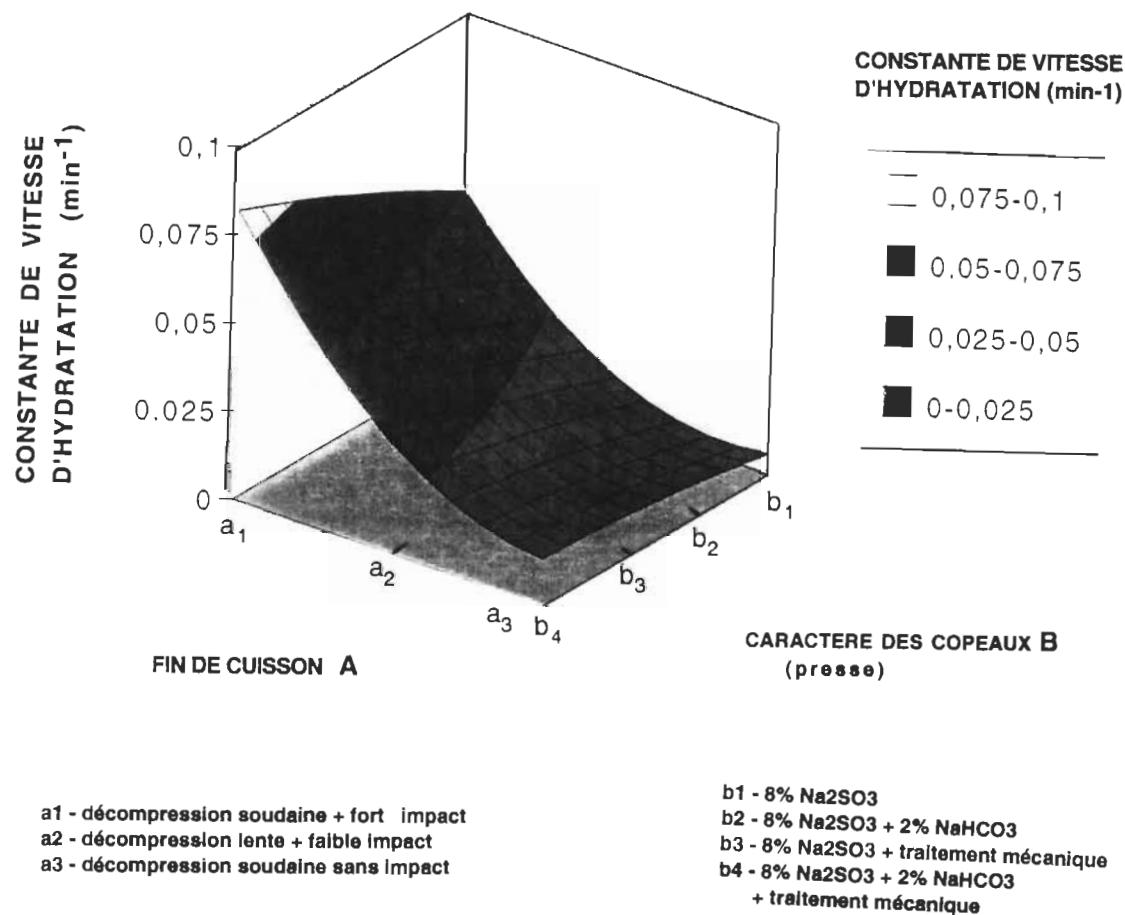


FIGURE 6.14 Surface de réponse pour la constante de vitesse d'hydratation en utilisant la presse

6.4. LONGUEUR MOYENNE DES FIBRES

La longueur moyenne des fibres traitées de manière mécanique et chimiques est montrée à la figure 6.15. La longueur moyenne a été plus élevée pour la pâte soudainement décompressée incluant l'impact. Les deux autres façons du traitement mécanique par lesquelles la cuisson se terminait ont produit des pâtes ayant une longueur moyenne de fibres plus faible d'environ 12%. La différence entre les longueurs moyennes des fibres de ces deux pâtes a été légère (4%). La présence de 2% de bicarbonate de sodium dans la solution d'imprégnation a permis de préserver la longueur moyenne des fibres. Leurs valeurs ont été plus élevées d'environ 10% que celles d'une pâte imprégnée simplement avec 8% de sulfite de sodium.

À la figure 6.15, on peut voir très clairement une diminution de 17% de la longueur moyenne des fibres traitées mécaniquement dans le moulin par rapport à la pâte sans le traitement mécanique. La figure 6.16 montre les copeaux avant et après ce traitement. On remarque très facilement les morceaux de fibres séparées, leurs côtés dissociés partiellement, mais aussi les coupes des lames du moulin au travers des copeaux. Aussi, les copeaux traités ont une largeur d'environ 45% inférieure à celle des copeaux initiaux; leur longueur étant demeurée sensiblement la même, sauf dans le cas où ils ont été brisés en deux (fig. 6.16). La séparation totale et/ou partielle en direction parallèle au fil du bois a été significativement positive, mais les coupes ont été déterminées comme ayant une influence négative sur la longueur des fibres de la pâte produite.

La microscopie électronique a prouvé que la compression des copeaux a causé une déformation des parois des fibres sans les briser (167) (fig. 6.17). Ce fait a été vérifié et prouvé par la mesure de la longueur moyenne des fibres comprimées (fig. 6.15). Ces dernières ont été plus longues que les fibres sans traitement mécanique et/ou celles coupées dans le moulin.

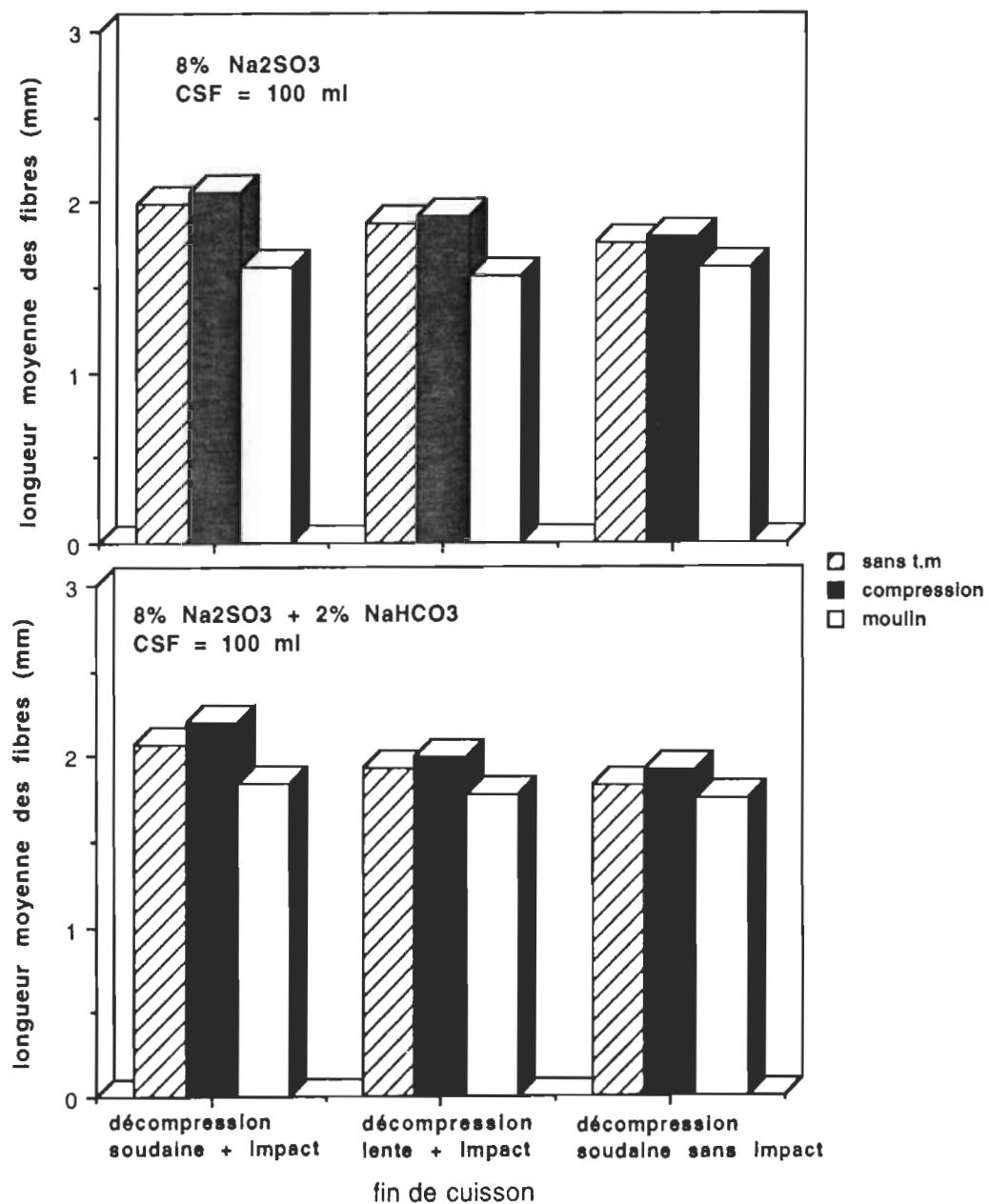


FIGURE 6.15 Longueur moyenne des fibres en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

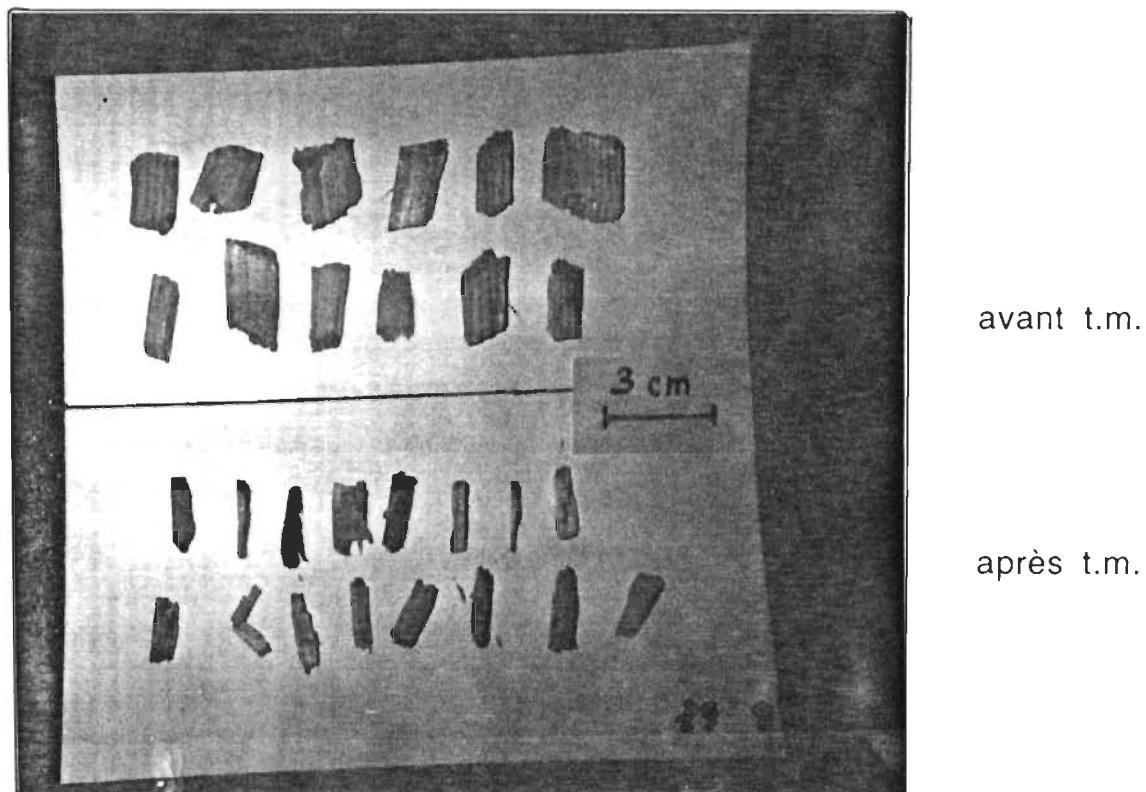


FIGURE 6.16 Copeaux imprégnés par 8% de Na_2SO_3 avant et après le traitement mécanique dans le moulin

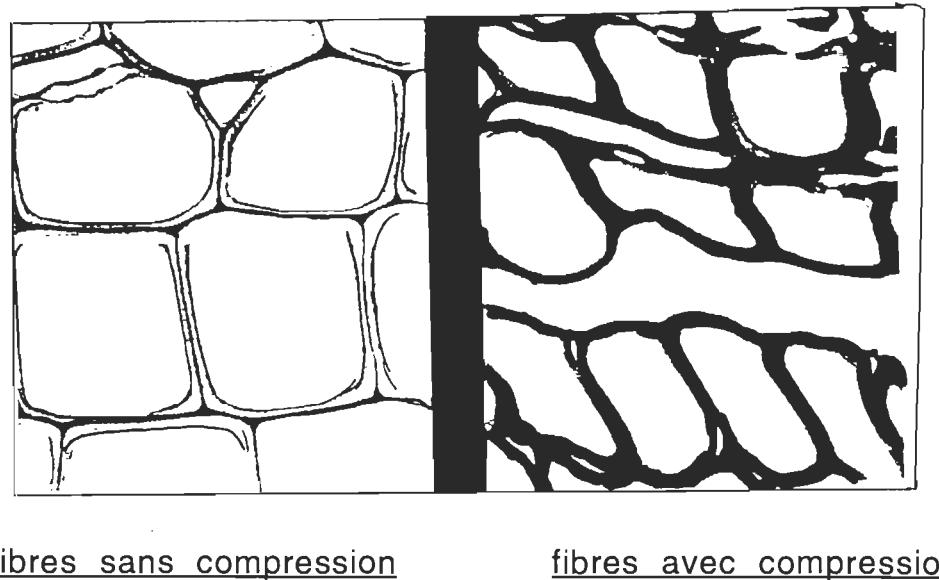


FIGURE 6.17 Influence de la compression des copeaux sur la déformation des fibres (167)

6.5. RETENTION DE L'EAU DE GONFLEMENT ET DENSITE

Les valeurs de l'indice de rétention de l'eau en fonction du traitement mécanique et chimique sont montrées à la figure 6.18. La pâte décompressée soudainement et ayant subi l'impact a présenté des valeurs supérieures pour son indice de rétention d'eau. En ce qui concerne la décompression lente avec faible impact, les valeurs ont été plus faibles d'environ 8% comparativement à la décompression soudaine avec impact. Lorsqu'il y avait absence d'impact à la fin de la cuisson, une diminution de l'indice de rétention de l'eau d'environ 20% était constatée. C'est-à-dire, qu'un traitement mécanique plus faible peut quand même produire le gonflement des fibres. Il y a une meilleure pénétration des produits chimiques ce qui entraîne des réactions plus efficaces, un gonflement et un ramollissement élevés. Cependant, la décompression soudaine unique n'a pas influencé suffisamment cet indice.

La présence de l'agent de gonflement (2% de NaHCO₃) a en effet favorisé le gonflement et l'augmentation de l'indice de rétention de l'eau. La figure 6.19 montre la densité en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques. Cette mesure est allée dans le même sens que l'indice de rétention de l'eau (fig. 6.18).

Les résultats statistiques de l'influence des variables indépendantes A et B sur la densité et l'indice de rétention de l'eau sont montrés aux tableaux 6.5 et 6.6. Les relations entre les valeurs calculées et trouvées expérimentalement sont montrées aux figures 6.20 et 6.21 et leurs surfaces de réponse, aux figures 6.22 à 6.25. Ces figures confirment que la densité et l'indice de rétention de l'eau sont plus élevés lorsqu'il y a décompression soudaine avec fort impact (niveau a₁) sur des copeaux sulfonés, gonflés et compressés (niveau b₄).

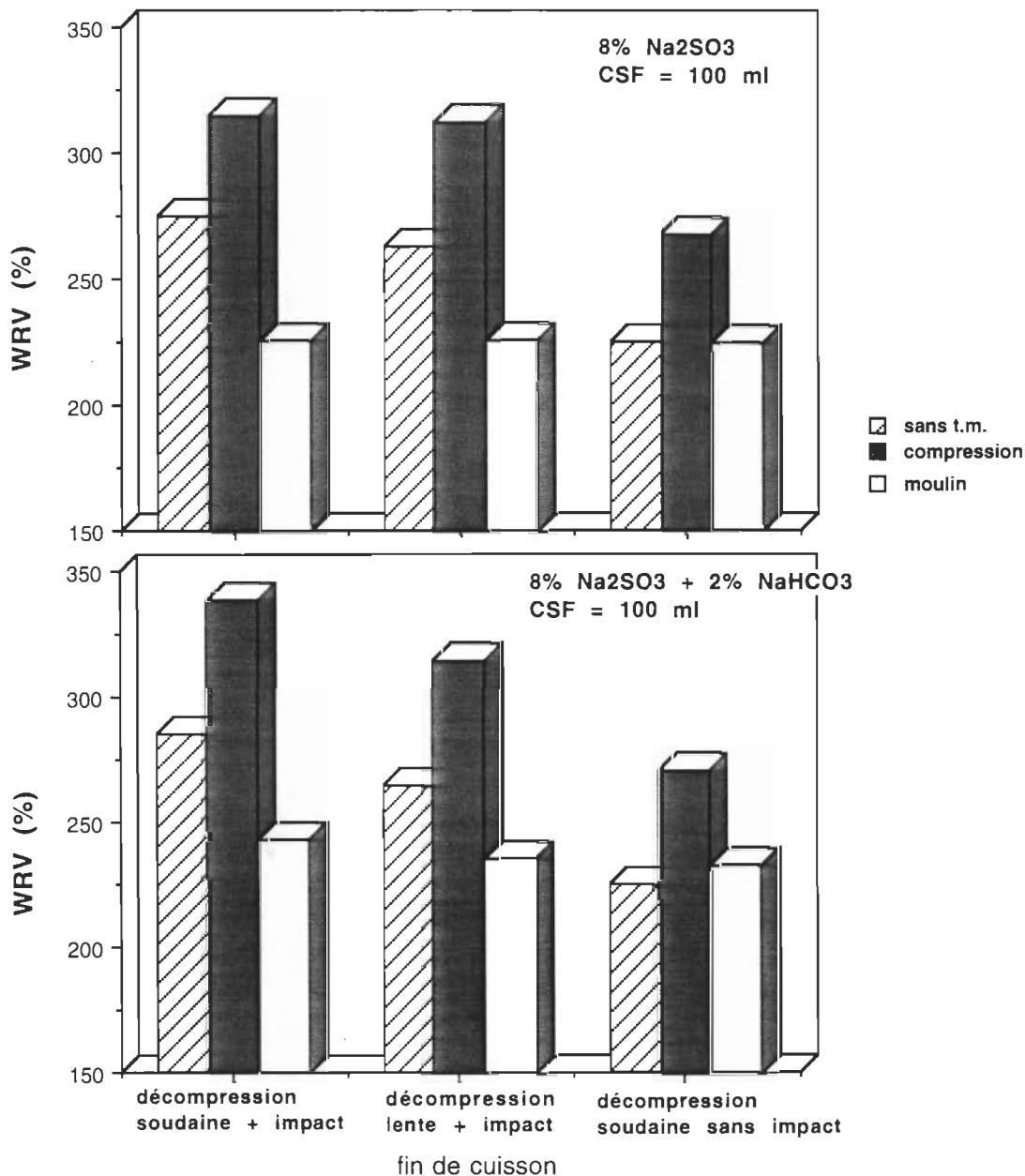


FIGURE 6.18 Indice de rétention d'eau en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

RESULTATS ET DISCUSSION

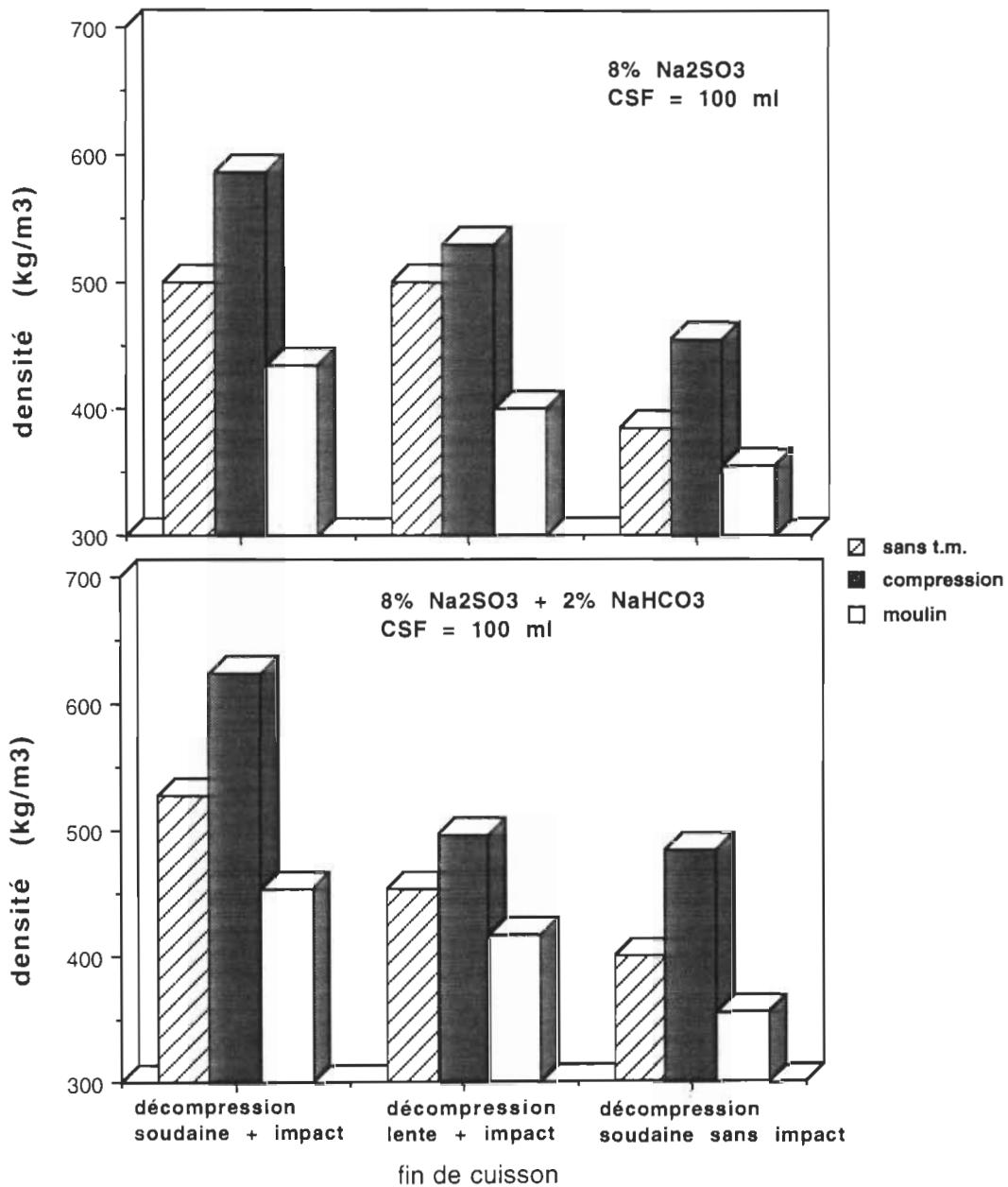


FIGURE 6.19 Densité en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

TABLEAU 6.5 Analyse de variances pour les caractéristiques physiques des fibres en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique du moulin

VARIABLE DEPENDANTE	COEFFICIENTS DES EFFETS ET DE LEURS INTERACTIONS									
	<<intercept>>	A	B	A * B	A * A	B * B	R ²	test de Fisher (F)	F sig.	estimation de la régression
densité (kg/m ³)	479,6	0,25	-49	5,2	-16,4	3,36	0,86	7,2	0,01	non-significative
WRV (%)	222,4	-14,0	-30	8,33	-5,3	0,92	0,66	2,5	0,16	non-significative

TABLEAU 6.6 Analyse de variances pour les caractéristiques physiques des fibres en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique de la presse

VARIABLE DEPENDANTE	COEFFICIENTS DES EFFETS ET DE LEURS INTERACTIONS									
	<<intercept>>	A	B	A * B	A * A	B * B	R ²	test de Fisher (F)	F sig.	estimation de la régression
densité (kg/m³)	500,0	-55,8	20,3	-3,8	0,25	3,17	0,88	8,14	0,01	significative
WRV (%)	298,6	33,5	22,7	-2,7	-14	0,58	0,95	24,6	0,00	significative

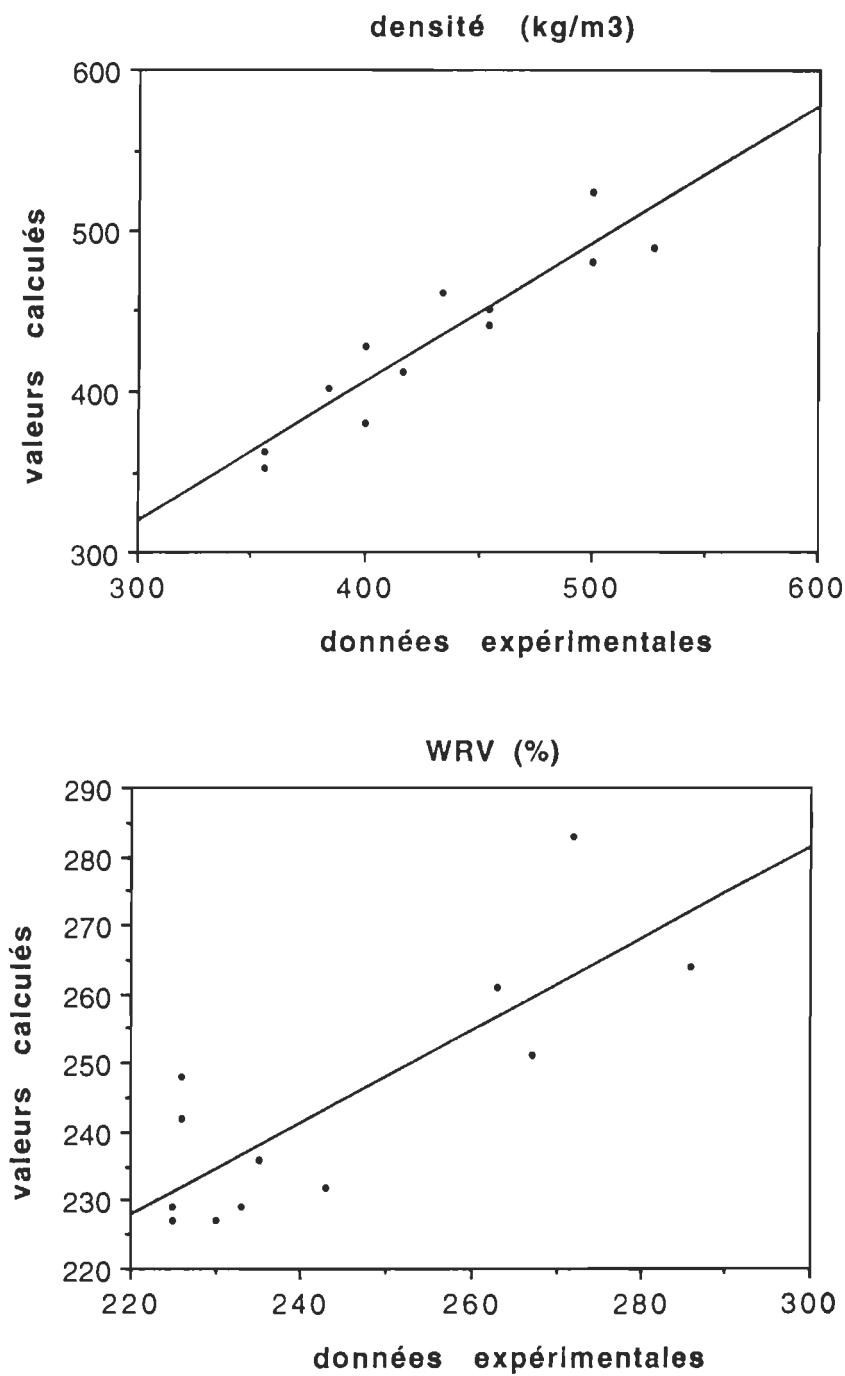


FIGURE 6.20 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant la densité et l'indice de rétention de l'eau (en utilisant le moulin)

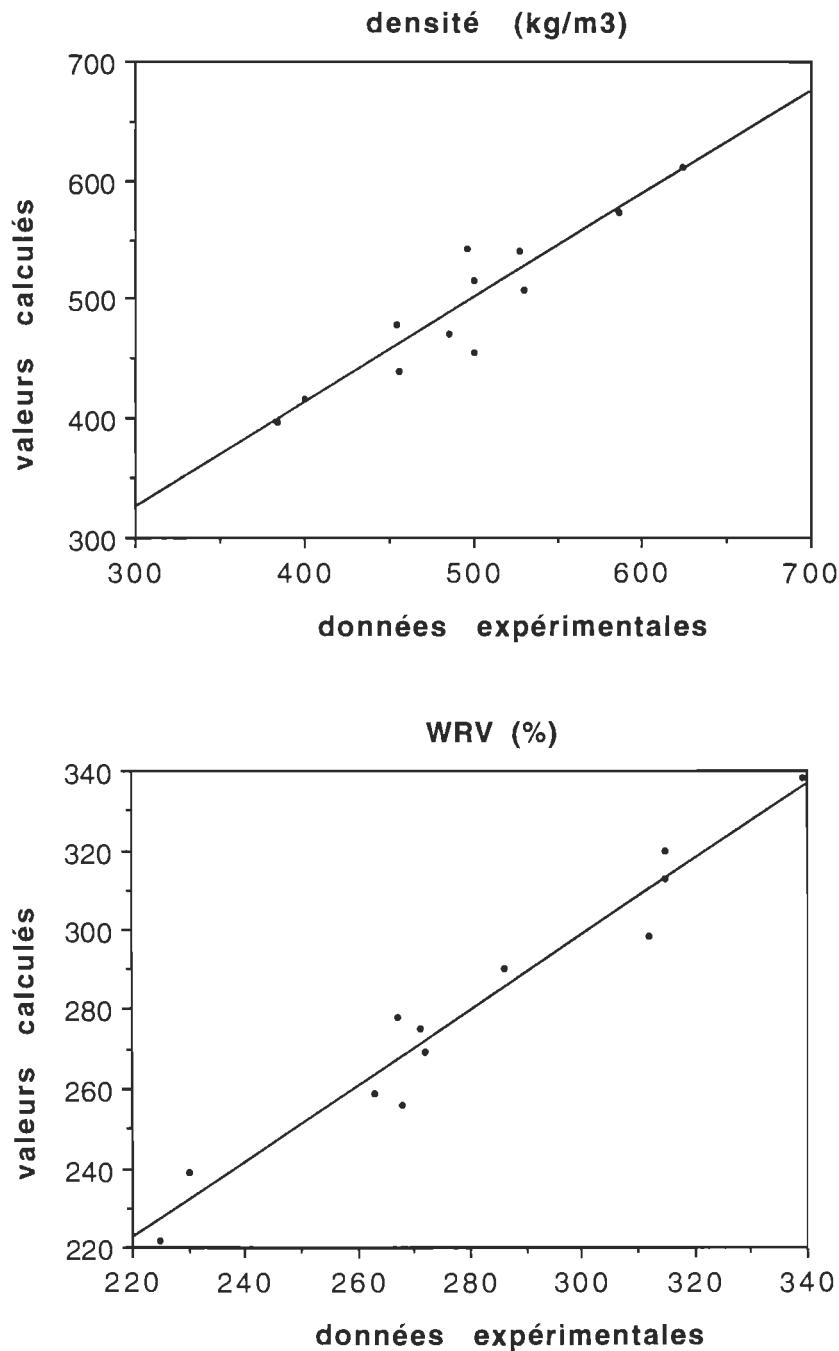


FIGURE 6.21 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant la densité et l'indice de rétention de l'eau (en utilisant la presse)

RESULTATS ET DISCUSSION

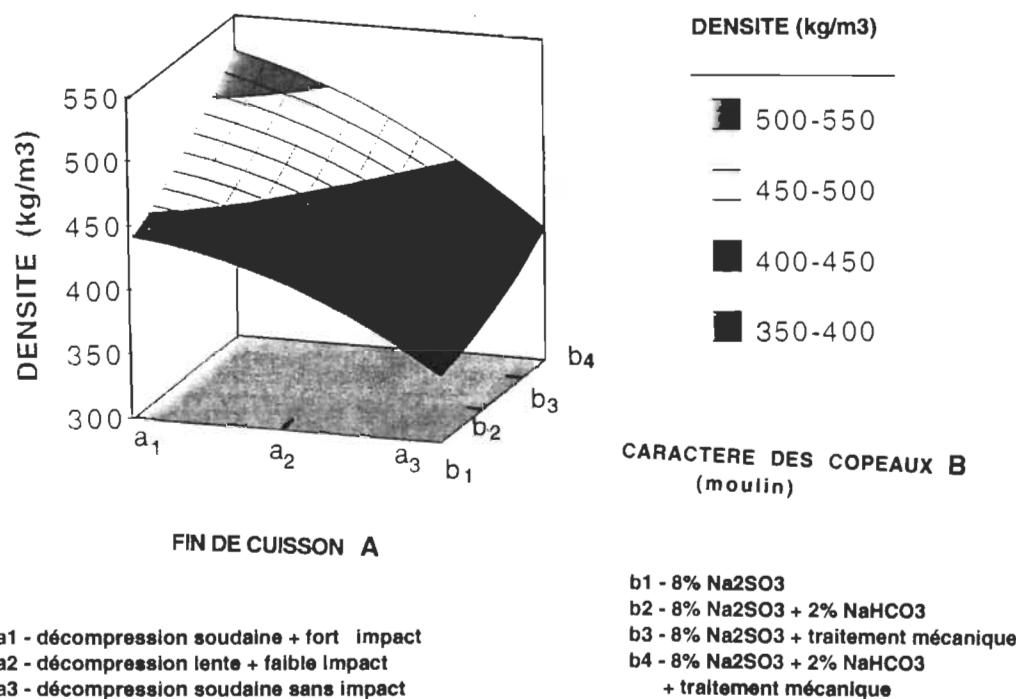


FIGURE 6.22 Surface de réponse pour la densité en utilisant le moulin

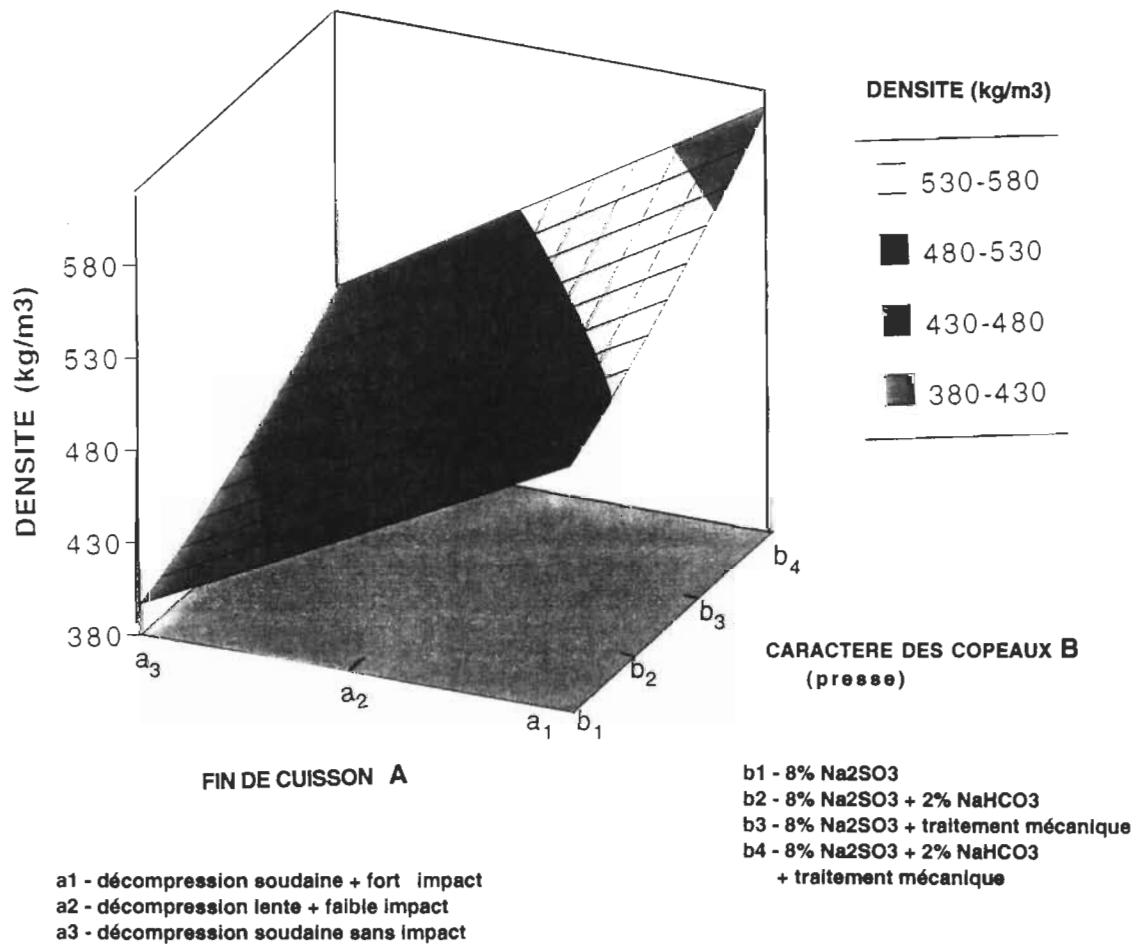


FIGURE 6.23 Surface de réponse pour la densité en utilisant la presse

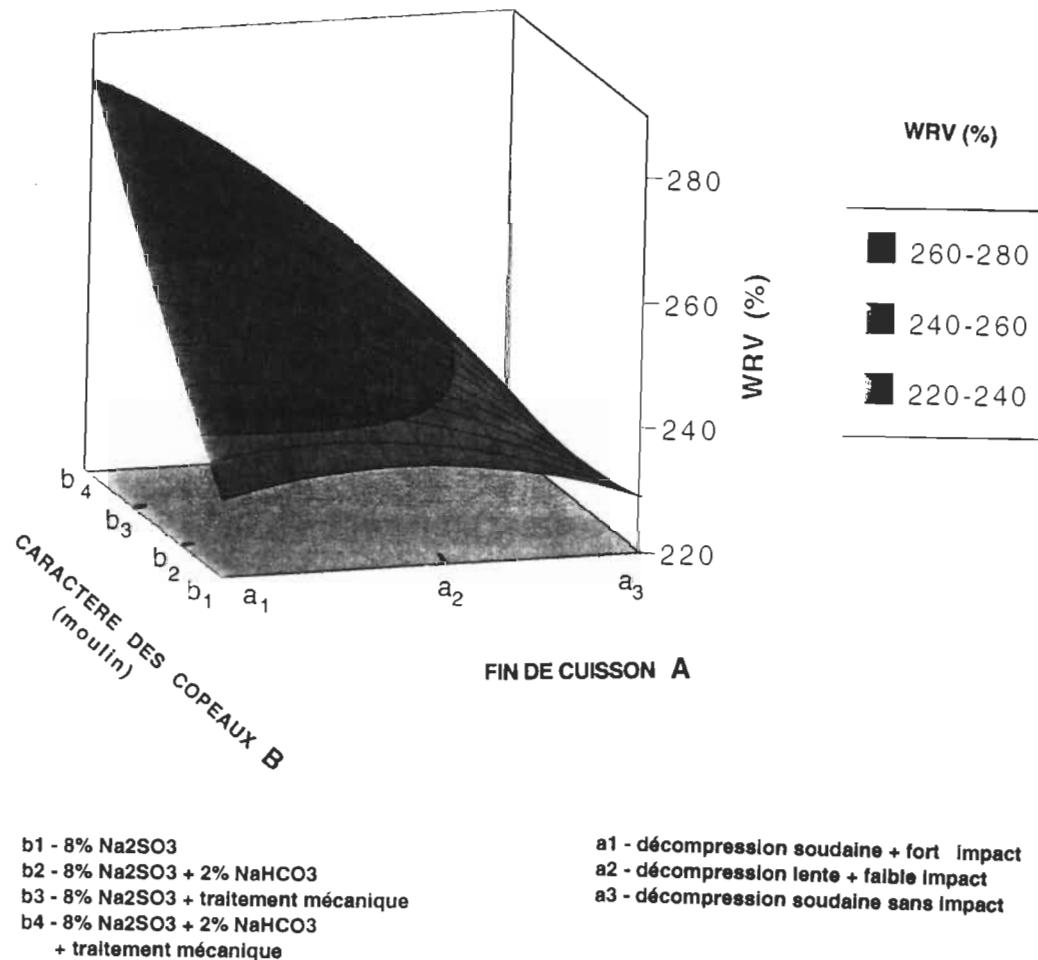


FIGURE 6.24 Surface de réponse pour l'indice de rétention de l'eau en utilisant le moulin

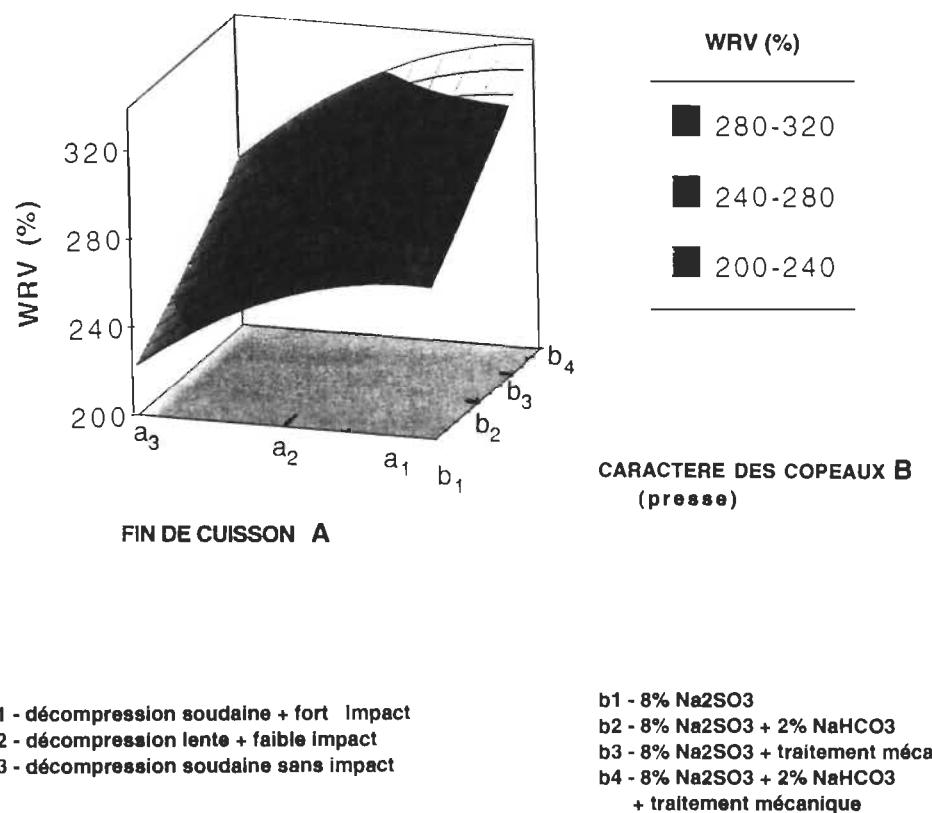


FIGURE 6.25 Surface de réponse pour l'indice de rétention de l'eau en utilisant la presse

6.6. SPECTROSCOPIE FTIR ET RAMAN

Les résultats de la spectroscopie sont illustrés aux figures 6.26 et 6.27. Les pâtes préparées à partir des copeaux traités à très haute température ont été comparées à la pâte de meule (64,65). La quantité de cellulose I ordonnée a été plus grande dans les pâtes préparées dans cette recherche que dans celle de meule (fig. 6.26). En employant 8% de Na_2SO_3 , il y a eu une augmentation plus appréciable en cellulose I ordonnée de 0,02 à 0,043% en ce qui a trait à la décompression soudaine avec fort impact. Cette augmentation fut moindre pour la décompression lente avec faible impact (de 0,02 à 0,030%). À la même figure, on peut aussi voir les résultats concernant l'utilisation de 8% de $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\%$ de NaHCO_3 . L'augmentation de la cellulose I ordonnée, en utilisant la haute température et les produits chimiques, est passée de 0,02 à 0,040%. L'augmentation de la cristallinité au cours de la mise en pâte par cuisson à très haute température est causée par les liaisons entre la cellulose, les hémicelluloses et la lignine et par une fission des liaisons hydrogène (168). Le traitement mécanique avant et/ou à la fin de la cuisson n'a pas été très significatif, mais on peut supposer qu'il a une certaine influence sur la fibrillation des parois des fibres qui peut être mesurée par la porosité spécifique (168,169).

La faible augmentation de la cellulose I ordonnée par rapport à la pâte de meule (fig. 6.26) a été accompagnée par la présence d'une haute quantité de cellulose II désordonnée (figure 6.27). La plus grande quantité de cellulose II désordonnée concernait la décompression lente à la fin de la cuisson avec faible impact. Parallèlement, c'est aussi dans cette situation que la plus faible augmentation en cellulose I ordonnée a été enregistrée (fig. 6.26). Les changements de valeurs de la cellulose I ordonnée et de la cellulose II désordonnée peuvent confirmer les résultats de recherches antérieures (64,65): seule la haute température est responsable de l'augmentation de la cellulose I ordonnée.

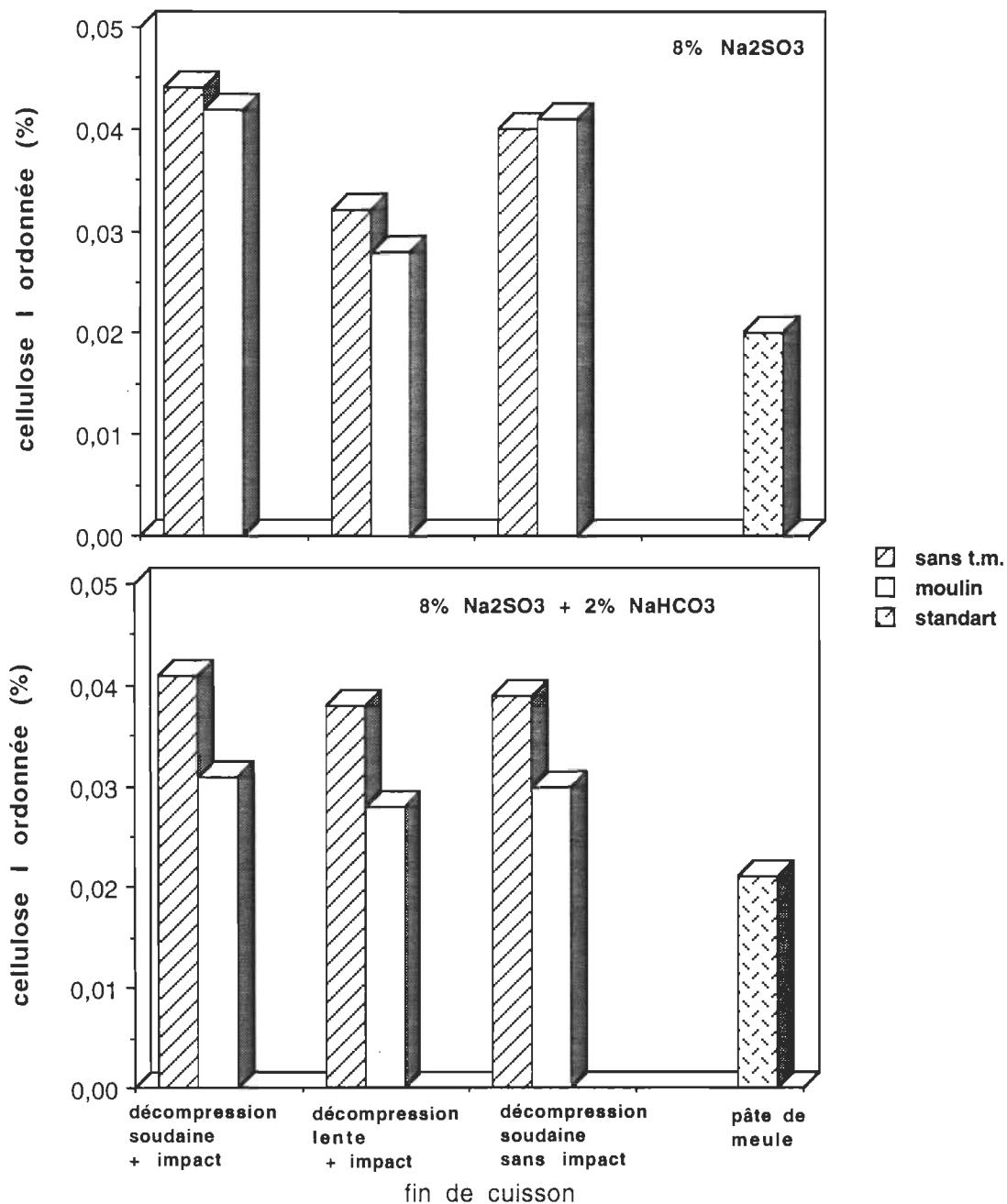


FIGURE 6.26 Cellulose I ordonnée en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

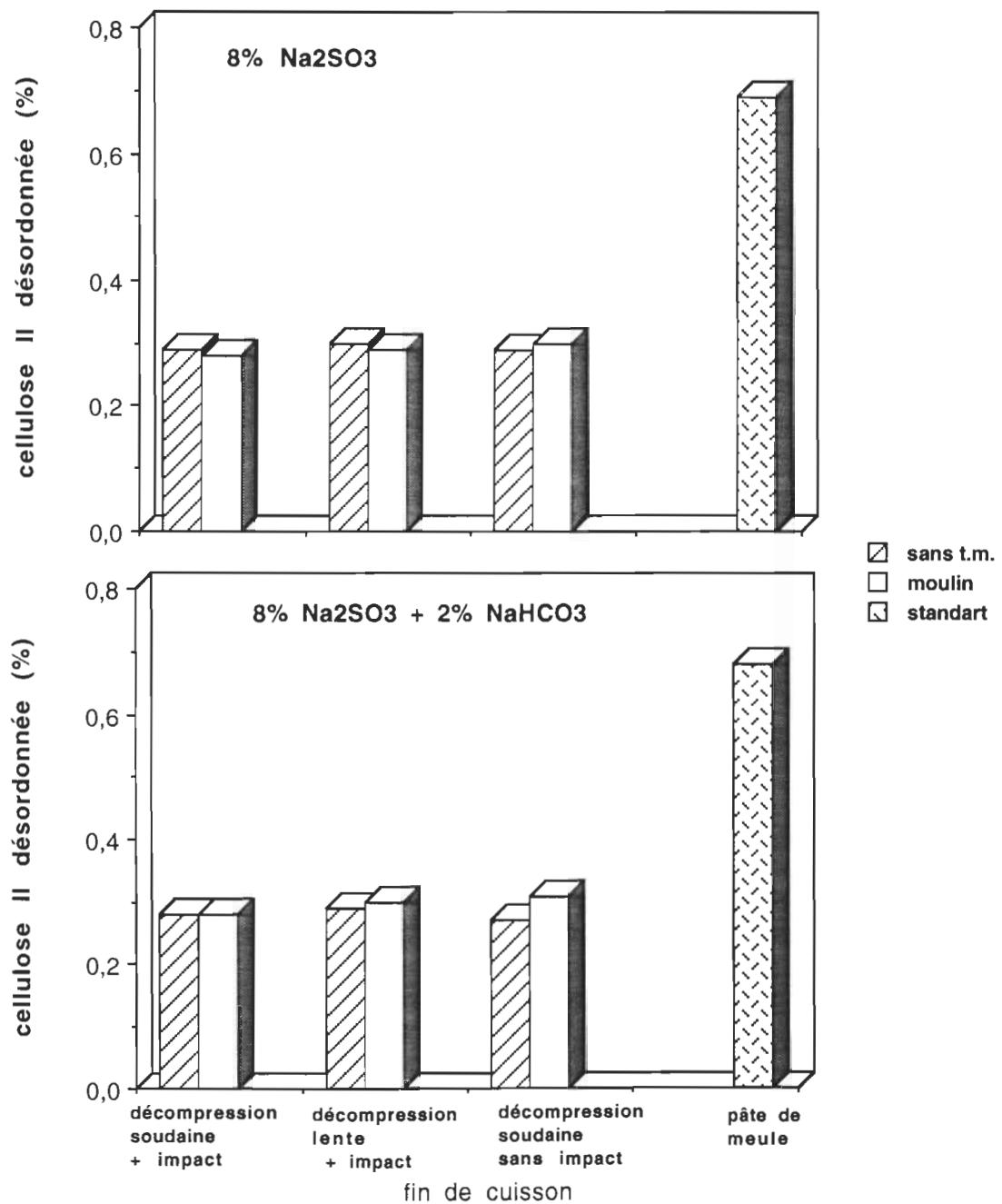


FIGURE 6.27 Cellulose II désordonnée en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

6.7. CONTENU IONIQUE ET RENDEMENT

Les résultats du contenu sulfonique dans la pâte sont montrés à la figure 6.28. Cette figure présente une augmentation d'environ 15% du contenu sulfonique en présence de l'agent de gonflement (2% de NaHCO_3) dans la solution d'imprégnation. La quantité la plus basse en contenu sulfonique correspond à la décompression soudaine sans impact et la plus élevée, à la décompression soudaine ou lente mais avec impact. On peut en déduire que la décompression soudaine ou lente et l'impact jumelés au traitement chimique a probablement rendu la sulfonation de la lignine plus efficace, ce qui a produit une légère augmentation d'environ 10% du contenu sulfonique. On a trouvé une augmentation d'environ 20% du contenu sulfonique dans la pâte préparée à partir des copeaux compressés avant la cuisson. Ce phénomène a été causé par une absorption plus importante du liquide d'imprégnation.

La présence de bicarbonate de sodium a favorisé la formation des ions carboxyliques (fig. 6.29) dans la pâte et a augmenté son caractère hydrophile, donc la présence en plus grand nombre de ces ions totaux (fig. 6.30). L'augmentation du contenu carboxylique a démontré qu'il y a eu une dissolution partielle des hémicelluloses. L'absorption supérieure causée par la compression des copeaux a conduit à une diminution du pH final de la solution d'imprégnation (tab. 5.6), ce qui a provoqué une chute de rendement (fig. 6.31).

Le tableau 6.7 montre que le test de Fisher et les coefficients de régression des caractéristiques chimiques des fibres traitées dans le moulin sont faibles. Au contraire, dans le cas des fibres traitées mécaniquement dans la presse (tab. 6.8), les coefficients de corrélation ont été très élevés et les facteurs A et B sont significatifs. Ces résultats peuvent prouver que l'augmentation de l'absorption de la solution d'imprégnation par les copeaux, causée par la compression, a accentué le ramollissement à l'intérieur de

ceux-ci et en conséquence, le traitement mécanique à la fin de la cuisson a pu être appliqué plus en profondeur.

La figure 6.32 montre une grande dispersion des points sur les graphiques des valeurs calculées, en fonction des données expérimentales pour le contenu sulfonique et pour le rendement de la cuisson, où le traitement dans le moulin a été utilisé. À la figure 6.33, où la presse a été utilisée pour le traitement mécanique avant la cuisson, la situation est inverse. Les points sont très proches de la diagonale, ce qui signifie une haute valeur des coefficients de régression. Les surfaces de réponse sont montrées aux figures 6.34 et 6.35 pour le contenu sulfonique et aux figures 6.36 et 6.37 pour le rendement de la cuisson.

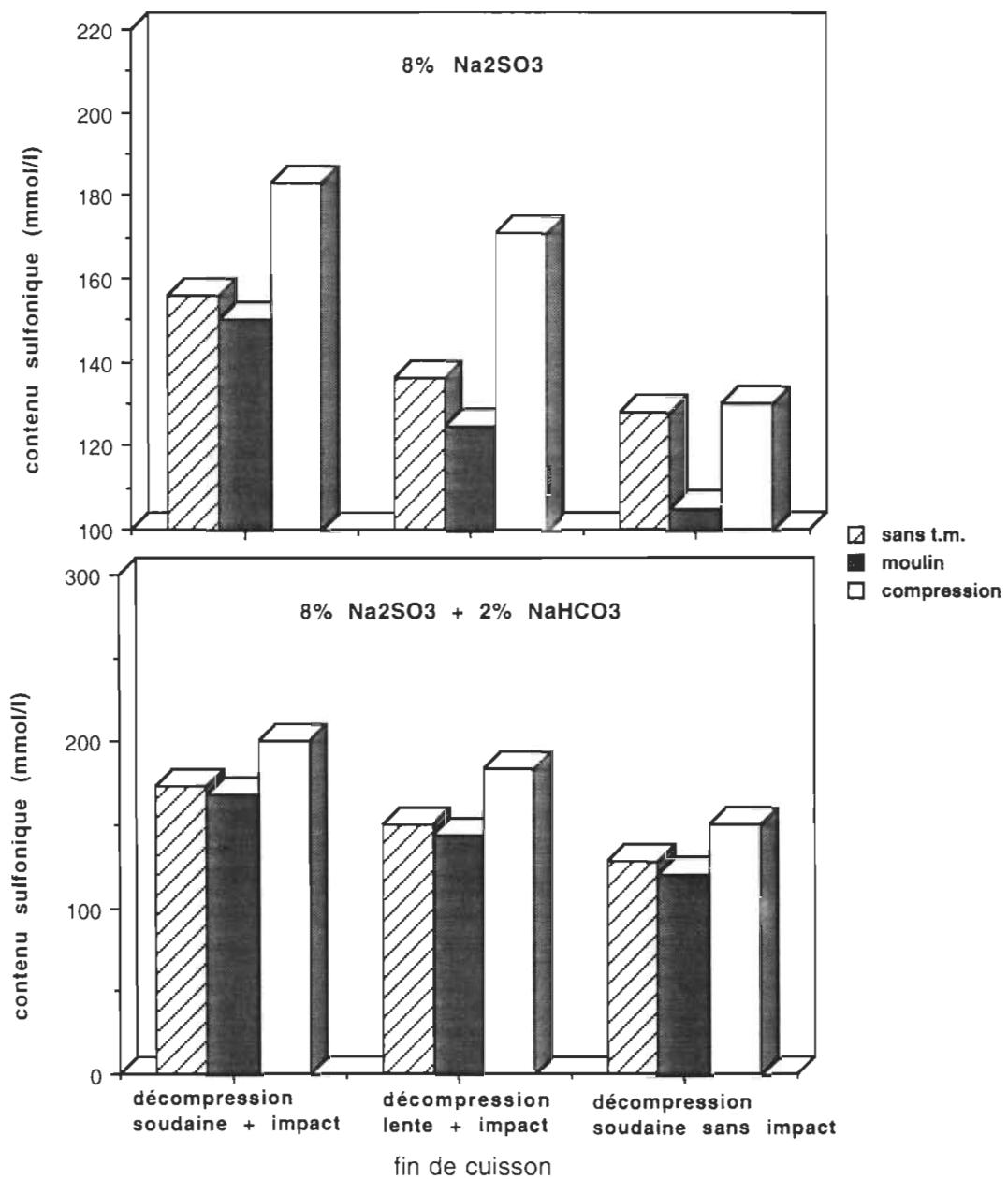


FIGURE 6.28 Contenu sulfonique dans la pâte en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

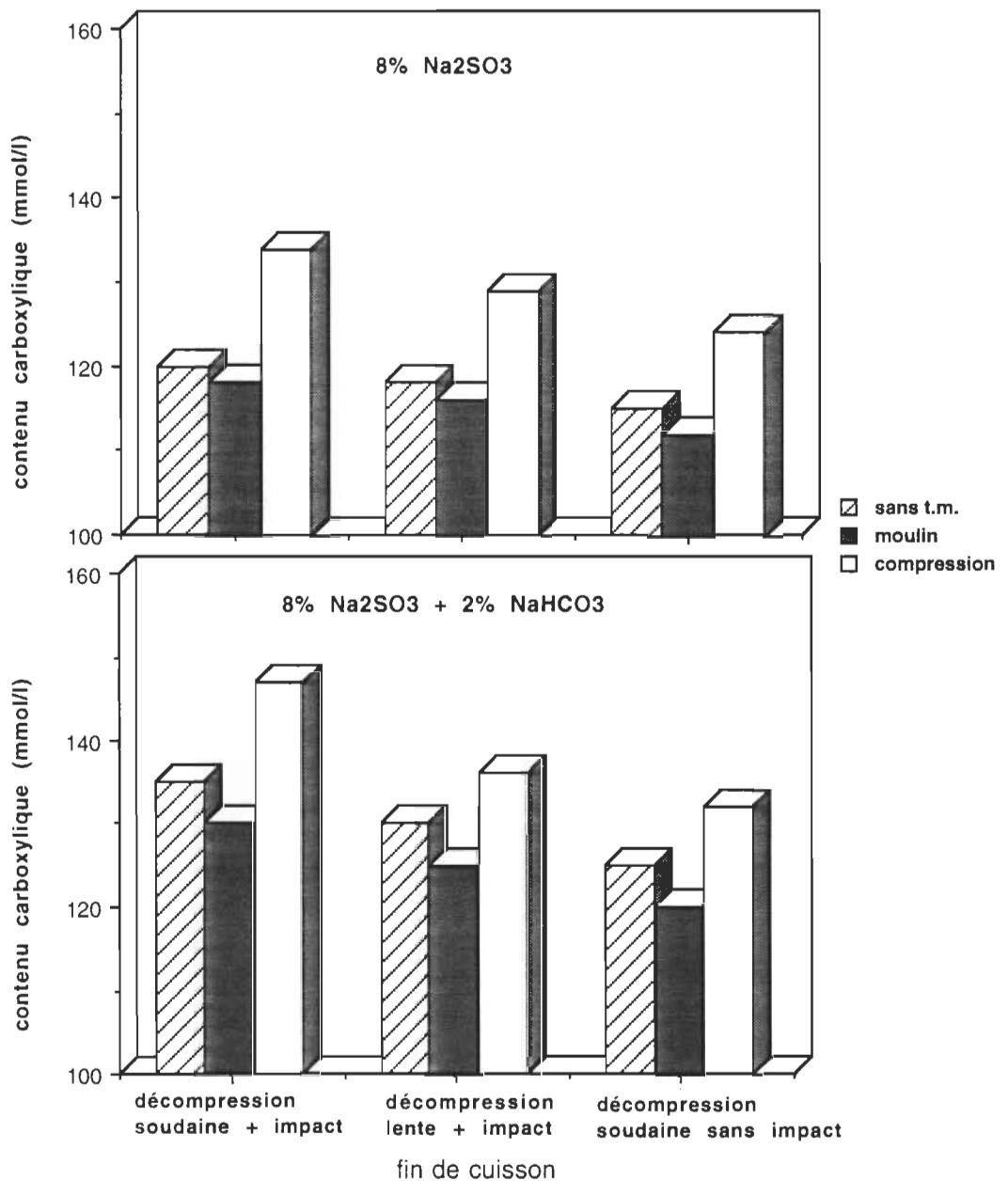


FIGURE 6.29 Contenu carboxylique dans la pâte en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

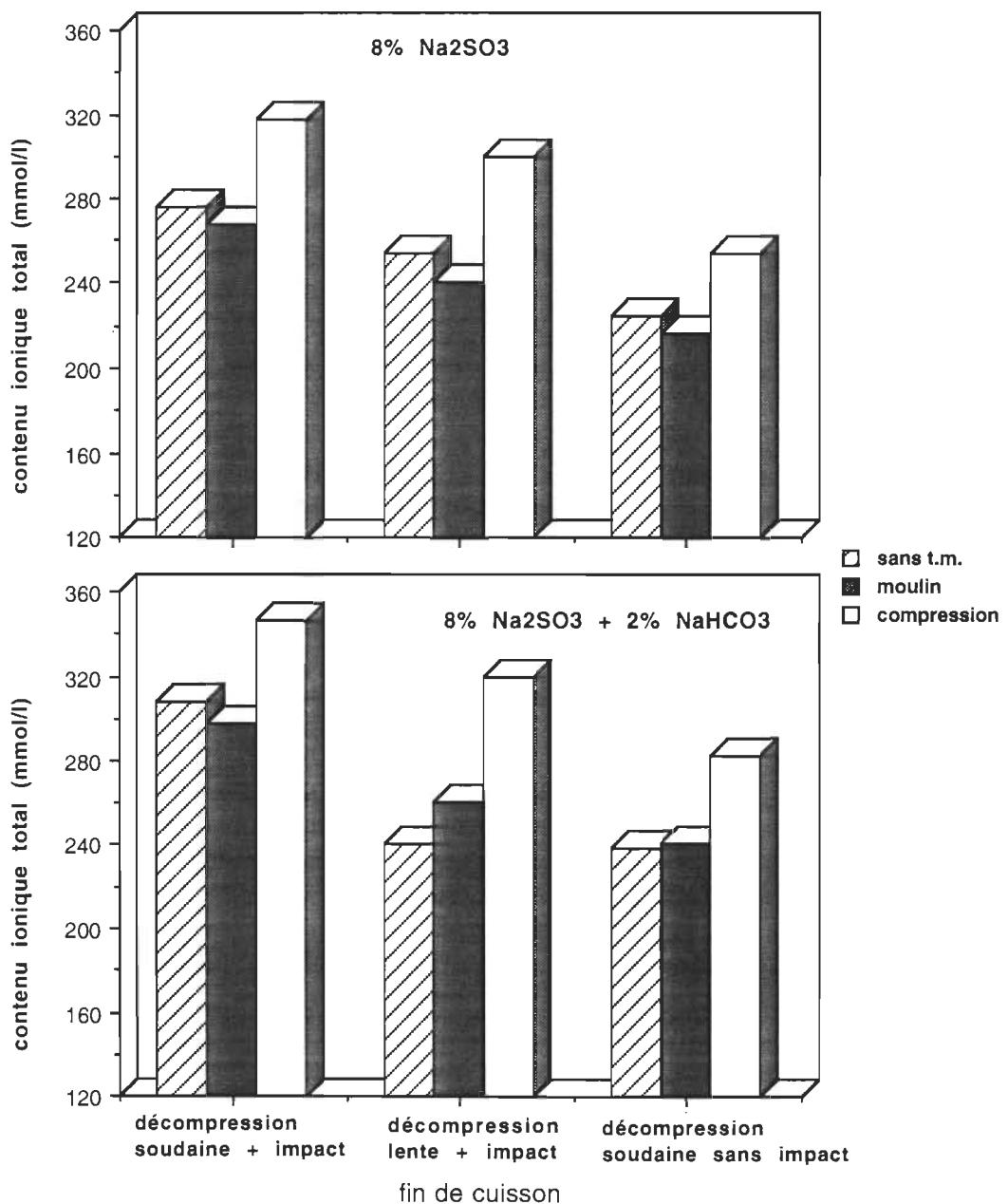


FIGURE 6.30 Contenu ionique total dans la pâte en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques

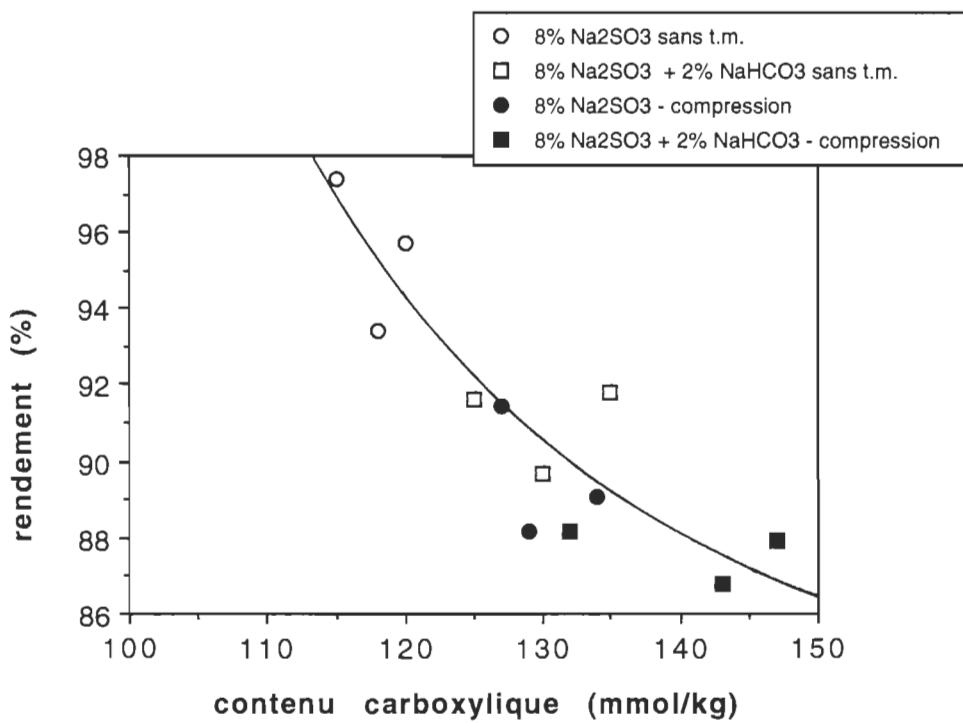


FIGURE 6.31 Rendement de la cuisson en fonction du contenu carboxylique dans la pâte traitée mécaniquement et/ou chimiquement

TABLEAU 6.7 Analyse de variances pour les caractéristiques chimiques des fibres en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique du moulin

VARIABLE DEPENDANTE	COEFFICIENTS DES EFFETS ET DE LEURS INTERACTIONS									
	<<intercept>>	A	B	A * B	A * A	B * B	R ²	test de Fisher (F)	F sig.	estimation de la régression
contenu sulfonique (mmol/l)	165,4	-13,7	6,63	0,35	0,13	-1,0	0,48	1,08	0,45	non-significative
contenu carboxylique (mmol/l)	107,6	-8,51	3,57	0,65	1,13	-0,67	0,21	0,31	0,89	non-significative
rendement de la cuisson (%)	94,6	-10,3	-1,8	-0,09	2,76	0,00	0,76	3,65	0,07	non-significative

TABLEAU 6.8 Analyse de variances pour les caractéristiques chimiques des fibres en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique de la presse

VARIABLE DEPENDANTE	COEFFICIENTS DES EFFETS ET DE LEURS INTERACTIONS									
	<<intercept>>	A	B	A * B	A * A	B * B	R ²	test de Fisher (F)	F sig.	estimation de la régression
contenu sulfonique (mmol/l)	186,2	-64,5	21,5	0,30	14,3	-1,66	0,96	32,9	0,00	significative
contenu carboxylique (mmol/l)	114,8	-13,3	19,1	-0,60	3,00	-2,25	0,89	8,31	0,03	significative
rendement de la cuisson (%)	105,9	-7,73	-5,5	-0,09	2,12	0,64	0,96	27,1	0,00	significative

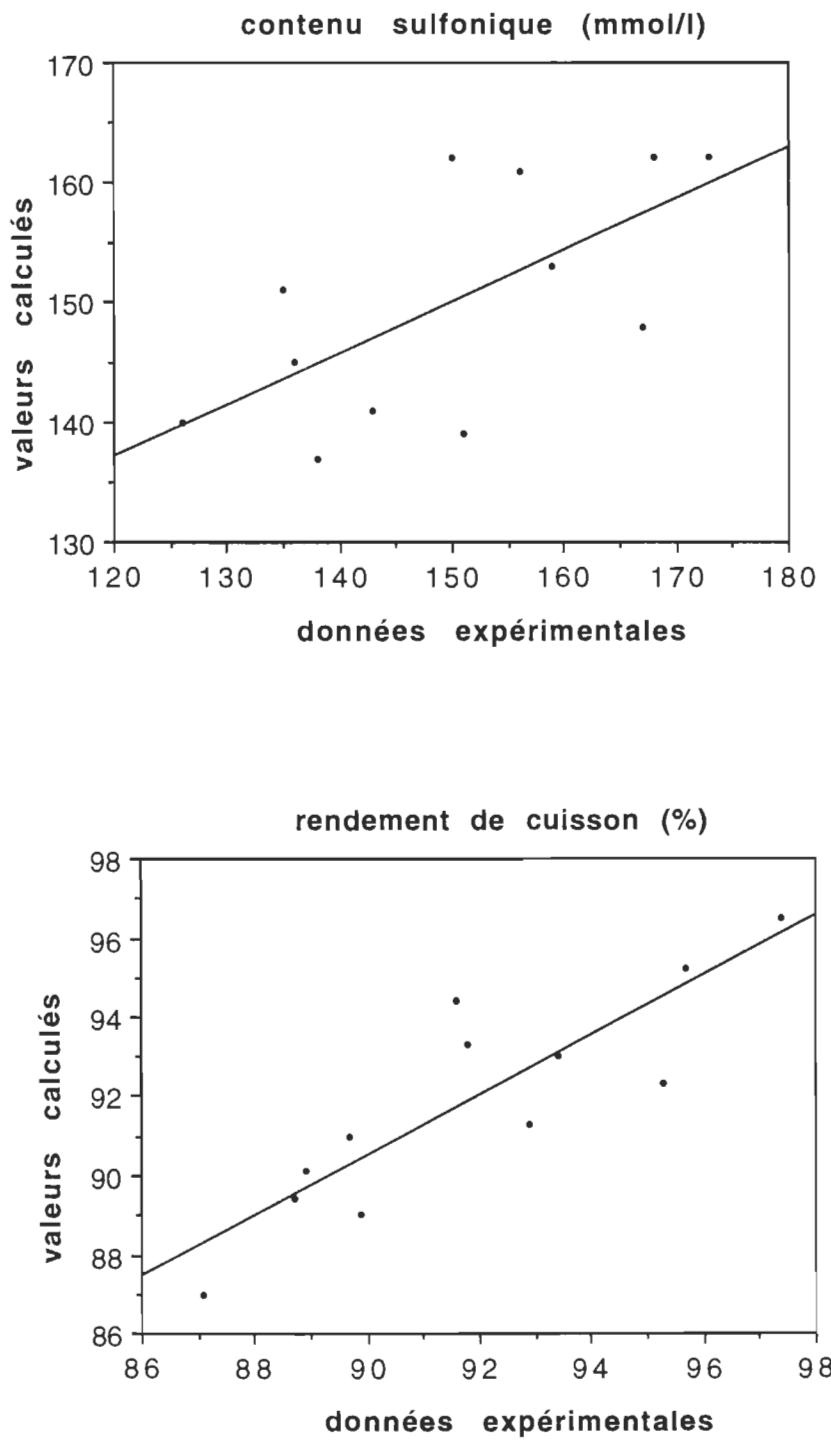


FIGURE 6.32 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant le contenu sulfonique et le rendement de la cuisson (en utilisant le moulin)

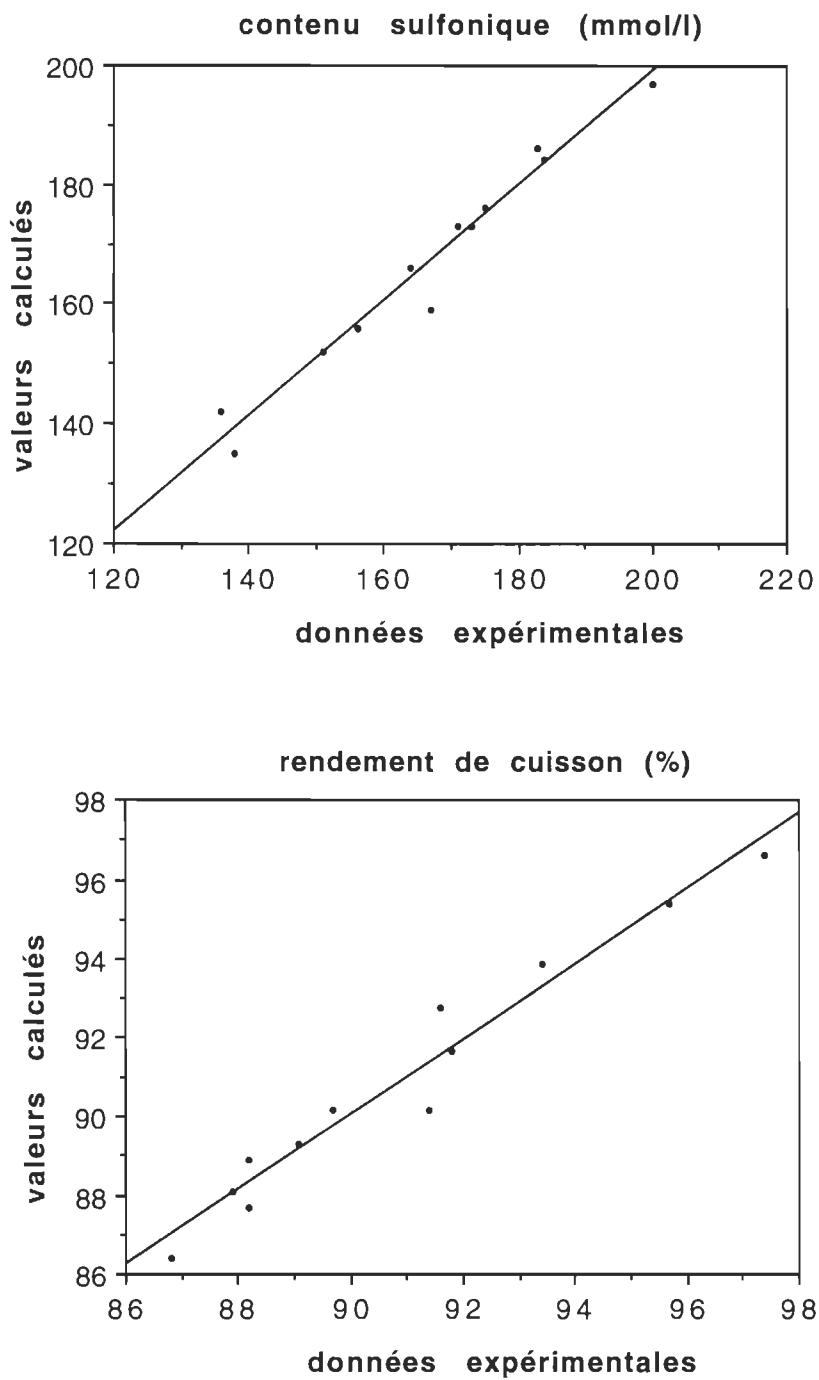


FIGURE 6.33 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant le contenu sulfonique et le rendement de la cuisson (en utilisant la presse)

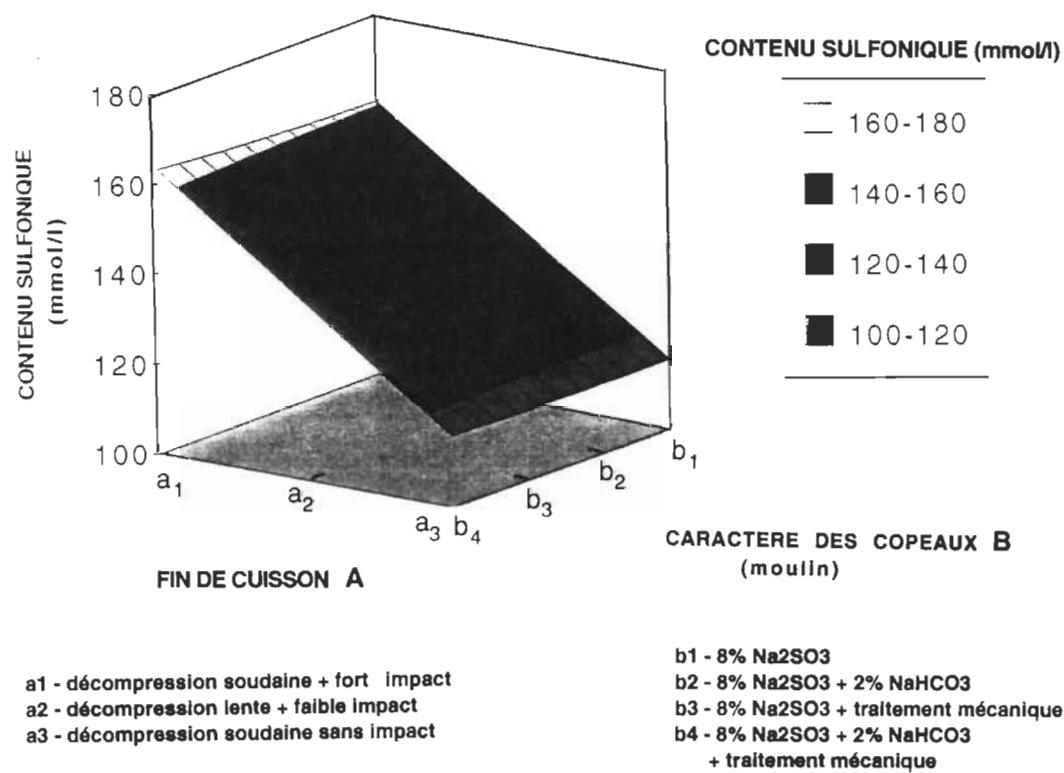


FIGURE 6.34 Surface de réponse pour le contenu sulfonique en utilisant le moulin

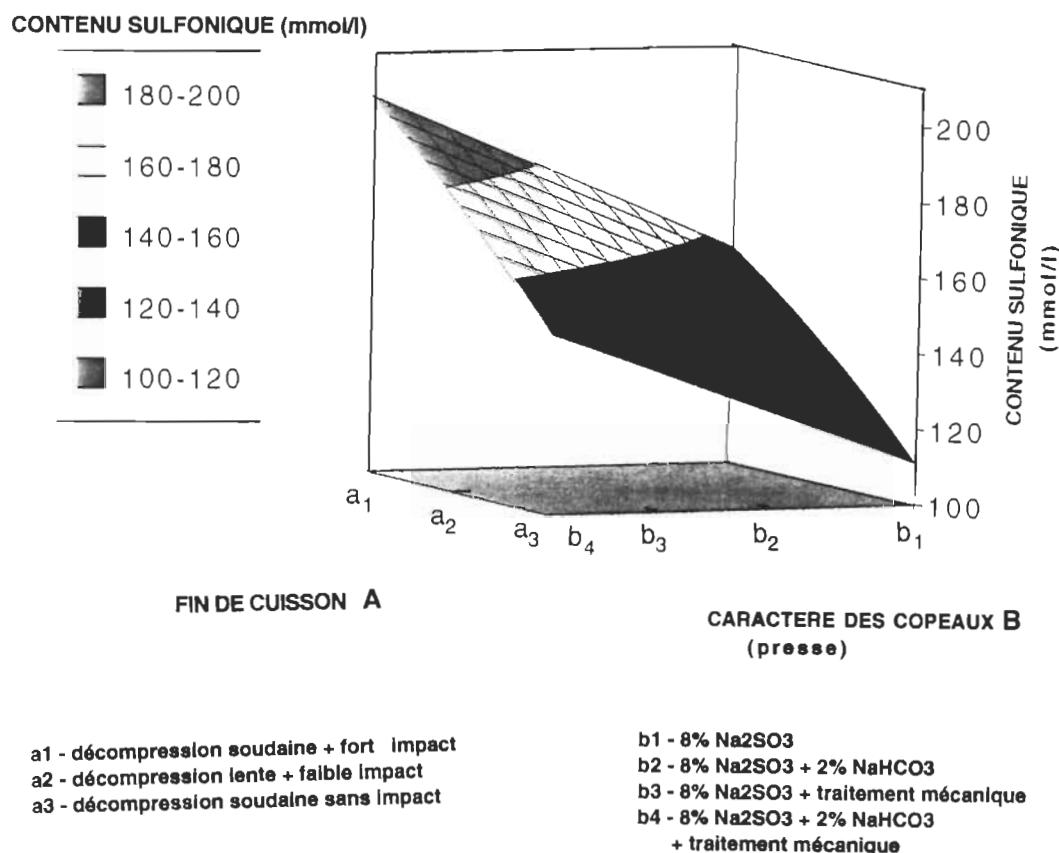


FIGURE 6.35 Surface de réponse pour le contenu sulfonique en utilisant la presse

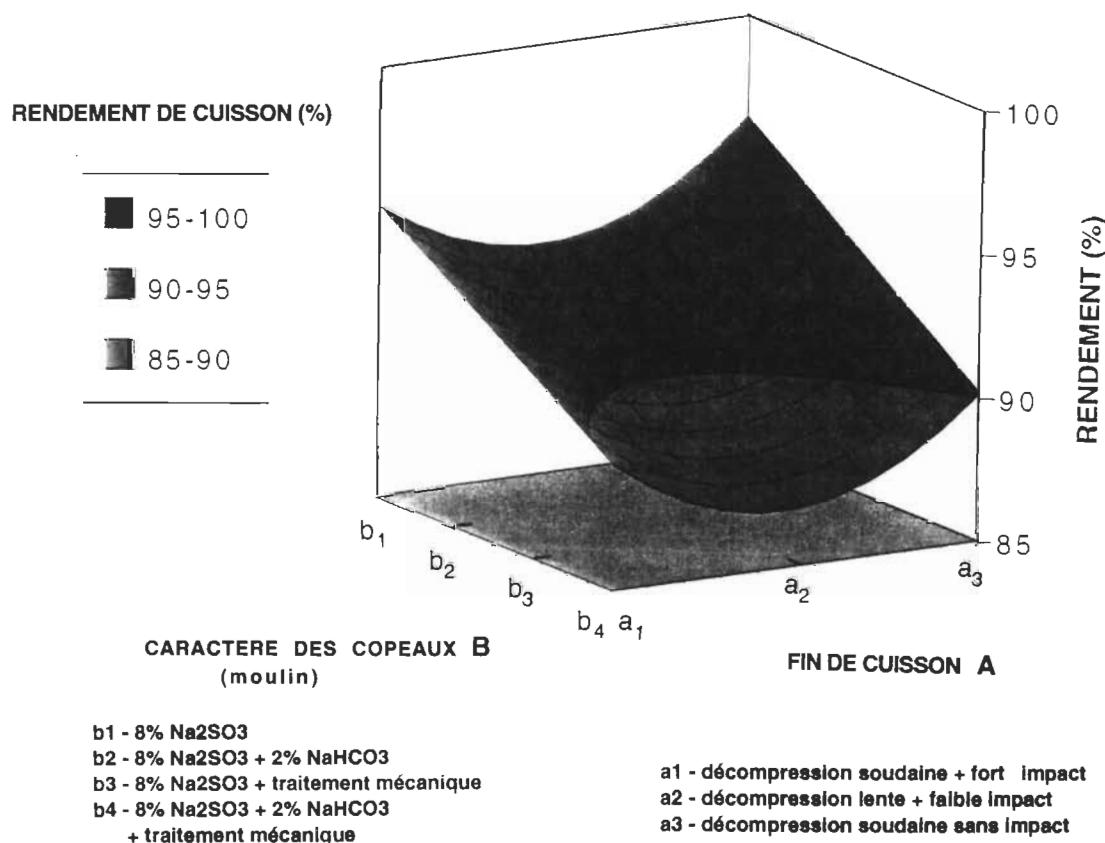


FIGURE 6.36 Surface de réponse pour le rendement de la cuisson en utilisant le moulin

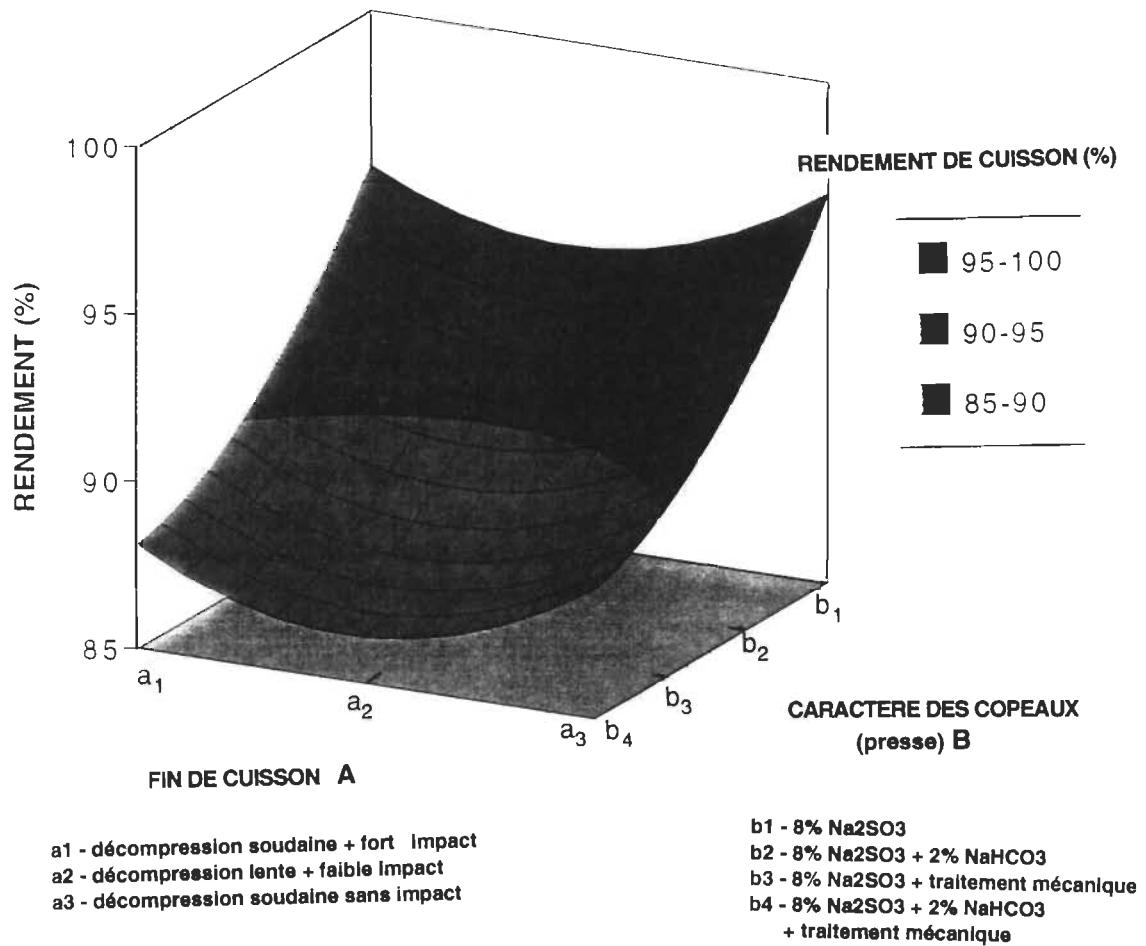


FIGURE 6.37 Surface de réponse pour le rendement de la cuisson en utilisant la presse

CHAPITRE VII

PROPRIETES DES FEUILLES DE LABORATOIRE

La résistance des feuilles de laboratoire est assurée par les facteurs favorisant les liaisons fibres à fibres (108, 109). Ces facteurs sont exposés dans la partie théorique (éq. 3.5). La présente recherche a évalué, dans les chapitres 6.4 et 6.5, les facteurs suivants: la longueur moyenne des fibres (L), la densité du matériel fibreux (p) et l'indice de rétention de l'eau (R.B.A.). Ces derniers sont plus élevés pour la pâte soudainement décompressée avec impact que pour les autres pâtes. On peut évidemment supposer que la résistance des feuilles préparées de celle-ci sera plus élevée.

7.1. LONGUEUR DE RUPTURE ET INDICE A L'ECLATEMENT

La figure 7.1 montre la variation de la longueur de rupture par rapport à la décompression soudaine ou lente avec ou sans impact des copeaux contre le réservoir de décharge. La valeur la plus élevée (7 km) a été trouvée pour la pâte imprégnée avec 8% de Na_2SO_3 , décompressée soudainement et ayant subi l'impact. Cependant, c'est en imprégnant les copeaux avec 8% de $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\%$ de NaHCO_3 que l'augmentation de la longueur de rupture a été encore plus grande (7,5 km). L'application du traitement mécanique par le moulin contribue à faire diminuer en moyenne de 0,5 km la longueur de rupture (fig. 7.2). C'est le sectionnement des fibres dans le moulin qui a causé cette diminution. Dans le cas de l'indice d'éclatement (fig. 7.3), l'augmentation due aux divers traitements mécaniques et chimiques a été environ 10%.

À la figure 7.4, on peut remarquer que pour un même niveau de contenu sulfonique (175 mmol/l), la longueur de rupture a été supérieure dans la pâte traitée brusquement à la fin de la cuisson. Cette feuille de laboratoire avait une longueur de rupture de 7 km pour un contenu sulfonique de 170 mmol/l. Pour la pâte décompressée de la même façon mais sans impact, la longueur de rupture était seulement de 6 km pour la même quantité en contenu sulfonique. Des constatations analogues ont été trouvées pour un contenu sulfonique d'environ 180 mmol/l: la pâte décompressée et ayant subi l'impact avait 7,5 km de longueur de rupture et celle seulement décompressée, environ 6,8 km. Ceci démontrerait que ce n'est pas seulement la sulfonation de la lignine qui a influencé son ramollissement, et en conséquence, a protégé la résistance mécanique. C'est le traitement mécanique à la fin de cuisson qui joue un rôle important dans la cuisson à très haute température.

7.2. RESISTANCE INTERNE

Il a été constaté que la façon par laquelle la fin de la cuisson se terminait avait une influence non seulement sur la longueur de rupture, mais aussi sur la résistance interne. La décompression soudaine et l'impact ont produit la pâte avec la résistance interne la plus élevée d'environ 15% (fig. 7.5). Si la décompression et l'impact étaient faits avec moins d'intensité, la faible résistance interne dans ces conditions serait attribuable aux pâtes où l'impact n'avait pas eu lieu. C'est-à-dire que l'impact et la décompression, même affaiblis, ont un effet plus significatif sur la résistance interne que la décompression soudaine seule.

Les différences entre les résultats qui apparaissent aux figures 7.1, 7.3 et 7.5 ont été légères. Les valeurs des erreurs expérimentales ont été placées sur chaque colonne afin de clarifier ces figures. De plus, ces résultats ont été évalués statistiquement pour déterminer leur signification. Le tableau 7.1 montre la

longueur de rupture et la résistance interne des feuilles préparées à partir des copeaux traités dans le moulin, en fonction des facteurs indépendants A et B. Ces relations ont des coefficients de détermination R^2 relativement plus faibles (de 0,72 à 0,83) en comparaison avec les résultats issus des copeaux traités dans la presse (de 0,91 à 0,92) qui sont présentés au tableau 7.2. Une conclusion similaire été mise en lumière par le test de Fisher. Les résultats sont présentés graphiquement aux figures 7.6 à 7.11 pour la longueur de rupture et la résistance interne. La diminution de la signification des facteurs A et B, dans le cas du traitement mécanique dans le moulin, peut être expliquée par la sélection des fibres dans cet appareil et par un niveau insuffisant de sulfonation et de gonflement des copeaux, si on les compare à ceux issus de la presse.

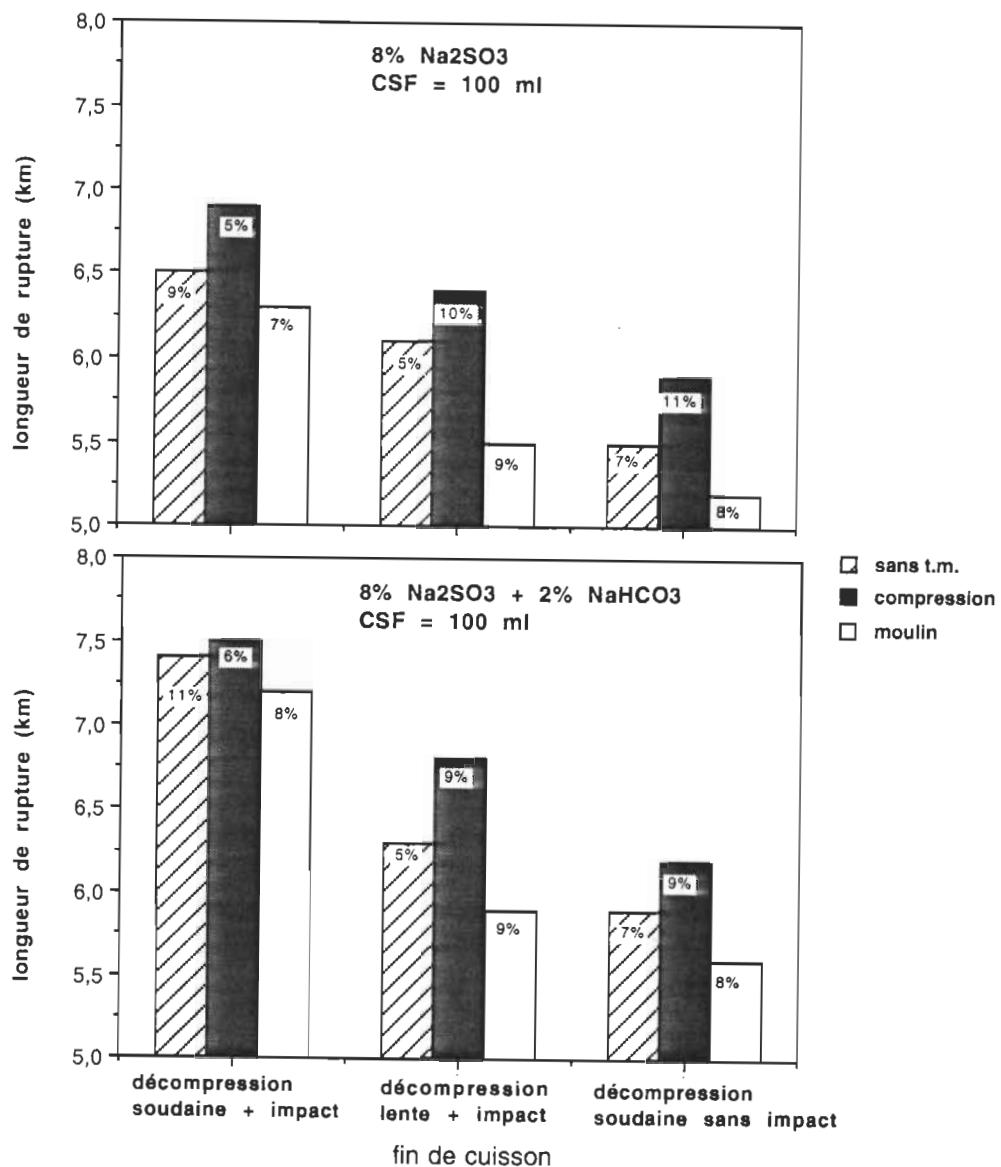


FIGURE 7.1 Longueur de rupture en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques où les pourcentages correspondent aux erreurs expérimentales

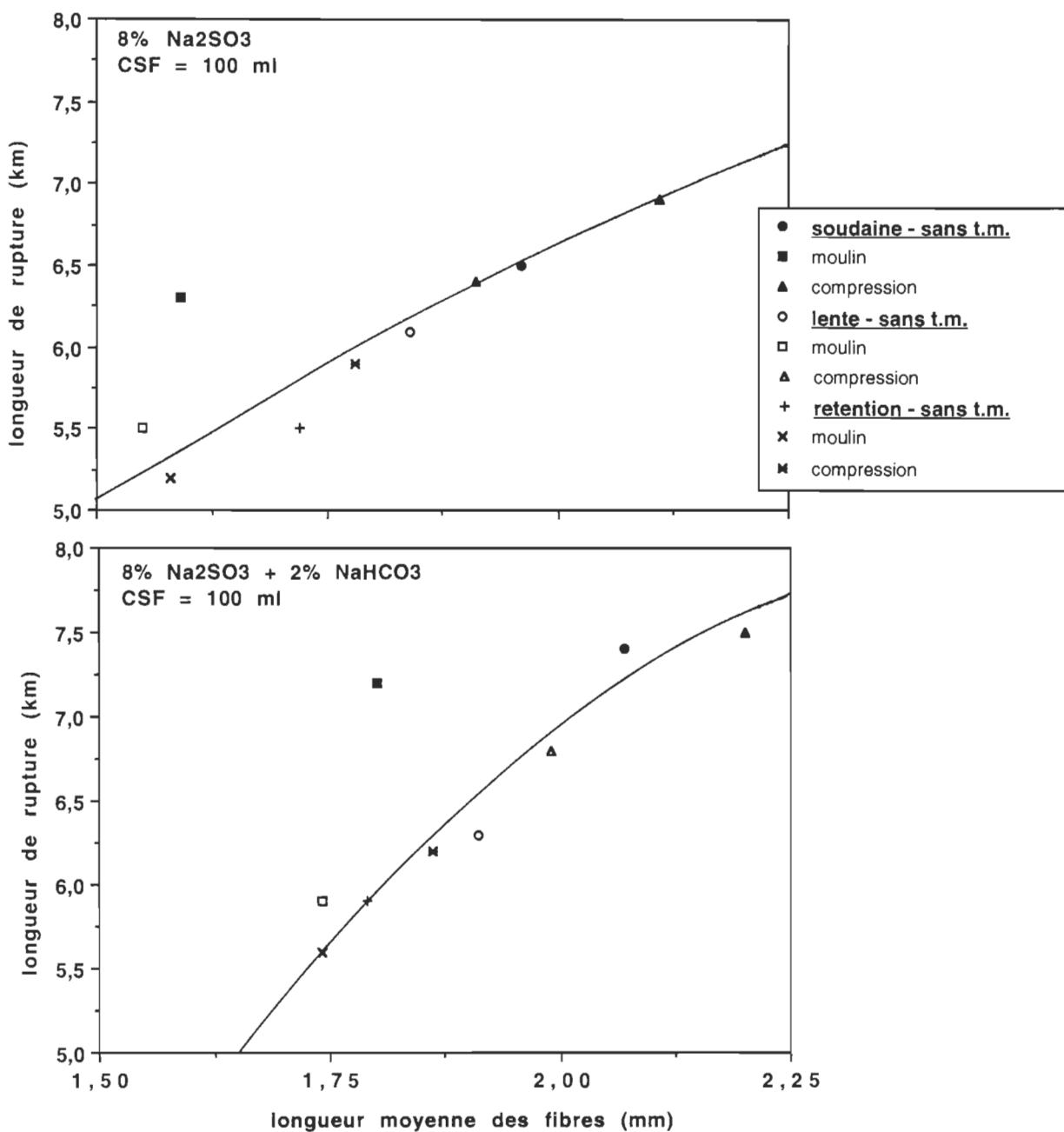


FIGURE 7.2 Longueur de rupture en fonction de la longueur moyenne des fibres pour différents traitements mécaniques et chimiques

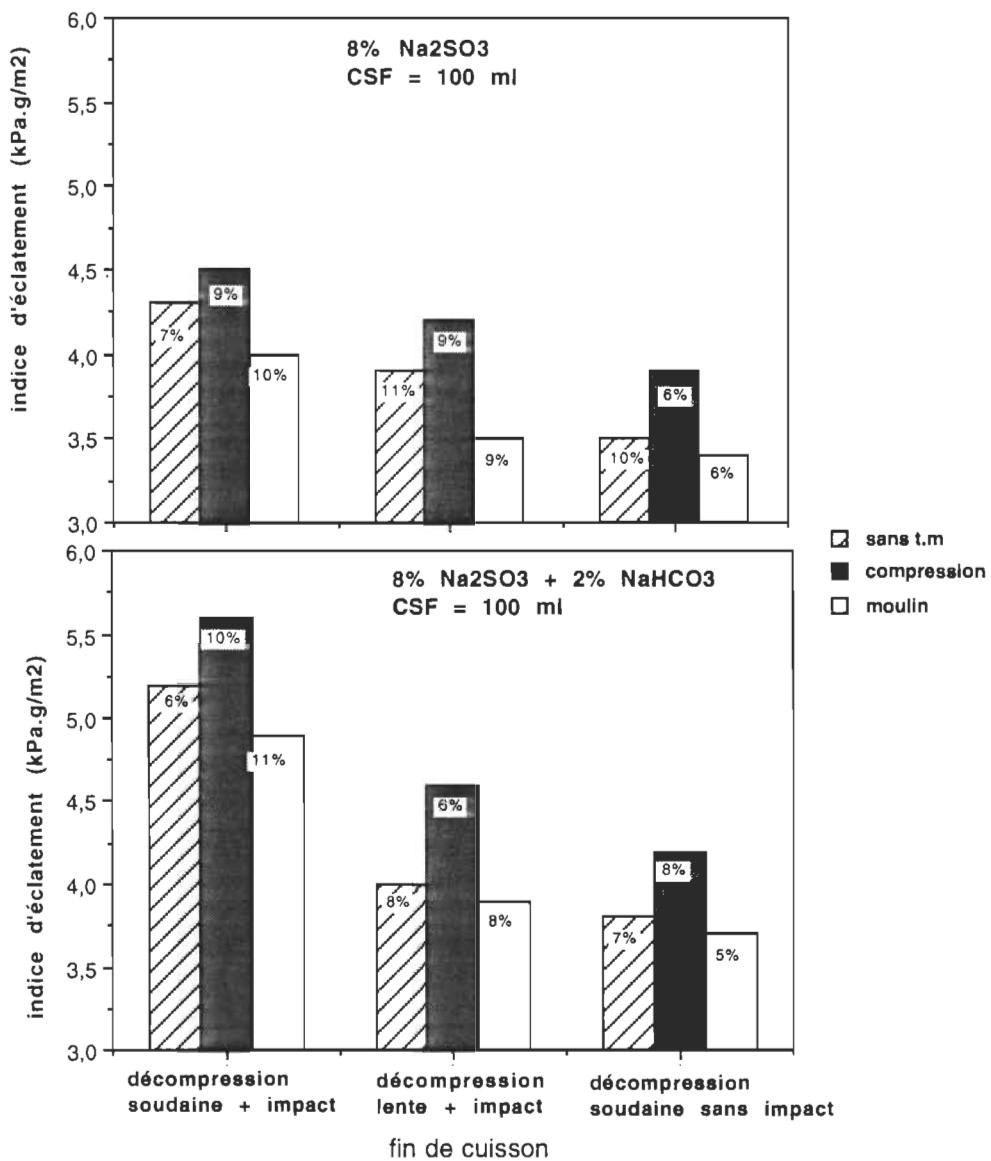


FIGURE 7.3 Indice à l'éclatement en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques où les pourcentages correspondent aux erreurs expérimentales

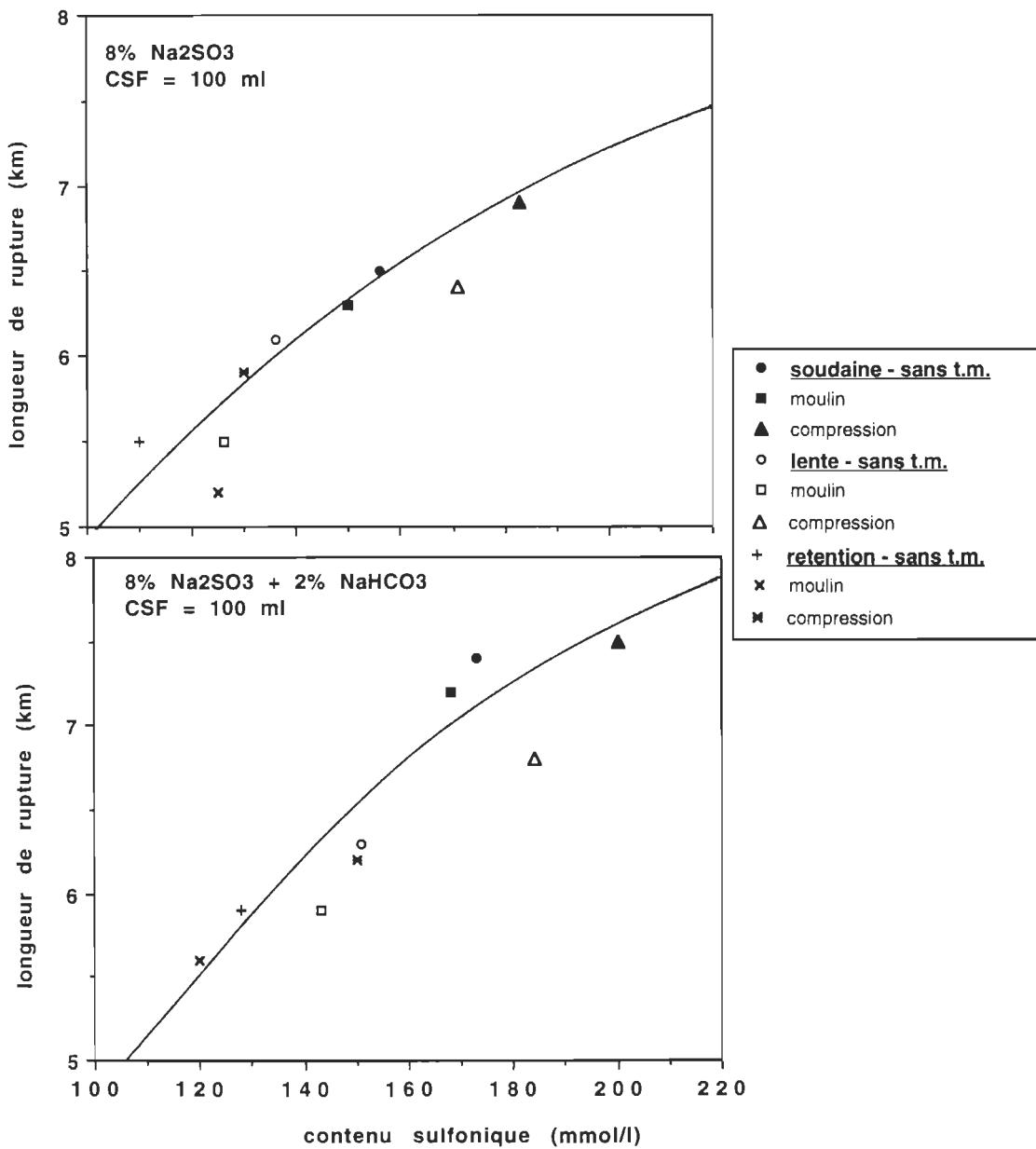


FIGURE 7.4 Longueur de rupture en fonction du contenu sulfonyque pour différents traitements mécaniques et chimiques

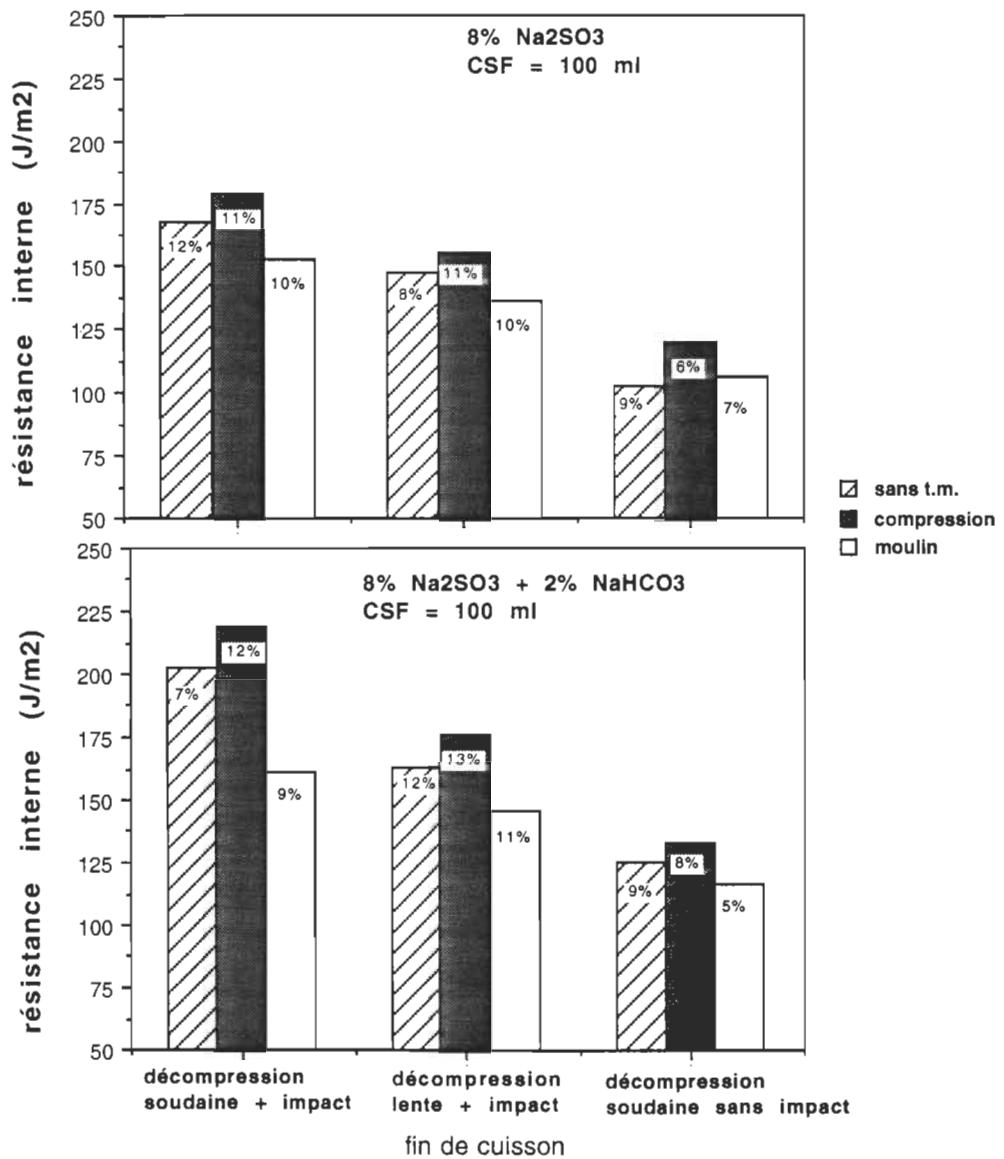


FIGURE 7.5 Résistance interne (Scott Bond) en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques où les pourcentages correspondent aux erreurs expérimentales

TABLEAU 7.1 Analyse de variances pour la résistance mécanique des feuilles en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique du moulin

VARIABLE DEPENDANTE	COEFFICIENTS DES EFFETS ET DE LEURS INTERACTIONS									
	<<intercept>>	A	B	A * B	A * A	B * B	R ²	test de Fisher (F)	F sig.	estimation de la régression
longueur de rupture (km)	7,2	-1,48	0,03	-0,07	0,25	0,02	0,72	3,12	0,09	non-significative
Scott Bond Test (J/m ²)	161,7	-15,8	7,93	4,70	-6,3	-4,0	0,83	5,67	0,03	non-significative

TABLEAU 7.2 Analyse de variances pour la résistance mécanique des feuilles en fonction de la fin de la cuisson (facteur A) et des sortes de copeaux (facteur B) en utilisant le traitement mécanique de la presse

VARIABLE DEPENDANTE	COEFFICIENTS DES EFFETS ET DE LEURS INTERACTIONS									
	<<intercept>>	A	B	A*B	A*A	B*B	R ²	test de Fisher (F)	F sig.	estimation de la régression
longueur de rupture (km)	8,15	-0,85	0,35	-0,02	0,08	-0,02	0,91	11,7	0,01	significative
Scott Bond Test (J/m ²)	179,9	-12,5	13,7	-2,20	-4,5	0,08	0,92	13,7	0,00	significative

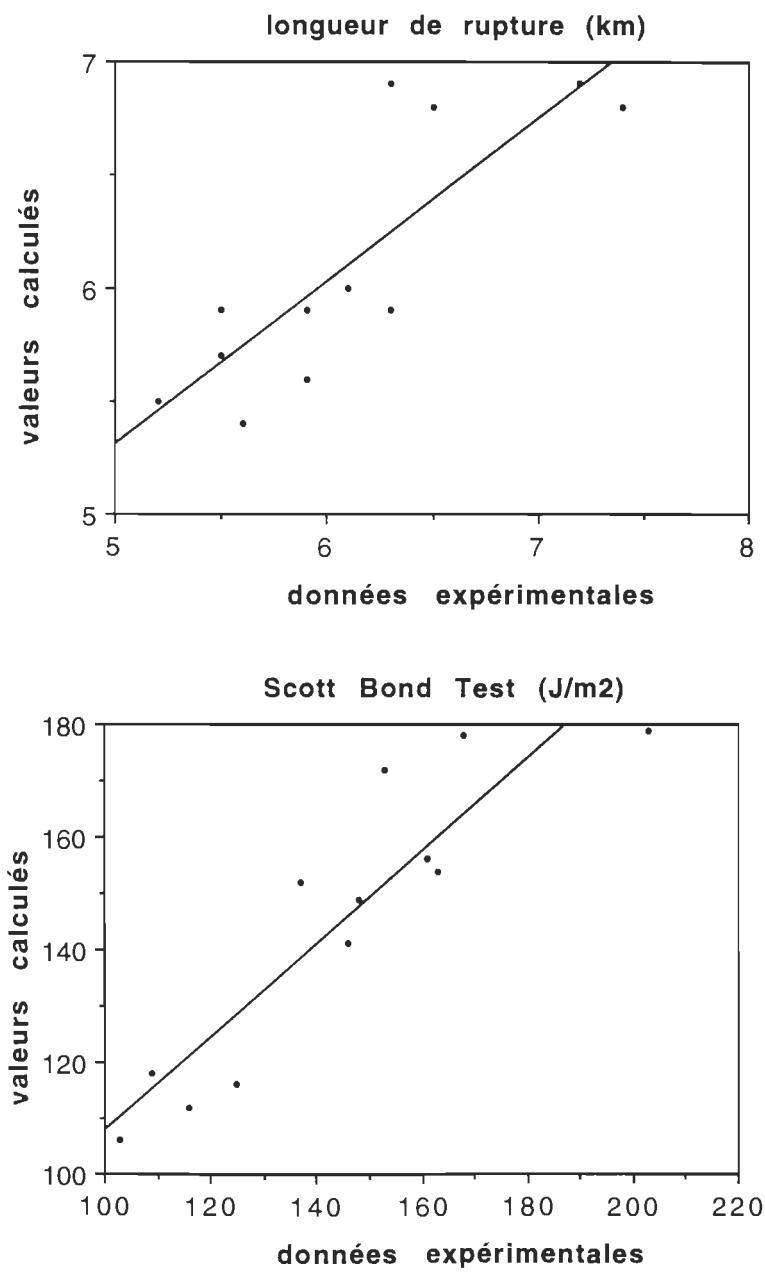


FIGURE 7.6 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant la longueur de rupture et la résistance interne (en utilisant le moulin)

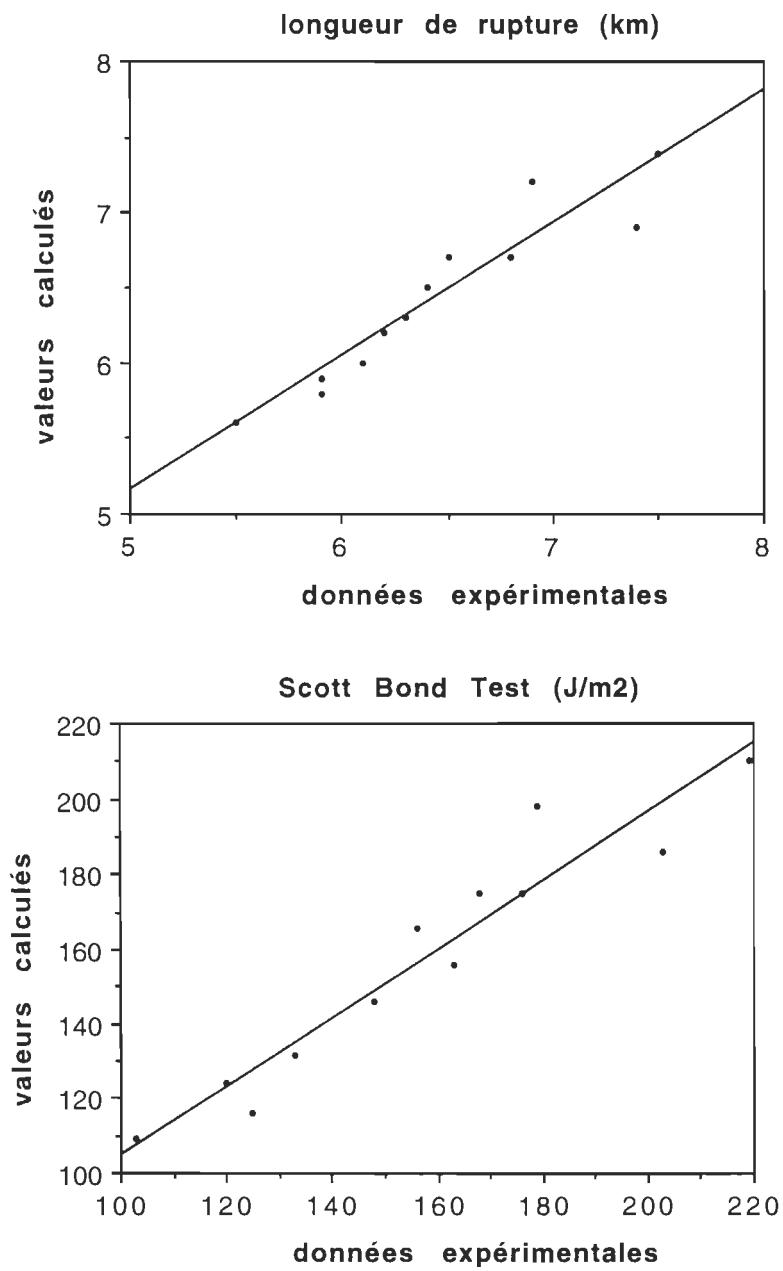


FIGURE 7.7 Valeurs calculées en fonction des données expérimentales concernant la longueur de rupture et la résistance interne (en utilisant la presse)

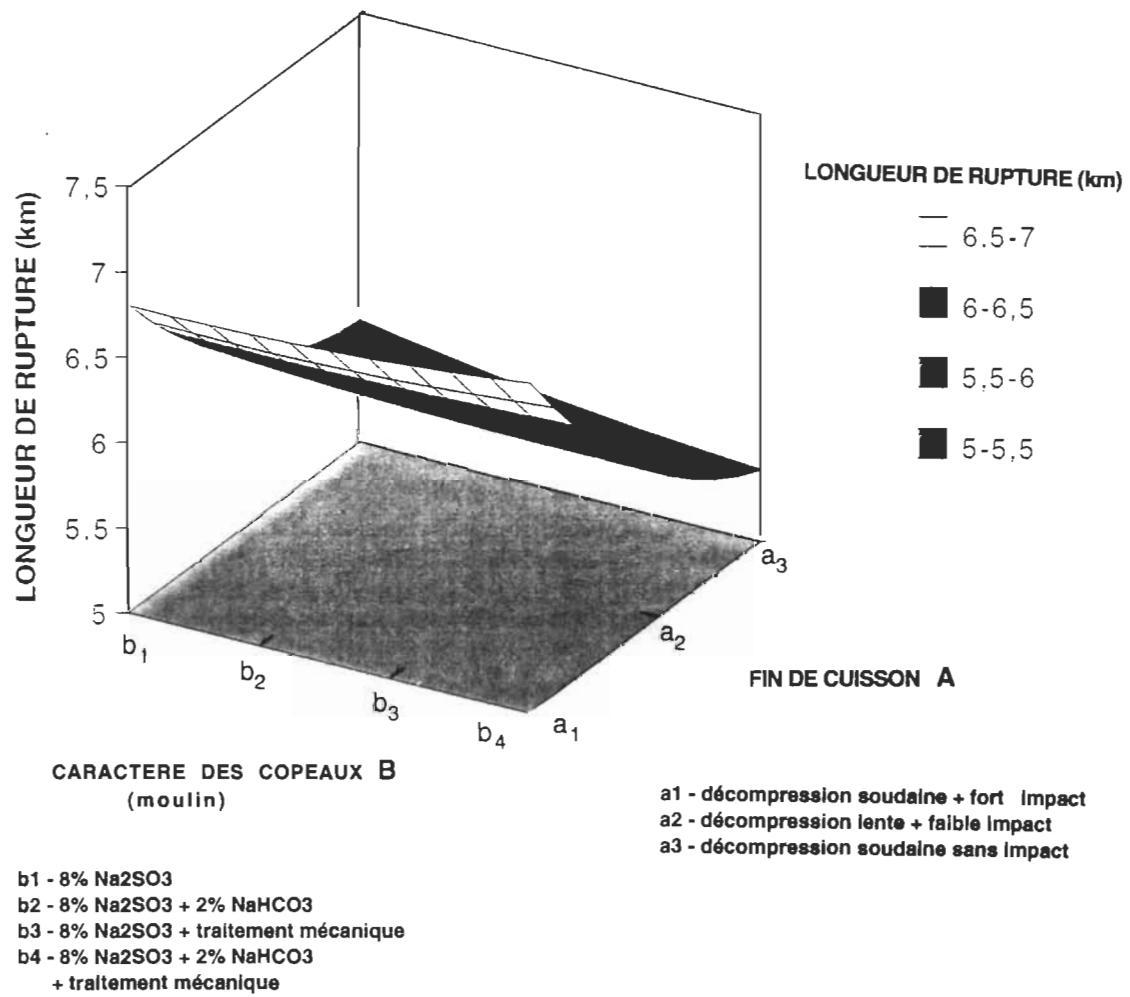


FIGURE 7.8 Surface de réponse pour la longueur de rupture en utilisant le moulin

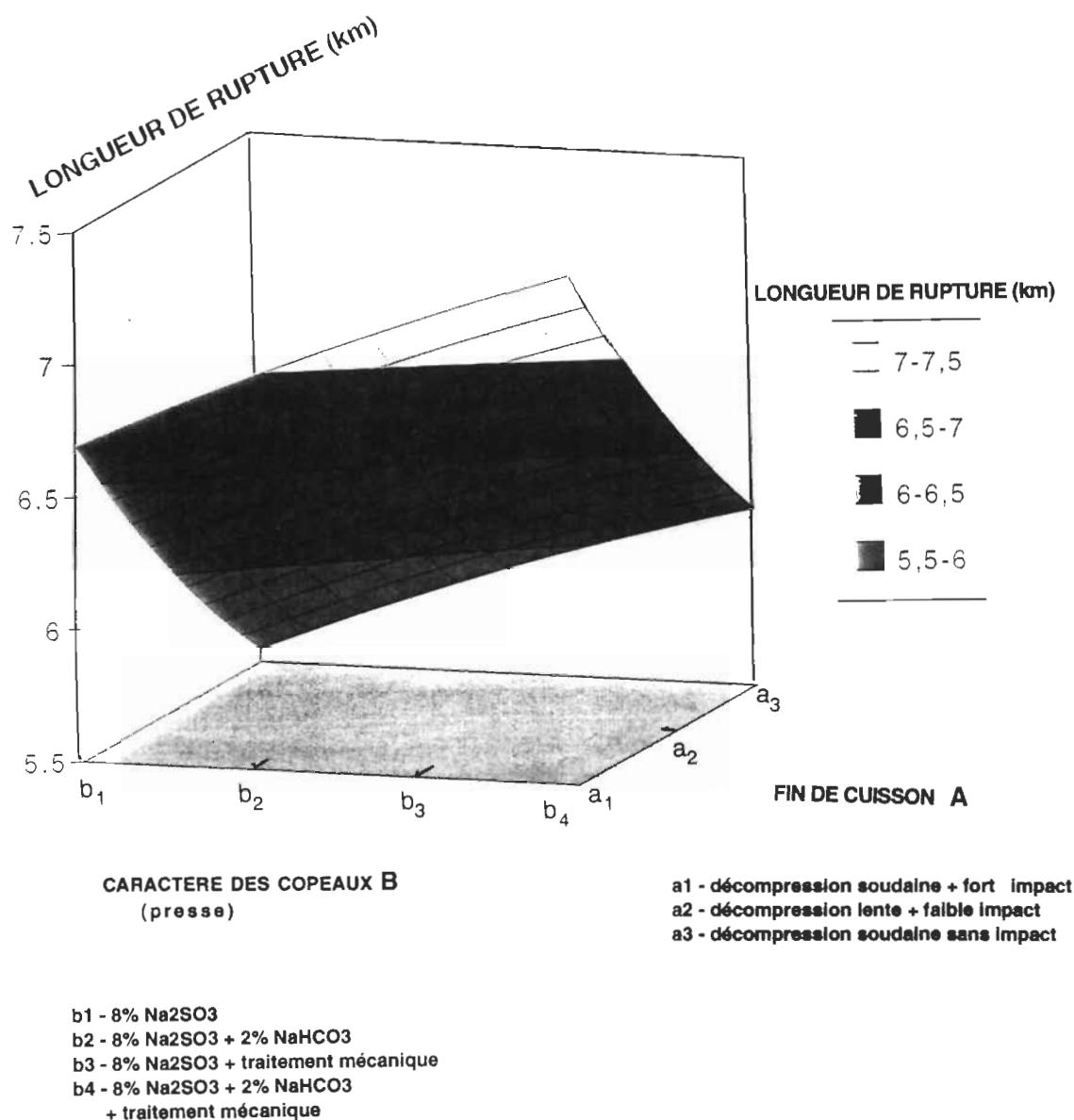


FIGURE 7.9 Surface de réponse pour la longueur de rupture en utilisant la presse

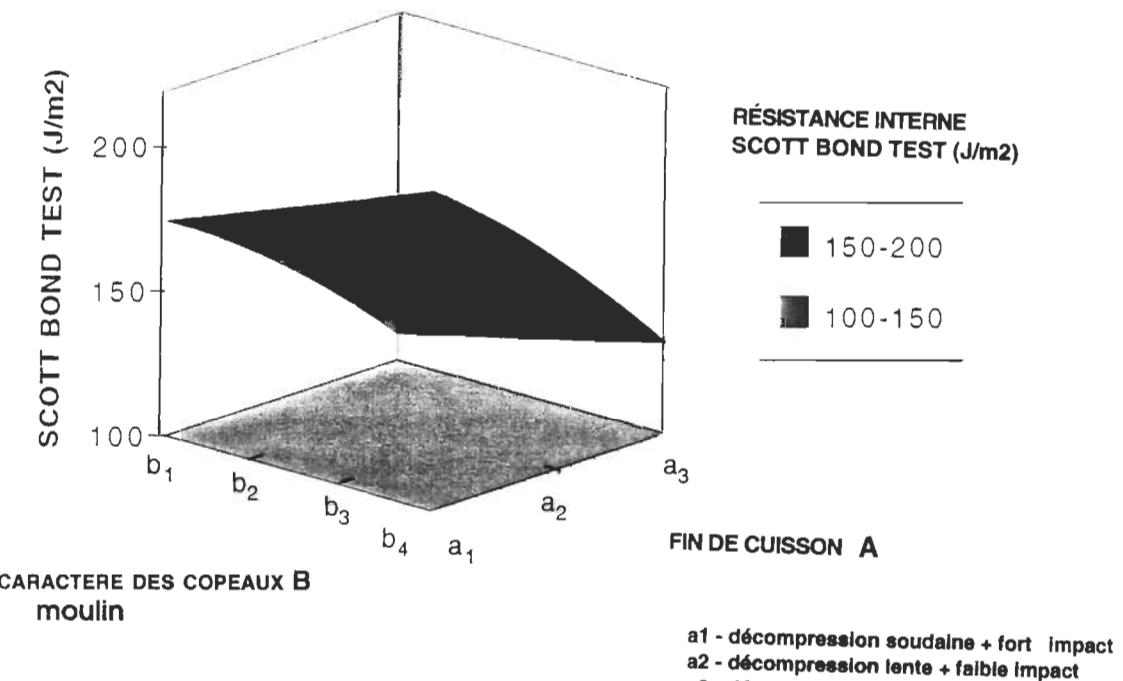


FIGURE 7.10 Surface de réponse pour la résistance interne en utilisant le moulin

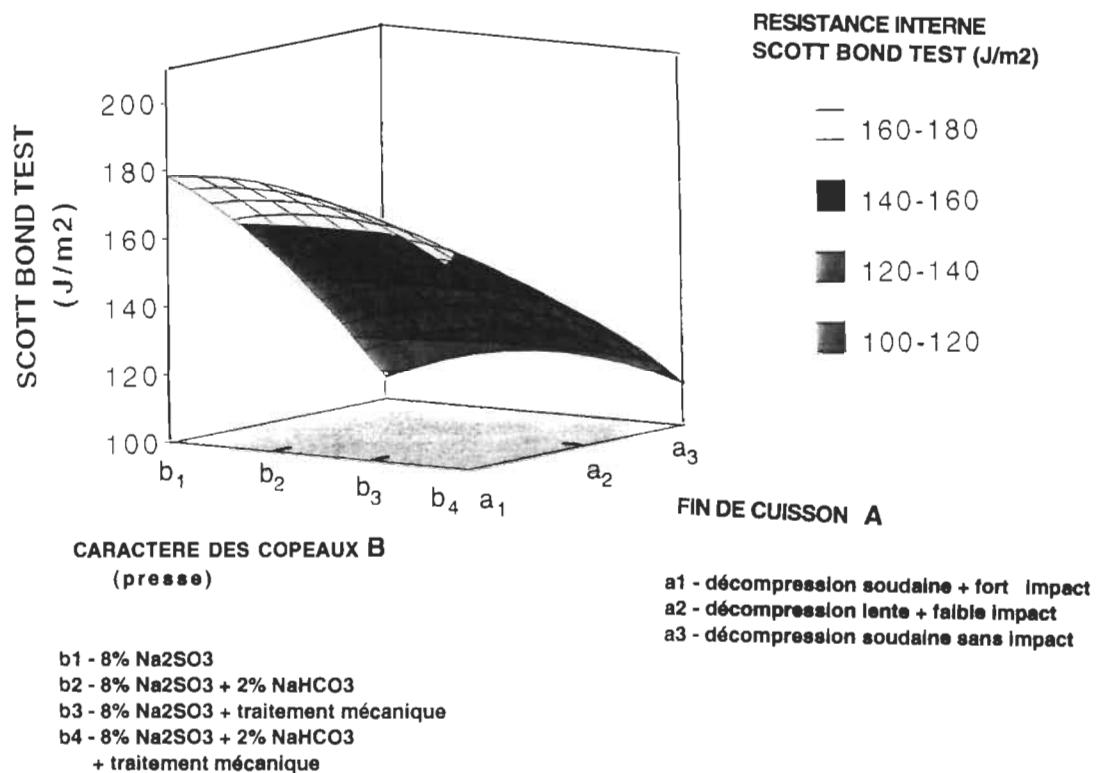


FIGURE 7.11 Surface de réponse pour la résistance interne en utilisant la presse

7.3. INDICE DE DECHIRURE

La figure 7.12 montre l'indice de déchirure en fonction des divers traitements mécaniques et chimiques. L'utilisation du moulin a causé une diminution moyenne de $0,4 \text{ mN.g/m}^2$ de l'indice de déchirure pour un indice d'égouttage comparable. Cet indice est plus élevé de $0,5 \text{ mN.g/m}^2$ pour les copeaux préalablement traités dans la presse. L'addition de 2% de NaHCO_3 dans la solution d'imprégnation contribue, avec 8% de Na_2SO_3 , à augmenter de $0,5 \text{ mN.g/m}^2$ l'indice de déchirure. Le traitement mécanique brusque à la fin de la cuisson augmente l'indice déchirure d'environ 15% (fig. 7.12). Ces changements s'expliquent par les mêmes causes que dans le cas de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement.

7.4. ENERGIE A LA RUPTURE

L'énergie à la rupture a augmenté d'environ 20% (fig. 7.13) lorsque la décompression a été brusque et suivie par l'impact. L'utilisation de 8% de Na_2SO_3 , dans la solution d'imprégnation, a produit une augmentation de 25% et la solution de 8% de $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\%$ de NaHCO_3 de 35%. Cette importante augmentation peut être expliquée par un gonflement supérieur des fibres mesuré par l'indice de rétention de l'eau de gonflement (fig. 7.14).

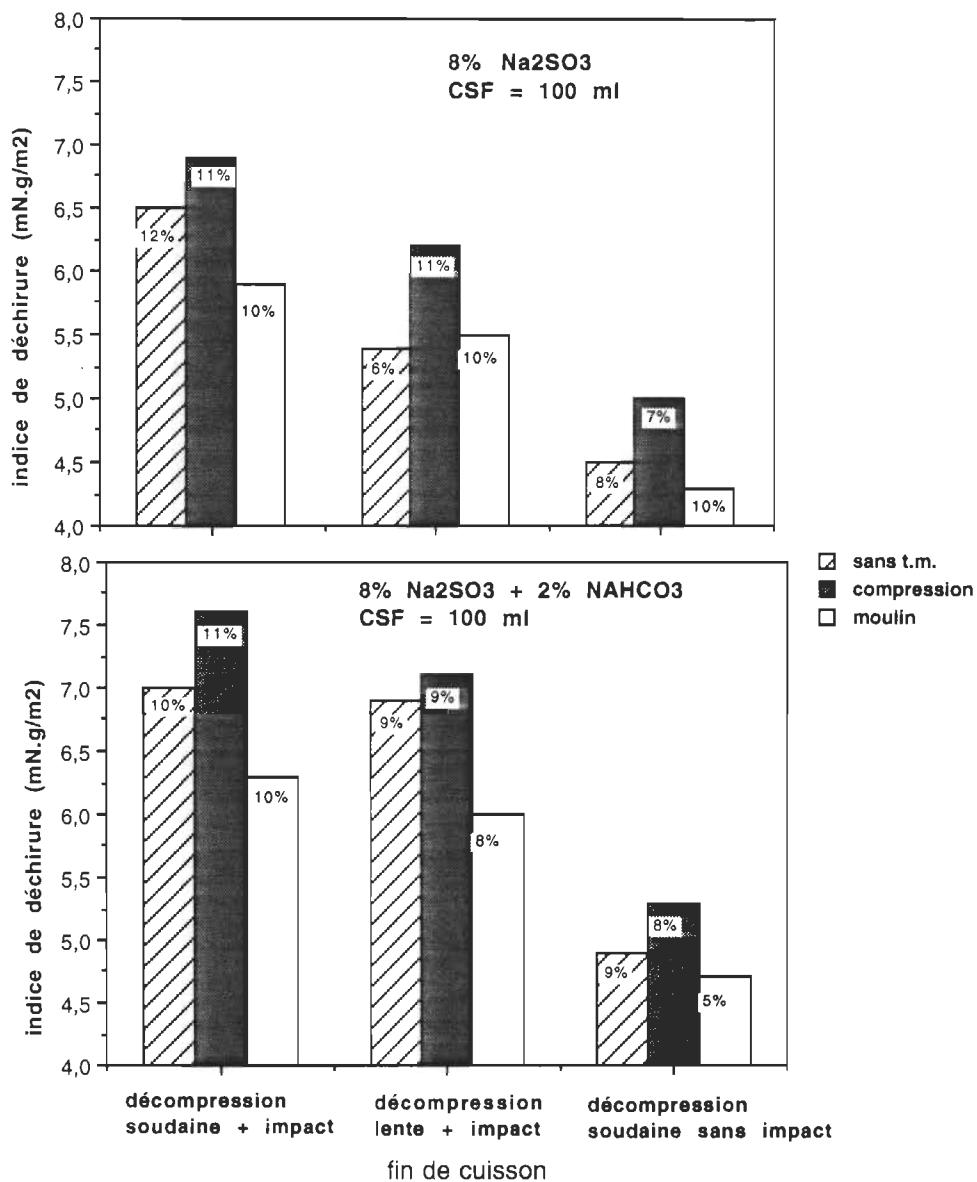


FIGURE 7.12 Indice de déchirure en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques où les pourcentages correspondent aux erreurs expérimentales

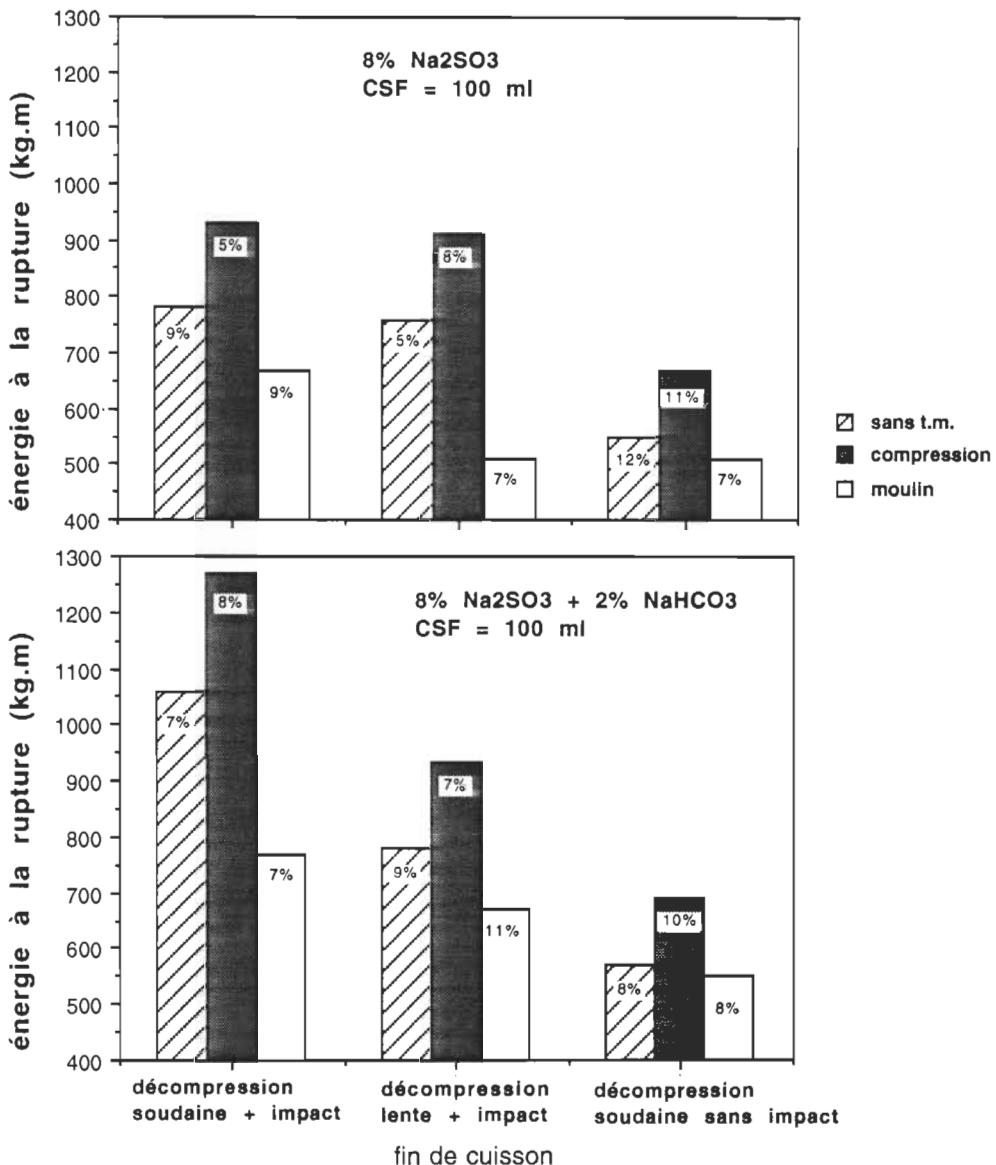


FIGURE 7.13 Énergie à la rupture en fonction des différents traitements mécaniques et chimiques où les pourcentages correspondent aux erreurs expérimentales

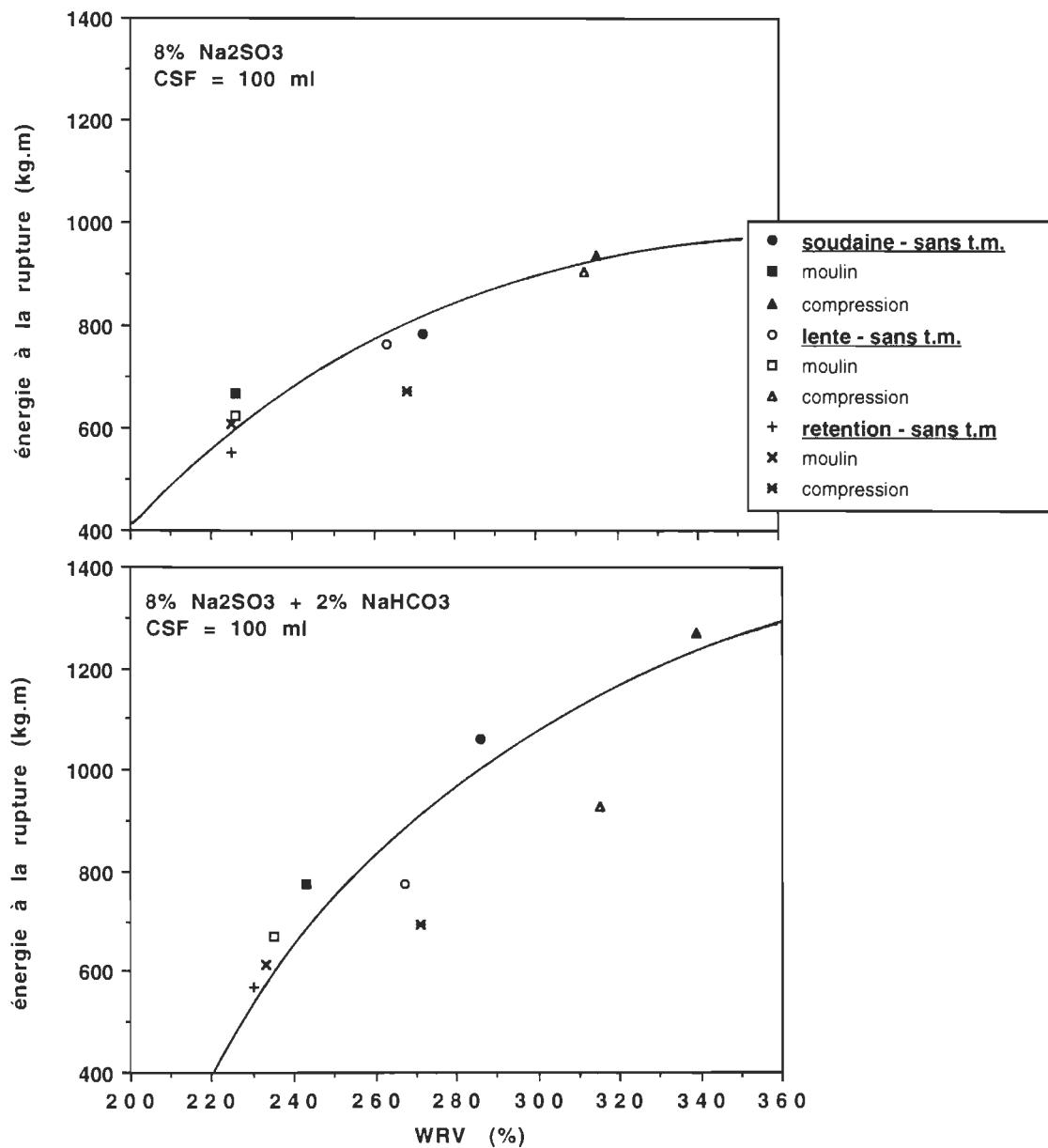


FIGURE 7.14 Énergie à la rupture en fonction de l'indice de rétention de l'eau de gonflement pour différents traitements mécaniques et chimiques

CHAPITRE VIII

CONCLUSION

Il a été trouvé que la résistance mécanique à la traction du bois d'épinette noire, en forme d'os de chien, diminuait lorsqu'on appliquait des traitements chimiques et/ou mécaniques et/ou thermiques. Concernant les traitements chimiques, ils ont engendré une diminution de la résistance du bois en réduisant des liaisons entre la lignine, la cellulose et les hémicelluloses et en augmentant positivement son gonflement et son allongement à la rupture. On a trouvé que la présence de l'agent de gonflement (le bicarbonate de sodium) a stabilisé le pH et protégé le bois contre les réactions de dégradation.

L'étude par la microscopie électronique a confirmé que la décompression soudaine à haute température pouvait être une cause de l'affaiblissement des liaisons dans l'environnement des rayons et des ponctuations. Donc, cela laisse entendre que ce traitement mécanique pouvait aider au pelage et à la défibration. Pour sa part, le bicarbonate de sodium dans la solution d'imprégnation, gonflait les trachéides et, s'il était accompagné par le traitement mécanique, son influence devenait plus prononcée. Aussi, on peut supposer une influence majeure des traitements chimiques qui, jumelés à la haute température, accéléraient le ramollissement et en conséquence, provoquaient une diminution des propriétés mécaniques du bois.

Les résultats ont aussi montré que l'application du traitement mécanique, sur les copeaux avant la cuisson, fait par le moulin

Brabender a facilité le raffinage. Sa combinaison avec le traitement chimique a été encore plus positive vis-à-vis la diminution du temps de raffinage. En contre partie, une diminution d'environ 15 à 20% de la longueur moyenne des fibres traitées mécaniquement a été observée et par la suite, une diminution de la résistance mécanique des feuilles s'en est suivie. Cette diminution s'est produite uniquement à la suite du traitement mécanique dans le moulin Brabender.

Les résultats du traitement mécanique, fait par la presse Dake, ont confirmé que la compression a partiellement déstructuré les copeaux, a amélioré la pénétration des solutions d'imprégnation et a favorisé le ramollissement de la lignine par la sulfonation et par le gonflement. Par le fait même, le procédé de raffinage s'est exécuté avec plus de facilité et de rapidité.

Le relâchement de la compression a entraîné indirectement une augmentation du contenu sulfonique à cause de l'absorption plus élevée des solutions d'imprégnation. Ce fait a influencé positivement le caractère hydrophile des fibres, lesquelles ont produit, dans la pâte, un plus grand nombre de liaisons entre elles. Ce développement a été plus grand pour la compression jumelée au traitement chimique, car les changements chimiques qui surviennent à la surface des fibres engendrent des liaisons encore plus fortes.

La décompression soudaine et l'impact contre le réservoir de décharge ont permis de produire un traitement mécanique sur les copeaux. Les fibres préparées dans ces conditions avaient la vitesse d'hydratation la plus élevée. Ces fibres ont été plus longues car le temps de leur raffinage a été plus court et leur probabilité d'être sélectionnées, plus faible. Ces fibres défibrées et plus flexibles amélioraient la formation des liaisons. L'ouverture

mécanique de la structure des fibres a facilité les changements chimiques et a amélioré leurs effets sur les propriétés de celles-ci.

La décompression lente avec faible impact a produit des changements chez les fibres qui ont été moins importants que ceux causés par la décompression soudaine avec impact. La décompression soudaine sans impact a été encore moins significative. Ce fait prouve que l'impact joue un rôle important dans le processus de mise en pâte avec cuisson à très haute température, même si cet impact est faible.

Les résultats de l'analyse de régression ont prouvé que la modification des facteurs indépendants A (la fin de la cuisson) et B (les sortes de copeaux) ont influencé significativement les changements physiques, chimiques et papetiers des fibres pendant le procédé de mise en pâte avec cuisson à très haute température.

CHAPITRE IX

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Kokta,B.V.; Deming,Z., "Black Spruce Pulping: A Comparison of Explosion and Conventional Chemimechanical Pulping Process", IPPTA, 3(2): 121- 126 (1991).
2. Carrasco,F.; Kokta,B.V.; Ahmed,A.; Garceau,J.J., "Ultra - High-Yield Pulping: Relation Between Pulp Properties and Fiber Characteristics by Multiple Linear Regression", Inter. Tappi Conference, Orlando , Book 1: 407 (1991)
3. James,W.L., "Research Needs in Wood Physics: A Broad Overview", Wood and Fiber Science, 20(2): 277 - 294 (1988).
4. Stamm,A.J., "Thermal Degradation of Wood and Cellulose", Industrial and Engineering Chemistry, 48(3): 413 - 418 (1956).
5. Stone,E.J., "The Rheology of Cooked Wood", Tappi J., 38(8): 449 - 459 (1955).
6. Atack,D; May,W.D.; Morris,E.L.; Sproule,R.N., "The Energie of Tensile and Cleavage Fracture of Black Spruce", Tappi J., 44(8): 555 - 567 (1961).
7. Goring,D.A.I., "Thermal Softening of Lignine, Hemicellulose and Cellulose", Pulp and Paper Magazine of Canada, 34: T517 - T527 (1963).
8. Koran,Z., "Tensile Properties of Spruce under Different Conditions", Wood and Fiber, 11(1): 38 - 49 (1979).
9. Koran,Z., "Energy Consumption in Mechanical Fibre Separation as a Function of Temperature", Transaction, 7(2): TR40 - TR44 (1981).
10. Koran,Z., "Wood Failure under Torsional Loading as a Function of Temperature", Wood and Fiber Science, 16(1): 12 - 19 (1984).

11. Koran,Z.; Salmén,L., "Shear Strength Analysis of Spruce in a Controlled Environment", *Svedsk Papperstidning*, 88 (9): R90-R95 (1985).
12. Yeh,B.; Schniewind,A.P., "Elasto-Plastic Fracture Mechanics of Wood Using The J-Integral Method", *Wood and Fiber Science*, 24(3): 364 - 376 (1992).
13. Lagergren,S.; Rydholm,S.; Stockman,L., "Studies on the Interfibre Bonds in Wood", *Svedsk Papperstidning*, 60(7): 632 - 644 (1957).
14. Höglund,H; Sohlin,U; Tistad,G., "Physical Properties of Wood in Relation to Chip Refining", *Tappi J.*, 59(6): 144 - 147 (1976).
15. Vikström,B.; Nelson,P., "Mechanical Properties of Chemically Treated Wood and Chemimechanical Pulps", *Tappi J.*, 63(3): 87 - 91 (1980).
16. Heitner,C; Atack,D., "Dynamic Mechanical Properties of Sulphonated Eastern Black Spruce", *Transactions*, 5(4): TR 99 - TR108 (1979).
17. Heitner,C; Atack,D., "Dynamic Mechanical Properties of Sulphite Treated Aspen, I SWPC, vol. 2: 36 - 41 (1983).
18. Sliker,A., "Young's Modulus Parallel to the Grain in Wood as a Function of Strain Rate, Stress Level and Mode of Loading", *Wood and Fiber*, 4(4): 325 - 333 (1973).
19. Akande,J.A.; Kyanka,G.H., "Evaluation of Tensile Fracture of Aspen Using Fractographic and Theoretical Methods", *Wood and Fibre Science*, 22(3): 283 - 297 (1990).
20. Sliker,A.; Yu,Y., "Elastic Constants for Hardwoods Measured from Plate and Tension Tests", *Wood and Fibre Science*, 25(1): 8 - 22 (1993).
21. Conners,T.E.; Medvecz,P.J., "Wood as a Bimodular Material", *Wood and Fibre Science*, 24(4): 413 - 423 (1992).
22. Le Cacheux, P., "Contribution à l'étude théorique de la résistance à la rupture par traction des papiers et cartons", *Papeterie*, 75: 659 - 673 (1953).
23. Frederick,E., "Rheologie: Theorie and Applications", chap. 10, Josef Kubat, *Rheology of Paper*, New York, Academic Press, p.547 - 602 (1965).

24. Luner,P.; Kärnä, A.E.U.; Donofrio,C.P., "Studies in Interfiber Bonding of Paper", *Tappi J.*, 44: 409 - 417 (1961).
25. Kubat,J.; Nyborg,L.; Steenberg,B., "Response of Paper to Low Frequency Sinusoidal Strain", *Svensk Papperstid*, 66: 754 - 768 (1963).
26. Rance,H.F., "The Formulation of Methods and Objectives Appropriate to the Rheological Study of Paper", *Tappi J.*, 39: 104 - 112 (1956).
27. Andersson,O.; Berketo,E., "Some Factors Affecting the Stress-Strain Characteristics of Paper", *Svensk Papperstid.*, 54: 437 - 451 (1951).
28. Campbell,J.G., "Structural Interpretation of Paper Elasticity", *Appita*, 16: 130 - 137 (1963).
29. McKenzie,A.W., "The Structure and Properties of Paper", *Aust.J.Appl.Sci.*, 11: 451-459 (1960).
30. Arlov, A.P., "Load - Elongation Properties of Paper Sheet Made from Bauer-McNefft Fractions of Beaten Sulphite Pulp", *Norsk Skogind.*, 13: 342 - 355 (1959).
31. Forgacs,O.L., "The Characterisation of Mechanical Pulps", *Pulp & Paper Magazine of Canada*, 64(2): T 89 - T 93 (1963).
32. Shallhorn,P.; Karnis,A., "Tear and Tensile of Mechanical Pulps", *Transaction, TR 92 - TR 99* (1979).
33. Seth, R.S.; Page,D.H., "Fiber Properties and Tearing Resistance", *Paper Physics Conference*, Montreal, (1987).
34. Mannström,B., "On the Characterization of Mechanical Pulps", *International Mech. Pulping Conference*, Atlanta, p.61 (1968)
35. Vecchi,E. "Quality Control of Poplar Groundwood: Factors Related to the Structural Composition of the Pulp", *Tappi J.* 52(12): 2390 - 2396 (1969).
36. Clark,J.D.A., "Components of the Strength Qualities of Pulps", *Tappi J.*, 56(7): 122 - 127 (1973).
37. Page,D.H., "A Theory for the Tensile Strength of Paper", *Tappi J.*, 52(4): 674 - 681 (1969).
38. Sumi,Y.; Nakano,J.; Iwaida,T., "Factors Influencing the Sheet Strength of High Yield Sulfite Pulp", *The ACS/CSJ Chemical Congress*, Paper No.58: (1979).

39. Skowrovska,J.; Robertson,A.A., "A Phenomenological Study of The Tensile Deformation Properties of Paper", *Journal of Pulp and Paper Science*, 11(1): J21 - J28 (1985).
40. Shallhorn,P.M., "Fracture Resistance - Theory and Experiment", *Journal of Pulp and Paper Science*, 20(4): J119 - J123 (1994).
41. Mason,W.H.: U.S.Pat.,# 1,824,221; # 2,645,623; # 2,494,545; # 2,379,899; # 2,379,890 (1926)
42. Mason,W.H.: U.S.Pat.,# 2,759,856 (1928)
43. Koran,Z.; Kokta,B.V.; Valade,J.L.; Law, K.N., "Fibre Characteristics of Masonite Pulp", *JPPS*, 79 (3): T107-T112 (1978).
44. Asplund,A., "The Origine and Developement of the Defibrator Process", *Svensk Papperstid*, 56: 550-559 (1953).
45. O'Connor,J.J., "Ammonia Explosion Pulping", *Tappi J.*, 55(3): 353-362 (1972).
46. Mamers,H.; Yuritta,J.P.; Menz,D.J., "Explosion Pulping of Bagasse and Weat Straw", *Tappi J.*, 64(7): 93-97 (1981).
47. Mamers,H.; Yuritta,J.P.; Menz,D.J., "Explosion Pulping of Pinus Elliottii Woodchips with High Pressure Carbon Dioxide Solutions", *Appita*, 34(4): 281-288 (1981).
48. Kleinert T.N., "Discussion of Results and of the Principles of Rapid Delignification", *Tappi J.*, 48(8): 154- 159 (1965).
49. Barbe,M.C.; Kokta,B.V.; Lavallée,H.C.; Taylor, J., "Aspen Pulping : A Comparison of Stake Explosion and Convential Chemi-Mechanical Pulping Processes", *Pulp and Paper Canada*, 91(12): 142- 147 (1990).
50. Chaudhuri,B.P., "Explosion Pulping - Exploratory Trial", *Tappi J.*, 72(12): 196-203 (1989).
51. Kokta,B.V.; Vit,R., "New Ultra-High-Yield V-Pulping Process", 73rd Annual Meeting CPPA, Montreal, A143 - A154 (1987).
52. Kokta,B.V., "Process for Preparing Pulp for Paper Making", Can. Pat, #1,230,208, (1987).
53. Kokta,B.V., "Process for Preparing Pulp for Paper Making", US. Pat, # 4,798,651, (1989).
54. Kokta,B.V., "Process for Preparing Pulp for Paper Making", Can. Pat, # 1,287,705 (1991).

55. Kokta,B.V.; Ben,V.; Doucet,J.; Carrasco,F.; Garceau,J.J., "Steam Explosion Pulping of Aspen: Effect of Chemical Pre-treatment in Comparison with Conventional CMP", Pan Pacific Pulp and Paper Tech. Conference, Chine, Beijing, vol. 3: 50 (1993).
56. Kokta,B.V.; Didwania,H.P., "Douglas Fir Pulping: A Comparison of Explosion, RMP and Conventional Chemi-Mechanical Pulping Processes", 76rd CPPA Annual Meeting, Montreal, vol. B: 2 (1990).
57. Kokta, B.V.; Ahmed, A.; Garceau, J.J.; Carrasco, F.; Zhai,D.; Huang,G.Q. "Steam Explosion Pulping (SEP) of Spruce and Aspen: Optimization of the Process", 78rd CPPA Annual Meeting, Montreal vol.B: 15 (1992).
58. Kokta,B.V.; Tomasec,M.; Sukhov,D.A.; Kaliaguine,S.; Ben,Y.; Hua,X.; Focher,B.; Kosik,M., "TAPPI Proceedings", 1993 International Mechanical Pulping Conference, 152 (1993).
59. Ahmed,A.; Kokta,B.V.; Carasco,F., "TAPPI Proceeding: Pulping Conference", Orlando, 1073 (1991).
60. Law,K.N.; Zhou,W.X; Valade,J.L., Vapor Phase CMP of Aspen - Explosion vs. No Explosion, "Tappi Proceeding Conference", Toronto, 537 (1990)
61. Law,K.N.; Valade,J.L., "The Myth of Fiber Liberation During Explosion Pulping", JPPS 16 (1): J41 (1990)
62. Heitner,C.; Agryopoulos,D.S.; Miles,K.B.; Karnis,A.; Kerr,R.B, "Alkaline - Sulfite Ultra-High-Yield Pulping of Aspen Chips, A Comparison of Steam Explosion and Conventional CMP", Inter. Tappi Mech. Pulping Conference, 151 - 164 (1991)
63. Tananashi,M.; Goto,T.; Horii,F.; Hirai,A.; Higuchi,T., "Characterisation of Steam Exploded Wood III "Mokuzai Gakkashi, 35(7): 654-663 (1989).
64. Yamashiki,T.; Matsui,T.; Saitoh,M.; Okayma,K.; Kamide,K.; Jawada, T., "Characterisation of Cellulose Treated by the Steam Explosion Method", British Polymer Journal, 22: 73-83, 121-128, 201-212 (1990).
65. Tanahashi,M., "Degradation Mechanism of Wood Components", Explosion, Mitsuhiro Tanahashi Gifu University, Japan, p.26-37 (1989).

66. Kaliaguine, S.C.; Ben,Y; Hua,X.; Kokta,B.V.; Doucet.J., "Surface Analysis of Lignocellulosic Materials and Paper Products by FTIR", Chine Pulp and Paper 14: 66 (1992).
67. Kaliaguine,S.C.; Hua,X.; Kokta, B.V.; Adnot,A., "ESCA Analysis of SEP of Aspen", Wood Sc. Tech. 27(6): 401 - 474 (1993).
68. Sukhov,D.A.; Zhilkin,A.N.; Valov,P.M.; Terentiev,O.A., "Cellulose Structure in Relation to Paper Properties", Tappi J., 73(3): 201- 204 (1991)
69. Taylor,J.D.; Yu,E.K.C., "Industrial Scale Testing of Continuous High Yield Explosion Pulping of Aspen - A Review", Tappi Proceeding: Pulping Conference, Boston, p. 1259 (1992).
70. Casey,J.P., "Pulp and Paper Chemistry and Technology", 3rd.edn, John Wiley, New York, p. 226-235 (1980).
71. Timell,T.E., "Advan. Carbonate Chem.", Academic Press, New York and London, volume 19, p.247-356 (1965).
72. Panshin,A.J.; De Zeeuw,C., "Keys for Identification and Descriptions of Wood Species", Textbook of Wood Technology, McGraw-Hill Publishing Company, New York p. 109 (1980).
73. Dumon,R.; Gélus,M., "La valorisation chimique du bois", Edition Paris, p. 234-265 (1982).
74. Chêne,M.; Robert,A., "Notions de chimie, Fabrication des pâtes cellulosiques", École Française de Papeterie, p. 191-199 (1979).
75. Vallette,P.; Choudens,Ch., "Le bois, la pâte, le papier", Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Grenoble, p.48 - 56 (1987).
76. Adamson,A.W., "Physical Chemistry of Surface", 4th Ed. , John Wiley & Son, New York, p. 67 - 91 (1982).
77. Glasstone, S., "Textbook of Physical Chemistry", Toronto, p.481 - 496, (1983).
78. Condon, E.U.; Odishaw,H., "Handbook of Physics", New York, p. 134-138 (1989).
79. Jouguet,M., "Cours de physique", tome IV, Structure de la matière, Paris, p.78 - 86 (1964).
80. Tabor, D., "Gases, liquids and solids", Glasgow, p. 165- 170 (1969).

81. Jean Mandel, "Propriétés mécaniques des matériaux", Éditions Eyrolles, Paris, p. 3 - 31 (1978).
82. McKenzie, A.W., "The Structure and Properties of Paper; part XX: The Tensile Properties of Paper and Papermaking Fiber", Appita 32(3): 207 - 212 (1978).
83. Batnet,A.J., Pulp & Paper Canada, 81(10): 61 - 67 (1980).
84. Jergens,S.G.: Tappi J., 64(4): 77 - 81 (1981).
85. Nissan,A.H.; Betten,G.L., "On the Primacy of the Hydrogen Bond in Paper Mechanics", Tappi J., 73(2): 159 - 164 (1990).
86. Cousins, W.J., "Elastic Modulus of Lignin as Related to Moisture Content", Wood Science and Technology, 10: 9 - 17 (1976).
87. Srinivasan,S.P., "The Elastic and Thermal Properties of Timber", Quart.J.Indian Ins.Sci. 4(2): 222 - 314 (1941).
88. Mark,R.E., "Cell Wall Mechanics of Tracheids", University Press, London (1972).
89. Mark, R.E.; Gillis,P.P., "New Models in Cell Wall Mechanics", Wood and Fibre, 2(2): 79 - 95 (1970).
90. Mark,R.E., "Mechanical Behaviour of the Molecular Components of Fibres", In B.A.Jayne (Ed.): Theory and Design of Wood and Fibre Composite Material, Syracuse Wood Science Series No.3, Syracuse University Press, Syracuse, N.Y.(1972).
91. Cousins,W.J.; Armstrong,R.W; Robinson,W.H., "Young's Modulus of Lignine from a Continuos Indentation Test", J.Matls. Sci. 10: 1655 - 1658 (1975)
92. Cousins,W.J., "Effects of Strain-Rate on the Traverse Strength of Pinus Radiata Wood", Wood Sci. Technol., 8(4): 307 - 321 (1974)
93. Sarkanen,K.V.; Lai,Y., "Isolation and Structural Studies in Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Wiley Interscience, New York and London (1971).
94. Sakata,I.; Senju,R., "Thermoplastic Behavoir of Lignine with Various Synthetic Plasticizers," J. Appl. Polymer Science, 19: 2799 - 2806 (1975).
95. Cousins, W.J., "Young's Modulus of Hemicellulose as Related to Moisture Content", Wood Sci. Technol., 12: 161 - 179 (1978).

96. Nevell, T.P.; Zeronia, H.S., "Cellulose Chemistry and Its Applications", Ellis Horwood Limited, New York, p.429-465 (1988).
97. Treloar, L.R.G., "Calculations of Elastic Moduli of Polymer Crystal: III", Cellulose; Polymer, 1: 290 - 304 (1960).
98. Van der Meer,S.J., "The Dynamic Mechanical Properties of Yarns in Water and the Critical Washing Temperatures of Fabrics", J.Text. Inst. 65: 288 - 297 (1974).
99. Kerr,A.J.; Goring, D.A.I., "The Ultrastructural Arrangement of the Wood Cell Wall", Cellul. Chem. Technol., 9: 563 - 567 (1975).
100. Sakurada,I; Nukushina,Y.; Ito,T., "Experimental Determination of the Elastic Modulus of Crystalline Regions in Oriented Polymers", J.Polymers Sci, 57: 651 - 660 (1962).
101. Gillis,P.P., "Effect of Hydrogen Bonds on the Axial Stiffness of Crystalline Native Cellulose", J.Polymer Sci., A2: 783 - 799 (1969).
102. Salmen, L., Ph.D. thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (1982).
103. Lemaitre,J.; Chaboche,J.L., "Mécanismes physiques de déformation et de rupture du bois: Mécanique des matériaux solides", Paris, 2.édition, p. 26 - 37 (1988).
104. Spiegelberg,S.K., "The Effect of Hemicelluloses on the Mechanical Properties of Individual Pulp Fibre", Tappi J. 49(9): 388 - 393 (1966).
105. Page, D.H., "The Origin of the Differences Between Sulphite and Kraft Pulps", J. Pulp Pap. Sci., 9: TR 15 - TR 21 (1983).
106. Leopold, B.; Thorpe, L.J., "Effect of Pulping on Strength Properties of Dry and Wet Pulp Fibers from Norway Spruce", Tappi J. 51(7): 304 - 308 (1968).
107. Cave, I.D., Wood Sci. Technol., 2: 268 - 274 (1968).
108. Page,D.H., "A Theory for the Tensile Strength of Paper", Tappi J., 52(4): 674 - 681 (1969).
109. Page,D.H.; Seth,R.S.; De Grace, J.H., "The Elastic Modulus of Paper" Tappi J., 62(9): 99-102 (1979).

110. Fleischman,E.H.; Baum,G.A.; Habeger, C.C., "A Study of the Elastic and Dielectric Anisotropy of Paper", *Tappi J.*, 65(10): 115 - 117 (1982).
111. Rydholm, S.A., "Pulping Processes", Interscience, p.1140 - 1146 (1965)
112. Iwaida,T.; Sumi,Y.; Nakano,J., "Mechanisms of Softening Refining in High Yield Sulfite Pulping Processes", *Cell.Chem. Technol.*, 14: 253 - 268 (1980).
113. Iwamida,T.; Sumi,Y.; Nakano,J., "Factors Influencing the Sheet Strength of High Yield Sulfite Pulp", The ACS/CSJ Chemical Congress, Paper No.64 (1979).
114. Stationwala, M.I.: "Production of High Quality and Low Energy Chemithermomechanical Pulp", *Tappi J.* 77(2): 113 - 119 (1992).
115. Garceau,J.J., "Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques", La section technique, Association canadienne des producteurs de pâtes et papier, Montreal (1989).
116. Htun, M.; Ruvo, A.: "Fiber-Water Interactions in Papermaking", Fundamental Research Committee Ed., Technical Division, B.P. & B.I.F., London, p. 477 - 481 (1978).
117. Beatson,R.P.; Heitner,C.; Atack,D., "Factors Affecting the Sulfonation of Spruce", *Journal of Pulp and Paper Science*, 39(1): T26-T32 (1984).
118. Ahmed,A.; Kokta,B.V.; Carasco,F., "The Kinetics of Sulfonation and Formation of Carboxylate Groups during High Temperature - Short Time Vapor Phase Cooking of Sulfite-Pretreated Aspen", ACFAS, Chicoutimi, p.B1 (1992).
119. McDonough,T.J., "The Kinetics of Residual Delignification in Sulfite-Antraquinone Pulping of Southern Pine", *Tappi Pulping Conference*, Washington, 623-628 (1987).
120. Effand,M.J., "Modified Procedure to Determine Acid Insoluble Lignin in Wood and Pulp", *Tappi J.*, 60(10): 143-144 (1977).
121. Keskin,A.; Kubas,G.J., "Kinetics of Neutral Sulfite Semi-chemical - Antraquinone Pulping", 40. Congrès de génie chimique, Halifax, 15 (1990)
122. Casey, J.P., "Pulp and Paper", New York, p.355-364 (1952).

123. Attack, D.; Heitner,C.; Karnis,A., "Ultra - High - Yield Pulping of Eastern Black Spruce - Part 1", *Svensk Pappertind.*, 81(5): 164-169 (1978).
124. Attack,D.; Heitner,C.; Karnis,A., "Ultra - High - Yield Pulping of Eastern Black Spruce - Part 2", *Svensk Pappertind.*, 83(5): 133-137 (1980).
125. Attack,D.; Heitner,C.; Karnis,A., "Ultra - High - Yield Pulping of Eastern Black Spruce - Part 3", *Svensk Pappertind.*, 85(4): R78 - R86 (1982).
126. Ben,Y. "Mise en pâte un procédé d'explosion: Les effets du prétraitemet chimique", Thèse de doctorat, Faculté de foresterie et de géomatique, Université Laval (1993).
127. Montplaisir, D., "Cuisson au sulfite semi-alcalin du bouleau blanc: cinétique, mécanismes de réaction et propriétés papetières", Mémoire, UQTR, Science des pâtes et papiers (1991)
128. Shaw,A.C., "Simulation of Secondary Refining", *Pulp and Paper Canada*, 85(6):T165-T169 (1984).
129. Heikkurinen, A.; Vaarasalo, J.; Karnis, A.: "Effect of Initial Defiberization on the Properties of Refiner Mechanical Pulp", *JPPS*, 19(3): J119 - J130 (1993).
130. Clark,J.A., "The Nature of Hydratation and Fiber Bonding - Part I", *Paper Ind.*, 25(4): 382-386 (1943).
131. Clark,J.A., "The Nature of Hydratation and Fiber Bonding - Part II", *Paper Ind.*, 25(5): 507-510 (1943).
132. Emerton, H.W., "Fundamentals of the Beating Process", *Ts.Brit.Pap. Board Assoc.*, 169-173 (1959).
133. Hatakeyama,T.; Nakamura,K.; Tajima,T.; Hatakeyama;H., "The Effect of Beating on the Interaction between Cellulose and Water", *Paper Physics Conference, Washington* , Book 2: 123 (1987).
134. Silvy,J.; Romatier,G.; Chiodi,R., "Méthodes pratiques de contrôle du raffinage", *Revue A.T.I.P.*, 22(1): 31-53 (1968).
135. Page,D.H.; Tydeman, P.A.; Hunt, M., "Formation and Structure of Paper"; F.Bolam, ed. Tech. Sec., B.P. & B.M.A., London, 171 (1962).

136. Milichovsky,M., "A New Concept of Chemistry Refining Processes", *Tappi J.*, 73(10): 221-208 (1991).
137. Milichovsky,M.: les consultations privés, Departement of Pulp and Paper, University of Pardubice, Czech Republic (1993).
138. Robertson,A.A. "The Measurement and Significance of Water Retention Properties of Papermaking Fibres", Paprican, Technical Report # 403 (1965).
139. Lebel,R.G.; Nobleza,G.C.; Paquet,R., "Water Retention Value Indicates Machine Runnability of Paper", *Pulp & Paper Canada*, 80(5): 64-68 (1979).
140. Ellis,E.R., "Advances in Papermaking, The Centrifugal Water Retention Test", *Tappi J.*, 70(4): 15 - 16 (1988).
141. Milichovsky, M.; Adamkova,G., "Kinetic Evaluation of the Hydratation Processes during Pulp Beating and Refining, Departement of Pulp and Paper", University of Pardubice, Czech Republic (1994).
142. Ministère de l'énergie et des ressources, L'état des forêts publiques québécoises, Gouvernement du Québec, 1-er trimestre (1991).
143. Parmentier,J., "Le grand livre international du bois", London, p.16-20 (1978).
144. Guyot,L.; Gibassier,P., "Les noms des arbres", p.25-31, Presses universitaires de France, p. 25-31 (1966)
145. Isenberg,I.H., "Pulpwood of the United States and Canada, Appleton", Wisconsin, The Institute of Paper Chemistry, p.35-37 (1981).
146. Lauriante,J., "Guide d'identification des arbres du Canada", La Prairie, Québec p. 22 (1987).
147. C.W. Brabender, Catalog #1040, Description of Granu - Grinder, Sample Batch Granulator, Allemagne, 1980.
148. Carrasco,F.; Garceau,J.; Ahmed,A.; Kokta,B.V.: dans: Kennedy,J.F.; Phillips,G.O.; Wiliams,P.A.: Cellulosics: "Pulp, Fibre and Environmental Aspects", Ellis Horwood Limited, 51 - 63 (1993).

149. Ahmed A.; Kokta,B.V., "Explosion Pulping of Aspen and/or Its Mixture With Softwood", *Paper and Timber*, 73(8): 123-128 (1992).
150. Kokta,B.V.; Ahmed,A.; Garceau,J.J.; Chen,R., "Progress of Steam Explosion Pulping: An Overview", dans: Kennedy,J.F.; Phillips,G.O.; Williams,P.A.: *Cellulosics: Pulp, Fibre and Environmental Aspects*, Ellis Horwood Limited, 121 - 127, (1993).
151. Hayat,M.A., "Introduction to Biological Scanning Electron Microscopy", University Park Press, Baltimore (1978).
152. Gabriel,B.L., "Biological Scanning Electron Microscopy", Van Nostrand Reinhold Company, New York, Chap. 5, p. 235 (1982).
153. Kajaani, FS - 100, User's Manual, Seconde Edition, & Kajaani, Inc. Atlanta, Georgia, U.S.A., (1983)
154. Bentley,R.G.; Scredamore,P.; Jack,J.S., "A Comparison between Fiber Length Measurement Methods", *Pulp&Paper Canada*, 95(4): T155 - T159 (1994).
155. Dinwoodie,J.M., "The Relationship between Fiber Morphology and Paper Properties: A Review of Literature", *Tappi J.*; 48(8): 440 -447 (1965).
156. Katz,S., Beatson,R.P., Scallan,A.M., "The Determination of Strong and Weak Acidic Groups in Sulfite Pulps", *Sven. Papperstind.* 87(6): R48 - R 53 (1984)
157. Lausanne, " Le guide pratique ciba du laboratoire de chimie", Polytechnica Paris, p.125-127 (1994).
158. Schmidt, S.R.; Launsby, R.G.: "Understanding Industrial Designed Experiments", 3th Ed. , Air Academy Press, Colorado, p. 2-1 - 2-34 (1992).
159. Box,G.E.P.; Hunter,W.G.; Hunter,J.S., "Statistics for Experiments", New York, p. 36-45 (1978).
160. Hicks,Ch.R., "Fundamental Concepts in the Design of Experiments", New York, p. 56-68 (1964).
161. Barker,T.B., "Quality by Experimental Design", Marcel Dekker, New York, p.66-72 (1985).
162. Reference Manual, IBM, Statgraphics version 6.0 p.25 - 67 (1991)

163. Champetier,G.; Monnerie, L., "Introduction à la chimie macromoléculaire", Masson, p. 443-450 (1969).
164. Stationwala,M.I., "Dynamic Mechanical Properties of Thermally and Chemically Treated Spruce and Birch Woods", Master Thesis, Department of Mechanical Engineering, McGill University (1969).
165. Shuerch,C., "Wood Plastification", Forest Prod. J., 9: 377-381 (1964).
166. Dechamps,R., "Comprendre l'anatomie du bois", Tervuren, p.25-36 (1971).
167. Heitner,C.; Beatson,R.P.; Atack,D., "Ultra-High Yield Pulping: High Compression Impregnation of Softwood Chips with Sodium Sulphite a Methode of Production CMP with High and Dry Strength", Paperi ja Puu, 8: 417-426 (1985).
168. Kosikova,B.; Ebringerova,A.; "Structural Changes of Spruce Lignin-Polysaccharide Complex upon Steaming", Wood Research (Drevarsky vyzkum), 2: 1-9 (1993).
169. Kosikova,B.; Mlynar,J.; Zakutna,L.; Joniak,D., "The Relationship between Ultrastructure and Lignine Extractability of Steamend Hardwoods", Holzforschung, 44: 249-255 (1990).

ANNEXE

RESULTATS DE LA RECHERCHE AVEC LE BOIS

TEMPERATURE DE CUISSON: 20 °C

DUREE DE LA CUISSON : 10 MIN.

DECOMPRESSION SOUDAINE

COUPE DU BOIS	PARALLELE						PERPENDICULAIRE						
	IMPREGNATION	H ₂ O	err. (%)	8 % Na ₂ SO ₃	err. (%)	8%Na ₂ SO ₃	err. (%)	H ₂ O	err. (%)	8 % Na ₂ SO ₃	err. (%)	8%Na ₂ SO ₃	err. (%)
CONTRAINTE (MPa)	150	11		130	10	110	8	3.2	11	3.0	9	2.4	8
ALLONGEMENT (%)	1.0	8		1.3	6	1.3	8	0.8	9	1.0	8	1.1	6
ENERGIE A LA RUPTURE * 10 ³ (J)	269	12		269	13	223	11	83	9	71	9	64	7
RIGIDITE (kPa)	2100	12		1056	12	976	11	26	9	22	11	18	10
MODULE D'ELASTICITE	11,8 (GPa)	12		12,0 (GPa)	14	7,8 (GPa)	9	248 (MPa)	8	235 (MPa)	11	180 (MPa)	13

*err.= erreur expérimentale

TEMPERATURE DE CUISSON: 60 °C

DUREE DE LA CUISSON : 10 MIN.

DECOMPRESSION SOUDAINE

COUPE DU BOIS	PARALLELE						PERPENDICULAIRE					
	IMPREGNATION	H ₂ O	err. (%)	8 % Na ₂ SO ₃	err. (%)	8%Na ₂ SO ₃	err. (%)	H ₂ O	err. (%)	8 % Na ₂ SO ₃	err. (%)	8%Na ₂ SO ₃
CONTRAINTE (MPa)	135	9	115	9	172	11	2,5	12	2,3	11	2,0	9
ALLONGEMENT (%)	1,2	9	1,5	10	1,4	11	1,0	9	1,3	8	1,6	7
ENERGIE E LA RUPTURE * 10 ³ (J)	269	9	258	7	218	7	63	9	58	6	52	13
RIGIDITE (KPa)	1560	12	856	14	540	12	15	8	14	9	13	10
MODULE D'ELASTICITE	11,8 (GPa)	9	10,9 (GPa)	11	7,2 (GPa)	13	187 (MPa)	8	182 (MPa)	9	149 (MPa)	10

*err.= erreur expérimentale

TEMPERATURE DE CUISSON: 100 °C
 DUREE DE CUISSON : 10 MIN.
 DECOMPRESSION SOUDAINE

COUPE DU BOIS	PARALLELE						PERPENDICULAIRE					
	IMPREGNATION	H ₂ O	err.	8 % Na ₂ SO ₃	err.	8%Na ₂ SO ₃	err.	H ₂ O	err.	8 % Na ₂ SO ₃	err.	8%Na ₂ SO ₃
			(%)		(%)	2% NaHCO ₃	(%)		(%)		(%)	2% NaHCO ₃
CONTRAINTE (MPa)	126	12	100	11	66	9	1,9	7	1,8	7	1,3	8
ALLONGEMENT (%)	1,4	7	1,6	13	1,9	11	1,3	10	1,8	12	2,0	9
ENERGIE E LA RUPTURE * 10 ³ (J)	258	9	241	8	207	11	49	8	43	6	40	6
RIGIDITE (KPa)	1283	12	723	11	410	10	14	11	12	10	11	12
MODULE D'ELASTICITE	10,8 (GPa)	8	10,0 (GPa)	8	6,9 (GPa)	9	155 (MPa)	11	149 (MPa)	13	115 (MPa)	11

*err.= erreur expérimentale

TEMPERATURE DE CUISSON: 130 °C
 DUREE DE CUISSON : 10 MIN.
 DECOMPRESSION SOUDAINE

COUPE DU BOIS	PARALLELE						PERPENDICULAIRE					
	IMPRÉGNATION	H ₂ O	err. (%)	8 % Na ₂ SO ₃	err. (%)	8%Na ₂ SO ₃	err. (%)	H ₂ O	err. (%)	8 % Na ₂ SO ₃	err. (%)	8%Na ₂ SO ₃
CONTRAINTE (MPa)	119	8	96	6	56	6	1,6	5	1,3	6	1,0	7
ALLONGEMENT (%)	1,7	7	1,9	6	2,1	5	1,5	9	1,9	8	2,2	8
ENERGIE A LA RUPTURE * 10 ³ (J)	239	10	194	12	156	9	37	11	33	9	31	10
RIGIDITE (KPa)	628	8	627	9	302	6	13	9	11	12	8	8
MODULE D'ELASTICITE	9,9 (GPa)	13	10,6 (GPa)	15	6,2 (GPa)	9	123 (MPa)	9	120 (MPa)	6	109 (MPa)	9

*err.= erreur expérimentale

TEMPERATURE DE CUISSON: 160 °C

DUREE DE CUISSON : 10 MIN.

DECOMPRESSION SOUDAINE

COUPE DU BOIS	PARALLELE						PERPENDICULAIRE					
	IMPREGNATION	H ₂ O	err. (%)	8 % Na ₂ SO ₃	exp. (%)	8%Na ₂ SO ₃	err. (%)	H ₂ O	err. (%)	8 % Na ₂ SO ₃	err. (%)	8%Na ₂ SO ₃
CONTRAINTE (MPa)	110	7	9	11	42	9	0,8	5	0,7	7	0,6	9
ALLONGEMENT (%)	2,0	7	2,2	11	2,3	9	1,8	10	2,0	10	2,3	9
ENERGIE A LA RUPTURE * 10 ³ (J)	193	13	169	13	129	12	29	9	21	9	22	8
RIGIDITE (KPa)	539	12	453	13	199	7	11	12	9	10	7	6
MODULE D'ELASTICITE	6,6 (GPa)	6	6,1 (GPa)	7	5,6 (GPa)	7	27 (MPa)	6	27 (MPa)	9	18 (MPa)	7

*err.= erreur expérimentale

CONTRAINTE A LA RUPTURE (MPa)**BOIS COUPE PARALLELEMENT****TEMPERATURE DE CUISSON: 190 °C**

TEMPS DE CUISSON	FIN DE CUISSON	H₂O	erreur (%)	8% Na₂SO₃	erreur (%)	8% Na₂SO₃ + 2% NaHCO₃	erreur (%)
4 min.	soudaine	123	12	121	11	87	9
7 min.	soudaine	76	8	80	11	34	7
10 min.	soudaine	52	14	74	8	25	9
4 min.	lente	140	10	127	11	103	10
7 min.	lente	115	10	93	7	51	9
10 min.	lente	68	12	61	9	40	9

ALLONGEMENT A LA RUPTURE (%)**BOIS COUPE PARALLELEMENT****TEMPERATURE DE CUISSON: 190 °C**

TEMPS DE CUISSON	FIN DE CUISSON	H₂O	erreur (%)	8% Na₂SO₃	erreur (%)	8% Na₂SO₃ + 2% NaHCO₃	erreur (%)
4 min.	soudaine	1,7	9	2,1	9	2,3	12
7 min.	soudaine	2,0	7	2,5	7	3,0	7
10 min.	soudaine	2,2	11	3,0	7	3,4	9
4 min.	lente	1,5	11	1,9	7	2,0	6
7 min.	lente	1,8	11	2,3	12	2,4	9
10 min.	lente	2,1	12	2,9	7	3,1	6

ENERGIE A LA RUPTURE * 0.001 (J)**BOIS COUPE PARALLELEMENT****TEMPERATURE DE CUISSON: 190 °C**

TEMPS DE CUISSON	FIN DE CUSSION	H₂O	erreur (%)	8% Na₂SO₃	erreur (%)	8% Na₂SO₃ + 2% NaHCO₃	erreur (%)
4 min.	soudaine	275	9	240	8	200	11
7 min.	soudaine	200	5	170	6	145	11
10 min.	soudaine	160	7	145	7	108	10
4 min.	lente	1,5	9	260	7	235	7
7 min.	lente	250	12	220	9	190	8
10 min.	lente	230	10	180	8	124	7

RIGIDITE (KPa)**BOIS COUPE PARALLELEMENT****TEMPERATURE DE CUISSON: 190 °C**

TEMPS DE CUISSON	FIN DE CUSSION	H₂O	erreur (%)	8% Na₂SO₃	erreur (%)	8% Na₂SO₃ + 2% NaHCO₃	erreur (%)
4 min.	soudaine	760	11	400	7	205	12
7 min.	soudaine	590	7	390	9	175	9
10 min.	soudaine	530	7	385	12	140	11
4 min.	lente	590	8	590	8	420	9
7 min.	lente	495	10	500	11	300	7
10 min.	lente	430	11	400	8	315	10

MODULE D'ELASTICITE (GPa)
BOIS COUPE PARALLELEMENT
TEMPERATURE DE CUISSON: 190 °C

TEMPS DE CUISSON	FIN DE CUISSON	H ₂ O	erreur (%)	8% Na ₂ SO ₃	erreur (%)	8% Na ₂ SO ₃ + 2% NaHCO ₃	erreur (%)
4 min.	soudaine	7,4	9	6,4	7	5,2	10
7 min.	soudaine	6,2	8	5,9	8	4,6	7
10 min.	soudaine	5,3	6	5,1	8	4,4	7
4 min.	lente	10,0	8	8,2	9	5,9	11
7 min.	lente	9,0	7	6,5	9	5,5	10
10 min.	lente	7,5	9	6,2	11	5,1	11

SPECTROSCOPIE FTIR ET RAMAN

	8% Na ₂ SO ₃	8% Na ₂ SO ₃ + 1% NaHCO ₃	8% Na ₂ SO ₃ + 2% NaHCO ₃
150 °C pendant 30 min			
CELLULOSE I	0,021	0,022	0,025
CELLULOSE II	0,705	0,700	0,707
LIGNINE	0,145	0,148	0,152
190 °C pendant 4 min			
CELLULOSE I	0,032	0,034	0,043
CELLULOSE II	0,673	0,692	0,695
LIGNINE	0,131	0,140	0,143

INDICE DE RETENTION DE L'EAU

**DUREE DE CUISSON : 10 MIN
DECOMPRESSION SOUDAINE**

WRV (%) TEMPÉRATURE	H ₂ O	erreur (%)	8% Na ₂ SO ₃	erreur (%)	8% Na ₂ SO ₃ + 2% NaHCO ₃	erreur (%)
20 °C	115	6	160	4	184	7
60 °C	127	5	170	5	203	5
100 °C	132	4	175	5	212	6
130 °C	143	5	179	7	220	5
160 °C	150	6	183	8	233	4
190 °C	161	6	218	4	250	5

RESULTATS DE LA RECHERCHE AVEC LES PATES

CARACTERE DU RAFFINAGE

IMPREGNATION PAR 8% de Na₂SO₃

CSF = 100 ml

	FIN DE CUISSON	SANS T.M.	erreur (%)	MOULIN	erreur (%)	PRESSE	erreur (%)
ENERGIE SPÉCIFIQUE DU RAFFINAGE (MJ/kg)	SOUDAINE+ IMPACT	13,7	9	7,7	10	6,9	9
	LENTE	14,5	9	11,6	10	9,9	11
	SOUDAINE SANS IMPACT	13,2	8	11,3	9	10,1	9
CONSTANTE DE VITESSE D'HYDRATA- TION (min ⁻¹)	SOUDAINE+ IMPACT	0,0423	4	0,0385	5	0,0632	3
	LENTE	0,0134	5	0,0094	4	0,0203	6
	SOUDAINE SANS IMPACT	0,058	6	0,0032	4	0,0105	4
WRV (l/m)	SOUDAINE+ IMPACT	992	8	1146	6	948	3
	LENTE	1455	4	1895	4	1380	5
	SOUDAINE SANS IMPACT	2006	3	2168	5	1943	3

CARACTERE DU RAFFINAGE**IMPREGNATION PAR 8% de Na₂SO₃ + 2% de NaHCO₃****CSF = 100 ml**

	FIN DE CUISSON	SANS T.M.	erreur (%)	MOULIN	erreur (%)	PRESSE	erreur (%)
ENERGIE SPÉCIFIQUE DU RAFFINAGE (MJ/kg)	SOUDAINE+ IMPACT	7,9	9	6,7	10	6,0	11
	LENTE	14,2	8	11,4	11	9,7	12
	SOUDAINE SANS IMPACT	12,1	9	10,6	9	9,4	8
CONSTANTE DE VITESSE D'HYDRATA- TION (min⁻¹)	SOUDAINE+ IMPACT	0,0749	3	0,0646	4	0,0847	4
	LENTE	0,0254	6	0,0119	4	0,0326	3
	SOUDAINE SANS IMPACT	0,098	5	0,046	4	0,0167	5
WRV (lim)	SOUDAINE+ IMPACT	948	6	1006	5	895	3
	LENTE	1403	5	1548	5	1320	5
	SOUDAINE SANS IMPACT	1945	5	2224	6	1899	4

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES FIBRES

IMPREGNATION PAR 8% de NaHCO₃

CSF = 100 ml

	FIN DE CUISSON	SANS T.M.	erreur (%)	MOULIN	erreur (%)	PRESSE	erreur (%)
LONGUEUR DES FIBRES KAJAANI (mm)	SOUDAINE+ IMPACT	1,96	5	1,59	9	2,11	4
	LENTE	1,84	4	1,55	5	1,91	3
	SOUDAINE SANS IMPACT	1,72	5	1,58	7	1,78	3
DENSITE (kg/m ³)	SOUDAINE+ IMPACT	500	5	434	6	586	3
	LENTE	500	4	400	4	530	6
	SOUDAINE SANS IMPACT	384	5	356	5	455	7
FACTEUR L (%)	SOUDAINE+ IMPACT	65	9	63	8	78	7
	LENTE	65	5	60	9	70	6
	SOUDAINE SANS IMPACT	60	9	54	7	62	9
ALLONGEMENT A LA RUPTURE (%)	SOUDAINE+ IMPACT	2,2	7	2,1	5	2,3	4
	LENTE	2,2	5	2,1	4	2,2	6
	SOUDAINE SANS IMPACT	1,9	4	2,1	5	2,0	7
WRV (%)	SOUDAINE+ IMPACT	272	6	226	7	315	4
	LENTE	263	6	226	5	312	7
	SOUDAINE SANS IMPACT	225	9	225	6	268	9

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES FIBRES

IMPREGNATION PAR 8% de Na₂SO₃ + 2% de NaHCO₃

CSF = 100 ml

	FIN DE CUISSON	SANS T.M.	erreur (%)	MOULIN	erreur (%)	PRESSE	erreur (%)
LONGUEUR DES FIBRES	SOUDAINE+ IMPACT	2,07	6	1,80	9	2,2	9
	LENTE	1,91	3	1,74	7	1,99	5
KAJAANI (mm)	SOUDAINE SANS IMPACT	1,79	7	1,74	6	1,86	5
	SOUDAINE+ IMPACT	527	5	454	6	625	7
DENSITE (kg/m ³)	LENTE	454	6	417	4	496	8
	SOUDAINE SANS IMPACT	400	7	356	8	485	7
FACTEUR L (%)	SOUDAINE+ IMPACT	78	12	68	10	82	9
	LENTE	72	6	63	8	75	9
	SOUDAINE SANS IMPACT	63	11	59	9	77	10
ALLONGEMENT A LA RUPTURE (%)	SOUDAINE+ IMPACT	2,5	8	2,3	8	2,6	4
	LENTE	2,4	5	2,2	7	2,5	9
	SOUDAINE SANS IMPACT	1,9	7	2,0	9	2,1	10
WRV (%)	SOUDAINE+ IMPACT	286	6	243	9	339	5
	LENTE	261	5	235	7	315	8
	SOUDAINE SANS IMPACT	225	10	233	12	271	6

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES FIBRES

IMPRÉGNATION PAR 8% de Na₂SO₃

CSF = 100 ml

	FIN DE CUISSON	SANS T.M.	erreur (%)	MOULIN	erreur (%)	PRESSE	erreur (%)
CONTENU SULFONIQUE (mmol/l)	SOUDAINE+ IMPACT	156	12	150	13	183	13
	LENTE	136	11	125	12	171	13
	SOUDAINE SANS IMPACT	110	14	105	14	130	14
CONTENU CARBOXYLIQUE (mmol/l)	SOUDAINE+ IMPACT	120	12	118	13	134	13
	LENTE	118	11	116	12	129	13
	SOUDAINE SANS IMPACT	115	14	112	14	124	14
CONTENU IONIQUE TOTAL (mmol/l)	SOUDAINE+ IMPACT	276	12	268	13	317	13
	LENTE	254	11	241	12	300	13
	SOUDAINE SANS IMPACT	225	14	217	14	254	14

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES FIBRES**IMPRÉGNATION PAR 8% de Na₂SO₃ + 2% de NaHCO₃****CSF = 100 ml**

	FIN DE CUISSON	SANS T.M.	erreur (%)	MOULIN	erreur (%)	PRESSE	erreur (%)
CONTENU SULFONIQUE (mmol/l)	SOUDAINE+ IMPACT	173	13	168	10	200	11
	LENTE	150	11	143	9	184	11
	SOUDAINNE SANS IMPACT	128	10	120	13	150	13
CONTENU CARBOXYLIQUE (mmol/l)	SOUDAINE+ IMPACT	135	13	130	10	147	11
	LENTE	130	11	125	9	136	11
	SOUDAINE SANS IMPACT	125	10	120	13	132	13
CONTENU IONIQUE TOTAL (mmol/l)	SOUDAINE+ IMPACT	308	13	298	10	347	11
	LENTE	240	11	260	9	320	11
	SOUDAINE SANS IMPACT	253	10	240	13	282	13

RESISTANCE MECANIQUE DES FEUILLES DE LABORATOIREIMPREGNATION PAR 8% de Na₂SO₃

CSF = 100 ml

	FIN DE CUISSON	SANS T.M.	erreur (%)	MOULIN	erreur (%)	PRESSE	erreur (%)
LONGUEUR DE RUPTURE (km)	SOUDAINE+ IMPACT	6,5	9	6,3	7	6,9	5
	LENTE	6,1	5	5,5	9	6,4	10
	SOUDAINE SANS IMPACT	5,5	7	5,2	8	5,9	11
INDICE D'ECLATEMENT (kPa.g/m ²)	SOUDAINE+ IMPACT	4,3	7	4,0	10	4,5	9
	LENTE	3,9	11	3,5	9	4,2	9
	SOUDAINE SANS IMPACT	3,5	10	3,4	6	3,9	6
INDICE DE DECHIRURE (mN.g/m ²)	SOUDAINE+ IMPACT	6,5	11	5,9	12	6,9	10
	LENTE	5,4	6	5,4	10	6,2	11
	SOUDAINE SANS IMPACT	4,5	8	4,3	10	5,0	7
RESISTANCE INTERNE (SCOTT BOND TEST) (J/m ²)	SOUDAINE+ IMPACT	168	12	153	10	179	11
	LENTE	148	8	137	10	156	11
	SOUDAINE SANS IMPACT	103	9	106	6	120	7
ENERGIE A LA RUPTURE (kg.m)	SOUDAINE+ IMPACT	780	9	670	9	930	5
	LENTE	760	5	620	7	910	8
	SOUDAINE SANS IMPACT	550	12	510	7	670	11

RESISTANCE MECANIQUE DES FEUILLES DE LABORATOIRE

IMPREGNATION PAR 8% de Na₂SO₃ + 2% de NaHCO₃

CSF = 100 ml

	FIN DE CUISSON	SANS T.M.	erreur (%)	MOULIN	erreur (%)	PRESSE	erreur (%)
LONGUEUR DE RUPTURE (km)	SOUDAINE+ IMPACT	7,4	11	7,2	8	7,5	6
	LENTE	6,3	5	5,9	9	6,8	9
	SOUDAINE SANS IMPACT	5,9	7	5,6	8	6,2	9
INDICE D'ECLATEMENT (kPa.g/m ²)	SOUDAINE+ IMPACT	5,2	6	4,9	11	5,6	10
	LENTE	4,0	8	3,9	8	4,6	6
	SOUDAINE SANS IMPACT	3,8	7	3,7	5	4,2	8
INDICE DE DECHIRURE (mN.g/m ²)	SOUDAINE+ IMPACT	7,0	10	6,3	10	7,6	11
	LENTE	6,9	9	6,0	8	7,1	9
	SOUDAINE SANS IMPACT	4,9	6	4,7	11	5,3	9
RESISTANCE INTERNE (SCOTT BOND TEST) (J/m ²)	SOUDAINE+ IMPACT	203	7	161	9	219	12
	LENTE	163	12	146	11	176	13
	SOUDAINE SANS IMPACT	125	9	116	5	133	8
ENERGIE A LA RUPTURE (kg.m)	SOUDAINE+ IMPACT	1 060	7	770	7	1270	8
	LENTE	780	9	670	11	930	7
	SOUDAINE SANS IMPACT	570	8	550	8	690	10