

ROSILEI APARECIDA GARCIA

**AMÉLIORATION DE LA STABILITÉ
DIMENSIONNELLE DES PANNEAUX DE FIBRE DE
BOIS MDF PAR TRAITEMENTS PHYSICO-
CHIMIQUES**

Thèse présentée
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de doctorat en sciences du bois
pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

FACULTÉ DE FORESTERIE ET DE GÉOMATIQUE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

DÉCEMBRE 2005

RÉSUMÉ

Les objectifs de cette étude ont été 1) d'améliorer la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) par trois traitements physico-chimiques: a) l'estérification, b) l'addition de polypropylène maléaté et c) le traitement à haute température; 2) de déterminer l'effet de ces traitements sur les propriétés mécaniques, les profils de masse volumique et les propriétés de mouillage des panneaux et 3) de déterminer les modifications chimiques suite aux traitements.

Des panneaux MDF ont été produits à partir de fibres estérifiées à 5 % d'anhydride maléique. Le traitement a réduit le gonflement en épaisseur et l'absorption d'eau après 2 heures d'immersion dans l'eau. Toutefois, le traitement n'a pas amélioré les propriétés physiques dans les autres conditions. L'angle de contact en retrait a augmenté et l'absorption d'eau par capillarité a diminué suite au traitement.

Des panneaux MDF ont été produits avec deux types d'adhésifs (urée-formaldéhyde et mélamine-urée-formaldéhyde) et trois concentrations de polypropylène maléaté (0, 3 et 5 %). Les photomicrographies ont montré la formation d'agglomérats de polypropylène maléaté à l'intérieur des panneaux. Le traitement a réduit le gonflement en épaisseur et l'absorption d'eau après immersion dans l'eau. La dilatation et la contraction linéaire ont augmenté. Le gonflement et le retrait en épaisseur en conditions d'adsorption et de désorption ont diminué. Le traitement a aussi amélioré les propriétés mécaniques ainsi qu'augmenté les angles de contact et diminué l'absorption d'eau par capillarité. La spectroscopie infrarouge n'a pas détecté de réactions chimiques entre les fibres et le polypropylène maléaté.

Des panneaux MDF ont été produits à partir de fibres non traitées et de fibres traitées à la chaleur à 150 et 180°C pendant 15, 30 et 60 minutes. Le traitement a réduit le gonflement

en épaisseur et l'absorption d'eau après immersion dans l'eau. Le gonflement en épaisseur après des cycles répétés d'humidité relative a augmenté alors que les autres propriétés mesurées dans les mêmes conditions n'ont pas changé. Les angles de contact ont augmenté et l'absorption d'eau par capillarité a diminué. La spectroscopie des photoélectrons a montré une légère réduction du ratio O/C et des changements du ratio C1/C2 pour les fibres traitées.

ABSTRACT

The objectives of this study were 1) to improve the dimensional stability of medium density fiberboards (MDF) by three physical or chemical treatments: a) esterification, b) maleated polypropylene wax and c) heat treatment; 2) to determine the effect of these treatments on the mechanical properties, vertical density profiles and wetting properties of the panels and 3) to determine the chemical modification following treatments.

MDF panels were produced from fibers esterified with 5 % maleic anhydride. The esterification treatment showed a reduction in thickness swelling and water absorption after 2 hours water soaking independently of reaction time. However, the treatment did not improve the physical properties after 24 hours water soaking or after relative humidity repeated cycles. The receding contact angle increased while wicking decreased following esterification.

MDF panels were produced from two resin types (urea-formaldehyde and melamine-urea-formaldehyde) and three maleated polypropylene contents (0, 3 and 5 %). Photomicrographs showed that maleated polypropylene forms aggregates within the panels. The treatment showed an important reduction of thickness swelling and water absorption after water soaking. Linear expansion and contraction increased following treatment. Thickness swelling and shrinkage in adsorption and desorption conditions decreased following treatment. The treatment improved the mechanical properties. Advancing contact angles increased for panels treated and bonded with urea-formaldehyde. Receding contact angle increased with 5 % maleated polypropylene content while wicking decreased following the treatment independently of maleated polypropylene content. Infrared spectroscopy did not detect chemical reaction between the fibers and the maleated polypropylene.

MDF panels were produced from untreated fibers and heat-treated fibers at 150 and 180°C for 15, 30 and 60 minutes. Heat treatment showed a reduction on thickness swelling and water absorption after water soaking. Thickness swelling increased after relative humidity repeated cycles. Linear expansion and contraction and springback were not improved by the treatment. The treatment showed no significant effect in the mechanical properties and vertical density profile of the panels. The advancing and receding contact angles increased while wicking decreased by the treatment. X-ray photoelectron spectroscopy showed slight decreases in O/C ratio and changes in C1/C2 ratio for heat-treated fibers.

AVANT-PROPOS

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Alain Cloutier pour avoir accepté encore une fois de diriger mes travaux de recherche. Je remercie également mon co-directeur, le professeur Bernard Riedl, pour l'encouragement et le soutien moral accordé tout au long de mes études de doctorat. Je les remercie tous les deux pour m'avoir initié au monde de la recherche et pour m'avoir beaucoup appris dans le domaine du bois. Merci aussi pour l'opportunité que j'ai eu d'apprendre une nouvelle langue, de connaître une autre culture et d'avoir vécu la meilleure expérience de ma vie. Merci beaucoup du fond du cœur.

Je tiens à remercier le Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) du Ministère des sciences et de technologie du Brésil pour la bourse d'étude accordée entre 2001 et 2005. Je remercie Uniboard Canada Inc.-Panneaux MDF La Baie pour m'avoir fourni la matière première et Forintek Canada Corp., pour le raffinage et le séchage des fibres.

Je tiens à remercier également, tous les techniciens du Département des sciences du bois et de la forêt, en particulier Serge Plamondon, pour leur support technique et à tous mes ami(e)s avec qui j'ai eu la chance de partager plusieurs années de travail.

À vous tous mon éternelle gratitude. Je ne vous oublierai jamais!

Cette thèse inclue quatre articles scientifiques présentés aux chapitres IV, V, VI et VII, respectivement. Ceux-ci s'intitulent:

Article # 1

Garcia, R. A.; Cloutier, A.; Riedl, B. 2005. Dimensional Stability of MDF Panels Produced from Fibers Treated with Maleated Polypropylene Wax. Wood Sci. Technol. 39

(8): 630-650.

Article # 2

Garcia, R. A.; Cloutier, A.; Riedl, B. Chemical Modification and Wetting of MDF Panels Produced from Fibers Treated with Maleated Polypropylene Wax. Accepté pour publication à la revue Wood Science and Technology.

Article # 3

Garcia, R. A.; Cloutier, A.; Riedl, B. Dimensional Stability of MDF Panels Produced from Heat-Treated Fibers. Article soumis pour publication à la revue Holzforschung.

Article # 4

Garcia, R. A.; Riedl, B.; Cloutier, A. Chemical Modification and Wetting of MDF Panels Produced from Heat-Treated Fibers. Article soumis pour publication à la revue Holzforschung.

L'article 1 présente les résultats obtenus pour les propriétés physiques et mécaniques ainsi que pour les profils de masse volumique des panneaux MDF produits à partir des fibres traitées avec le polypropylène maléaté. L'article 2 présente les résultats des angles de contact et d'absorption d'eau par capillarité obtenus par la méthode de Wilhelmy ainsi que pour les analyses chimiques obtenues par la spectroscopie infrarouge pour les panneaux produits à partir des fibres traitées avec le polypropylène maléaté. L'article 3 présente les propriétés physiques, mécaniques et les profils de masse volumique des panneaux MDF produits à partir de fibres traitées à haute température. L'article 4 présente les résultats des angles de contact et l'absorption d'eau par capillarité obtenus par la méthode de Wilhelmy ainsi que les analyses chimiques obtenus par la spectroscopie des photoélectrons pour les panneaux produits à partir des fibres traitées à haute température. La première auteure, Rosilei A. Garcia, étudiante de doctorat, est l'auteure principale des articles étant responsable de la revue de littérature, de l'application de la méthodologie, de l'obtention des résultats, des analyses statistiques ainsi que de la rédaction des articles. Les professeurs Alain Cloutier et Bernard Riedl ont été le directeur et le codirecteur de la thèse, respectivement. Ils ont été impliqués dans la planification du travail de recherche et dans la révision des articles.

Une partie des essais préliminaires a été présentée au 72^{ème} Congrès de l'Association francophone pour le savoir (ACFAS), Colloque 208 «Les produits du bois à valeur ajoutée : changements technologiques et organisationnels», Université du Québec à Montréal, Québec, Canada le 11 mai 2004. Une autre partie des résultats a été présentée au 39th International Wood Composites/ Symposium and Technical Workshop, Pullman, Washington, USA, du 4 au 7 avril 2005. Une troisième partie a été présentée au Forest Products Society 59th International Convention, Québec, Québec, Canada, du 19 au 22 juin 2005.

À ma famille et à Louis-Martin...

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	ii
ABSTRACT.....	iv
AVANT-PROPOS.....	vi
TABLE DES MATIÈRES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES FIGURES.....	xv
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS.....	5
1.1 Structure du bois et la stabilité dimensionnelle.....	5
1.2 Modification chimique de la structure du bois.....	9
CHAPITRE II : REVUE DE LITTÉRATURE.....	13
2.1 Variables affectant la stabilité dimensionnelle des composites à base de bois.....	13
2.1.1 Espèce et caractéristiques du bois.....	13
2.1.2 Masse volumique du panneau.....	15
2.1.3 Dimensions et géométrie des particules.....	16
2.1.4 Type d'adhésif.....	16
2.2 Modifications physico-chimiques du bois.....	20
2.2.1 Estérification.....	20
2.2.2 Polypropylène maléaté.....	34
2.2.3 Traitement à haute température.....	43
2.3 Objectifs et originalité de cette étude.....	50
CHAPITRE III : DIMENSIONAL STABILITY AND WETTING OF MDF PANELS PRODUCED FROM ESTERIFIED FIBERS.....	53
3.1 Résumé.....	53
3.2 Abstract.....	54
3.3 Introduction.....	54
3.4 Materials and Methods.....	57
3.4.1 Fiber production and esterification treatment.....	57
3.4.2 MDF panels preparation.....	57
3.4.3 Determination of physical properties.....	58
3.4.4 Measurements of MDF panels wettability by Wilhelmy method.....	59
3.5 Results.....	59
3.5.1 Effect of esterification on the physical properties.....	59
3.5.2 Effect of esterification treatment on the contact angle and wicking of the MDF panels.....	65
3.6 Conclusions.....	68
CHAPITRE IV : DIMENSIONAL STABILITY OF MDF PANELS PRODUCED FROM FIBERS TREATED WITH MALEATED POLYPROPYLENE WAX.....	70
4.1 Résumé.....	70
4.2 Abstract.....	71

4.3	Introduction.....	71
4.4	Materials and Methods.....	75
4.4.1	Fiber production and treatment.....	75
4.4.2	MDF panels preparation.....	75
4.4.3	Determination of maleated polypropylene wax distribution within the MDF panel.....	78
4.4.4	Determination of physical and mechanical properties.....	78
4.4.5	Evaluation of the vertical density profile.....	79
4.5	Results.....	79
4.5.1	Maleated polypropylene wax distribution within the panel.....	79
4.5.2	Effect of maleated polypropylene wax on the physical properties.....	80
4.5.3	Effect of maleated polypropylene wax on panel mechanical properties.....	89
4.5.4	Effect of maleated polypropylene wax on the vertical density profile.....	94
4.6	Conclusions.....	95
CHAPITRE V : CHEMICAL MODIFICATION AND WETTING OF MDF PANELS PRODUCED FROM FIBERS TREATED WITH MALEATED POLYPROPYLENE WAX.....		97
5.1	Résumé.....	97
5.2	Abstract.....	98
5.3	Introduction.....	98
5.4	Materials and methods.....	103
5.4.1	Fibers production and treatment.....	103
5.4.2	MDF panels preparation.....	104
5.4.3	Measurement of MDF panels wettability by the Wilhelmy plate method.....	105
5.4.4	Chemical analysis of MDF panels by infrared spectroscopy.....	105
5.5	Results.....	106
5.5.1	Effect of fiber treatment with maleated polypropylene wax on the contact angles and wicking of MDF panels.....	106
5.5.2	Chemical analysis of panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax by infrared spectroscopy.....	112
5.6	Conclusions.....	114
CHAPITRE VI : DIMENSIONAL STABILITY OF MDF PANELS PRODUCED FROM HEAT-TREATED FIBERS.....		116
6.1	Résumé.....	116
6.2	Abstract.....	117
6.3	Introduction.....	117
6.4	Materials and Methods.....	120
6.4.1	Fiber production and heat treatment.....	120
6.4.2	MDF panels preparation.....	121
6.4.3	Determination of physical and mechanical properties.....	122
6.4.4	Evaluation of the vertical density profile.....	124
6.5	Results.....	124
6.5.1	Effect of heat treatment on the physical properties.....	124
6.5.2	Effect of heat treatment on panel mechanical properties.....	132
6.5.3	Effect of the heat treatment on the vertical density profile.....	136
6.6	Conclusions.....	138
CHAPITRE VII : CHEMICAL MODIFICATION AND WETTING OF MDF PANELS PRODUCED FROM HEAT-TREATED FIBERS.....		140
7.1	Résumé.....	140
7.2	Abstract.....	141
7.3	Introduction.....	141
7.4	Materials and methods.....	144

7.4.1	Fiber production and heat treatment.....	144
7.4.2	MDF panels preparation.....	144
7.4.3	Measurement of MDF panels wettability by the Wilhelmy plate method.....	145
7.4.4	Surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	145
7.5	Results.....	146
7.5.1	Effect of heat treatment on the contact angles and wicking of MDF panels.....	146
7.5.2	Effect of heat treatment on the surface composition of MDF fibers.....	153
7.6	Conclusions.....	160
CONCLUSION GÉNÉRALE		161
RECOMMANDATIONS.....		168
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		170
ANNEXE A : DETERMINATION OF LIGNIN CONTENTS OF HEAT-TREATED FIBERS		
.....		181
A.1	Method	181
A.1.1	Modified Klason lignin method	181
A.1.2	Spectrophotometric method.....	182
A.2	Results	182
A.2.1	Effect of heat treatment on lignin content.....	182
ANNEXE B : TEMPLATE FOR MDF PANELS CUTTING		186
B.1	Template for the MDF panels produced from fibers treated with the maleated polypropylene wax	187
B.2	Template for the MDF panels produced from heat-treated fibers	188

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Gonflement en épaisseur des panneaux de particules encollés avec l’adhésif mélamine-urée-formaldéhyde (adapté de Toffey, 2000).	19
Tableau 2 Propriétés typiques de deux types de polypropylène maléaté provenant de Eastman Chemical Products Inc. (adapté de Kazayawoko <i>et al.</i> , 1999a).	38
Tableau 3 Composition des éléments des surfaces des fibres traitées avec le polypropylène maléaté (Epolene E-43) déterminée à partir des analyses XPS (adapté de Matuana <i>et al.</i> , 2001).	39
Tableau 4 Stabilité dimensionnelle et propriétés mécaniques du bois de pin maritime (<i>Pinus pinaster</i> Aiton) traité à haute température (adapté de Vallet <i>et al.</i> , 2001).	48
Table 5 Results obtained for the physical properties of MDF panels produced from esterified fibers.	60
Table 6 Results of the analysis of variance - ANOVA (F values) for the physical properties of MDF panels produced from esterified fibers.	61
Table 7 Contact angles and wicking of MDF panels produced from esterified fibers obtained by Wilhelmy plate method.	66
Table 8 Results of analysis of variance – ANOVA (F values) for the contact angles and wicking of MDF panels produced from esterified fibers.	66
Table 9 Physical and chemical properties of powdered Epolene E-43P® (adapted from Eastman Chemical Products Inc.)	75
Table 10 Factorial experimental design used for maleated polypropylene wax treatment.	77
Table 11 Results obtained for the physical properties of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.	81
Table 12 Results of the analysis of variance - ANOVA (F values) for physical properties of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.	82
Table 13 Results obtained for the mechanical properties, vertical density profiles and maximum temperatures of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.	90
Table 14 Results of the analysis of variance - ANOVA (F values) for the mechanical properties, vertical density profiles and maximum temperatures of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.	91
Table 15 Contact angles and wicking of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax obtained by the Wilhelmy plate method.	107
Table 16 Results of analysis of variance – ANOVA (F values) for the contact angles and wicking of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.	107
Table 17 Experimental design to MDF panels produced from heat-treated fibers.	122
Table 18 Results obtained for thickness swelling and water absorption after water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.	125
Table 19 Results of the analysis of variance - ANOVA (F values) for the physical properties of the MDF panels produced from heat-treated fibers.	125

Table 20 Results obtained for the physical properties after repeated cycles of adsorption and desorption of the MDF panels produced from heat-treated fibers.	128
Table 21 Statistical analysis (F values) between the three RH cycles for linear expansion/contraction, thickness swelling/shrinkage and springback of MDF panels produced from heat-treated fibers.	130
Table 22 Results obtained for the density and moisture content of MDF panel samples for static bending tests, mechanical properties and vertical density profiles of the MDF panels produced from heat-treated fibers.....	133
Table 23 Results of the analysis of variance - ANOVA (F values) for the density and moisture content of MDF panel samples for static bending tests, mechanical properties and vertical density profiles of the MDF panels produced from heat-treated fibers.	134
Table 24 Contact angles and wicking of MDF panels produced from heat-treated fibers obtained by the Wilhelmy plate method.	146
Table 25 Results of analysis of variance – ANOVA (F values) for the contact angles and wicking of MDF panels produced from heat-treated fibers.....	146
Table 26 Surface composition of heat-treated fibers determined by X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS).....	155
Table 27 Quantitative ratios of carbons, C1s, and oxygens, O1s, components of heat-treated fibers determined by X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS).	159
Table 28 Soluble and insoluble lignin contents of the heat-treated fibers obtained by modified Klason lignin and spectrophotometry methods.....	184
Table 29 Results of analysis of variance – ANOVA (F values) for lignin contents of heat-treated fibers.	184

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Composition chimique des parois cellulaires des trachéides de pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i> L.) en pourcentage du poids total. ML : lamelle moyenne, P : paroi primaire, S ₁ : couche externe de la paroi secondaire, S ₂ : couche médiane de la paroi secondaire, S ₃ : couche interne de la paroi cellulaire (adapté de Rowell, 1988).....	6
Figure 2 A) Chute du pH de l'urée-formaldéhyde après l'addition d'un catalyseur lorsque la mélamine est présente. a = 35°C, 1 % NH ₄ Cl, sans mélamine. b = 35°C, 1 % NH ₄ Cl, avec mélamine. c = 50°C, 1 % NH ₄ Cl, avec mélamine. d = 40°C, 0,1 N HCl, avec mélamine. La flèche indique le temps de gel des exemples. B) Temps de gel de l'urée-formaldéhyde d'un ratio F/U= 1,9 (addition de 10 % d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 15 %) avec différentes concentrations de mélamine (adapté de Dunk, 1999).....	20
Figure 3 Réduction du gonflement en épaisseur avec différents degrés d'acétylation pour trois espèces différentes (adapté de Stamm, 1964).....	24
Figure 4 Spectroscopie infrarouge « <i>Fourier transform infrared</i> » de bois estérifié (<i>Hevea brasiliensis</i>). (A) Bois contrôle. (B) Bois modifié avec l'anhydride maléique. (C) Bois modifié avec l'anhydride acétique. (D) Bois modifié avec l'anhydride phtalique (adapté de Chauhan <i>et al.</i> , 2001).....	26
Figure 5 Gonflement en épaisseur de panneaux LDF produits à partir de fibres de tremble non traitées et acétylées (adapté de Rowell <i>et al.</i> , 1995).....	27
Figure 6 Profil de réaction entre le bois et l'anhydride maléique (adapté de Rozman <i>et al.</i> , 1997).....	31
Figure 7 Différents types d'interactions entre le bois et le polypropylène maléaté (MAPP). Le cercle noir représente l'anhydride maléique (adapté de Sanadi <i>et al.</i> , 1997).....	35
Figure 8 Modèle d'estérification hypothétique entre la cire à base de polypropylène maléaté et les fibres du bois (adapté de Felix et Gatenholm, 1991; Kazayawoko <i>et al.</i> , 1998; Matuana <i>et al.</i> , 2001).....	35
Figure 9 Spectres à haute résolution CI pour (a) les fibres de bois non traitées et (b) les fibres traitées avec le polypropylène maléaté (Epolene E-43) (adapté de Matuana <i>et al.</i> , 2001)....	40
Figure 10 (A) Variation du ratio de lignine en fonction de la température et du temps de traitement du bois de pin. (B) Variation du ratio de pentosanes en fonction de la température et du temps de traitement du bois de pin (adapté de Bourgois <i>et al.</i> , 1989).....	45
Figure 11 Gonflement en épaisseur de panneaux LDF produits à partir de fibres de tremble non traitées et traitées à haute température (adapté de Rowell <i>et al.</i> , 1995).....	47
Figure 12 Thickness swelling of MDF panels as a function of water soaking time and reaction time of esterification treatment. As there are only two measurement points for water soaking time, the relationship was assumed to be linear.	62
Figure 13 Water absorption of MDF panels as a function of water soaking time and reaction time of esterification treatment. As there are only two measurement points for water soaking time, the relationship was assumed to be linear.	62

Figure 14 Linear expansion/contraction for the three cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH for MDF panels produced from esterified fibers.....	64
Figure 15 Receding contact angle of MDF panels produced from esterified fibers as a function of treatment type.....	66
Figure 16 Relationship between contact angles and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from esterified fibers.	67
Figure 17 Relationship between wicking and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from esterified fibers.	67
Figure 18 Fiber size distribution.....	76
Figure 19 Maleated polypropylene particles size distribution.....	76
Figure 20 Maleated polypropylene wax distribution within the MDF panels. Images obtained by conventional fluorescence microscopy (magnification: 20X).	80
Figure 21 Thickness swelling of MDF panels as a function of water soaking time and maleated polypropylene wax content. A) MDF panels bonded with UF resin. B) MDF panels bonded with MUF resin. As there are only two measurement points for water soaking time, the relationship was assumed to be linear.	83
Figure 22 Water absorption of MDF panels as a function of water soaking time and maleated polypropylene wax content. A) MDF panels bonded with UF resin. B) MDF panels bonded with MUF resin. As there are only two measurement points for water soaking time, the relationship was assumed to be linear.....	85
Figure 23 Linear expansion/ contraction for the three cycles of adsorption and desorption performed between 80 and 50 % RH for MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. A) MDF panels bonded with UF resin. B) MDF panels bonded with MUF resin.	87
Figure 24 Thickness swelling/ shrinkage for the three cycles of adsorption and desorption performed between 80 and 50 % RH for MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.	88
Figure 25 Specific modulus of rupture and specific modulus of elasticity as a function of maleated polypropylene wax content and resin type.	92
Figure 26 Internal bond strength as a function of maleated polypropylene wax content and resin type.....	93
Figure 27 Typical vertical density profile of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. Zone 1: top surface density. Zone 2: core density. Zone 3: bottom surface density.	94
Figure 28 Immersion in and withdrawal from a liquid to advancing and receding contact angle measurements by the Wilhelmy plate method (adapted from KRÜSS GmbH, 1993).....	101
Figure 29 The Wilhelmy plate method illustrated by a schematic plot of the recorded force F versus immersion depth h during a test cycle when a wood veneer is immersed in and withdrawn from a liquid. F_A and F_R : force obtained by linear regression of advancing and receding curves, respectively. F_f : final force or weight of the absorbed liquid during a test cycle (adapted from Son and Gardner, 2004).....	102
Figure 30 Advancing contact angle of MDF panels as a function of maleated polypropylene wax content and resin type.....	108
Figure 31 Receding contact angle of MDF panels as a function of maleated polypropylene wax content and resin type.....	108
Figure 32 Wicking of MDF panels as a function of maleated polypropylene wax content.	110
Figure 33 Relationship between wicking and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.	111
Figure 34 Relationship between wicking and water absorption after 24 hours water soaking of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.....	111

Figure 35 Infrared spectra of MDF panels. A) and B) MDF panels produced from untreated fibers, bonded with MUF and UF resins, respectively. C) Pure maleated polypropylene wax. D) and E) MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax, bonded with MUF and UF resins, respectively.	113
Figure 36 Thickness swelling of MDF panels after 2 and 24 hours water soaking as a function of treatment type.	126
Figure 37 Water absorption of MDF panels after 2 and 24 hours water soaking as a function of heat treatment type.	127
Figure 38 Linear expansion/contraction for the three cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH for MDF panels produced from heat-treated fibers.	129
Figure 39 Thickness swelling/shrinkage for the three cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH for MDF panels produced from heat-treated fibers.	129
Figure 40 Springback of MDF panels for the three cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH as a function of treatment type.	132
Figure 41 Modulus of rupture of MDF panels as a function of treatment type.	135
Figure 42 Modulus of elasticity of MDF panels as a function of treatment type.	135
Figure 43 Internal bond strength of MDF panels as a function of treatment type.	137
Figure 44 Typical vertical density profile of MDF panels produced from heat-treated fiber. Zone 1: top surface density. Zone 2: core density. Zone 3: bottom surface density.	137
Figure 45 Advancing and receding contact angles of MDF panels as a function of treatment type.	148
Figure 46 Relationship between advancing contact angle and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.	149
Figure 47 Relationship between receding contact angle and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.	149
Figure 48 Relationship between advancing contact angle and water absorption after 24 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.	150
Figure 49 Relationship between receding contact angle and water absorption after 24 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.	150
Figure 50 Wicking of MDF panels as a function of treatment type.	151
Figure 51 Relationship between wicking and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.	152
Figure 52 Relationship between wicking and water absorption after 24 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.	152
Figure 53 Curve fits of carbon C1s peaks of untreated fibers.	156
Figure 54 Curve fits of carbon C1s peaks of heat-treated fiber at 150°C for 60 minutes.	157
Figure 55 Curve fits of carbon C1s peaks of heat-treated fiber at 180°C for 60 minutes.	158
Figure 56 Color of heat-treated fibers. (A) (B) and (C) Heat-treated fibers at 150°C for 15, 30 and 60 minutes, respectively. (D) Untreated fibers. (E) (F) and (G) Heat-treated fibers at 180°C for 15, 30 and 60 minutes, respectively.	183
Figure 57 Soluble lignin content of heat-treated fibers obtained by spectrophotometric method.	185
Figure 58 Template for the MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. LE/LC: linear expansion and contraction after repeated relative humidity cycles. TSw/TSh: thickness swelling and shrinkage after repeated relative humidity cycles. MOE/MOR: modulus of rupture and modulus of elasticity. TS/WA: thickness swelling and water absorption after water soaking. IB: internal bond strength. CA: contact angles.	187
Figure 59 Template for the MDF panels produced from heat-treated fibers. (A) Mechanical and wetting tests. MOE/MOR: modulus of rupture and modulus of elasticity. IB: internal bond strength. CA: contact angles. (B) Physical tests: LE/LC: linear expansion	

and contraction after repeated relative humidity cycles. TSw/TSh: thickness swelling and shrinkage after repeated relative humidity cycles. TS/WA: thickness swelling and water absorption after water soaking.188

INTRODUCTION

Le bois est un matériau hygroscopique qui gonfle en absorbant l'humidité et se contracte en perdant l'humidité en-dessous du point de saturation des fibres ce qui entraîne des changements dimensionnels importants (Kollmann et Côté, 1968). Le bois massif varie de 6 à 8 % en direction tangentielle alors que certains panneaux composites à base de bois peuvent atteindre un gonflement en épaisseur supérieur à 20 %, ce qui représente un problème majeur lors de leur utilisation. Les panneaux de fibres de densité moyenne (MDF), introduits sur le marché américain pendant les années 60, connaissent une croissance considérable sur le marché mondial des produits à base de bois car ils offrent une bonne performance mécanique. Toutefois, dans plusieurs applications, une amélioration de la stabilité dimensionnelle est désirable.

L'instabilité dimensionnelle des panneaux composites à base de bois a été définie par Rowell (1988) comme une variation importante des dimensions du panneau principalement selon son épaisseur due au changement de sa teneur en humidité. Ces changements dimensionnels sont caractérisés par:

1. La dilatation et la contraction linéaire: changements dimensionnels mesurés dans le plan du panneau;
2. Le gonflement et le retrait en épaisseur: changements dimensionnels mesurés perpendiculairement au plan du panneau;
3. La perte des propriétés mécaniques.

Le gonflement en épaisseur des panneaux composites à base de bois est attribué à deux facteurs: 1) à la relaxation des contraintes produites lors du pressage à chaud (retour

viscoélastique ou « *springback* ») et 2) à l'absorption d'eau par les polymères des parois cellulaires du bois lors du contact avec l'eau. La différence entre ces deux effets au niveau expérimental est que le gonflement dû à la relaxation des contraintes est irréversible alors que celui dû à l'absorption d'eau est partiellement réversible (Kajita et Imamura, 1993; Rowell *et al.*, 1986b).

Des modifications chimiques peuvent changer la nature hygroscopique des groupes hydroxyles des polymères présents dans les parois cellulaires du bois résultant en une réduction du gonflement en épaisseur et donc, en une amélioration de la stabilité dimensionnelle. Les réactions chimiques les plus étudiées sont celles impliquant la substitution des groupes hydroxyles par des groupes moins hygroscopiques, suite à la formation de liaisons covalentes entre les deux composantes. D'après Rowell (1996) ces traitements chimiques peuvent causer des changements dans les autres propriétés du bois tels que la couleur, les propriétés mécaniques, la masse volumique, la perméabilité au gaz et la sorption d'eau entre autres. L'amélioration de la stabilité dimensionnelle et la résistance aux attaques biologiques sont toutefois les propriétés les plus recherchées dans l'étude de la modification chimique du bois et des composites à base de bois. Ceci peut être observé dans les travaux réalisés par Toffey (2000), Chow *et al.* (1996), Matsuda (1996), Norimoto (1996), Rowell (1996), Takahashi (1996), Vick et Rowell (1990), Rowell *et al.* (1989), Rowell (1988), Rowell *et al.* (1986b), Youngquist *et al.* (1986), Rowell (1982), Klinga et Tarkow (1966), Stamm (1964) et autres.

En plus, des traitements physico-chimiques tels que les traitements thermiques présentent un effet bénéfique sur la stabilité dimensionnelle du bois (Rowell *et al.*, 2002; Rowell *et al.*, 1995; Tomek, 1966; Kollman et Fengel, 1965; et Stamm, 1964 entre autres). Ceux-ci causent une dégradation chimique des composants hygroscopiques du bois, surtout des hémicelluloses, due à la présence de la chaleur réduisant ainsi leur hygroscopie.

Le profil de masse volumique est probablement la caractéristique la plus importante du panneau MDF. Il est le résultat de la combinaison des effets de plusieurs paramètres de fabrication: de la teneur en humidité des fibres, de la structure de l'ébauche et des conditions de pressage (Winistorfer *et al.*, 2000; Wang et Winistorfer, 2000; Park *et al.*,

1999; Dai et Steiner, 1993; Wolcott *et al.*, 1990; Harless *et al.*, 1987). On recherche le profil de masse volumique le plus uniforme possible au centre et le plus élevé aux surfaces du panneau afin d'obtenir une bonne qualité des rives pour l'usinage et la finition, une bonne tenue des vis et de bonnes propriétés en flexion et cohésion interne. En effet, les hautes masses volumiques des surfaces permettent d'avoir de bonnes propriétés en flexion et la masse volumique constante au centre permet d'avoir une bonne cohésion interne. Les traitements chimiques et physiques changent la composition des parois cellulaires du bois et ce changement peut avoir une conséquence sur le ratio de compression de l'ébauche suivi d'un effet sur le profil de masse volumique du panneau.

Les traitements physico-chimiques peuvent aussi changer les propriétés de mouillage des surfaces des fibres de bois. Une surface hydrophile est importante pour produire une bonne pénétration et adhésion de l'adhésif sur les fibres et pour donner de bonnes conditions d'application des revêtements sur les surfaces des panneaux. Toutefois, peu de chercheurs ont étudié l'impact de ces traitements sur les propriétés de mouillage du bois (Sernek *et al.*, 2004; Pétrissans *et al.*, 2003; Felix et Gatenholm, 1991).

Dans ce contexte, les objectifs de cette étude sont d'améliorer la stabilité dimensionnelle des panneaux MDF par des traitements physiques et chimiques des fibres de bois; de vérifier leurs effets sur les propriétés mécaniques et sur le profil de masse volumique des panneaux; et de déterminer les propriétés de mouillage des panneaux par la méthode de Wilhelmy. Les traitements chimiques et physiques choisis ont été : 1) l'estérification des fibres; 2) le traitement des fibres avec le polypropylène malaté et 3) le traitement des fibres à haute température. Dans le deuxième traitement, la distribution du polypropylène malaté à l'intérieur du panneau MDF a été observée à l'aide de la microscopie à fluorescence afin de mieux comprendre son comportement et son effet sur les propriétés du panneau.

Les propriétés physiques mesurées pour les trois traitements ont été le gonflement en épaisseur et l'absorption d'eau après immersion dans l'eau; la dilatation/ contraction linéaire et le gonflement/ retrait en épaisseur après des cycles répétés d'humidité relative en conditions d'adsorption et de désorption.

L'impact sur les propriétés mécaniques et le profil de masse volumique a été déterminé seulement pour les traitements ayant des améliorations importantes dans la stabilité dimensionnelle des panneaux MDF. Dans ces cas, les propriétés mécaniques mesurées ont été le module de rupture, le module d'élasticité et la cohésion interne.

Les propriétés de mouillage pour les trois traitements ont été mesurées par l'angle de contact et l'absorption d'eau par capillarité à l'aide de la méthode de Wilhelmy. La spectroscopie infrarouge et la spectroscopie des photoélectrons ont été également utilisées afin d'observer les liaisons chimiques formées lors des traitements de fibres avec le polypropylène maléaté et à haute température, respectivement.

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS

Des informations sur la composition chimique du bois sont fondamentales à l'étude des propriétés physiques et mécaniques du bois. Donc, ce chapitre est dédié à une brève revue des caractéristiques et des fonctions des composantes du bois ainsi que l'effet des modifications chimiques sur la structure de ceux-ci.

1.1 Structure du bois et la stabilité dimensionnelle

Les parois cellulaires du bois sont formées par des bio-polymères soit la cellulose (40 - 50 %), les hémicelluloses (5 - 20 %) et la lignine (20 - 30 %), et par les extractibles (plus de 2 %), ces pourcentages pouvant changer selon l'espèce, les conditions climatiques, l'âge de l'arbre, etc. Ces polymères sont responsables des principales propriétés physiques et mécaniques du bois (Rowell, 1988 et Saka, 2001). La cellulose est un polymère avec un grand nombre de résidus anhydro-glucose linéairement combinés avec des liens β -1,4 et partiellement formée de cristaux, ce qui donne au bois la majeure partie de sa résistance mécanique. Sa partie cristalline présente un diamètre de 50 à 100 Å et sa partie non cristalline est appelée région amorphe (Kollmann et Côté, 1968). La résistance mécanique des fibres de bois dépend de la géométrie de chaque type de cellulose (Bledzki et Gassan, 1999). Les hémicelluloses sont des composés de plusieurs sucres différents incluant les hexoses et les pentoses et leur composition diffère dépendant de l'espèce de bois; elle constitue la matrice amorphe dans laquelle on retrouve la cellulose. Enfin, la lignine est un polymère aromatique composé par deux types de phényle propane combinés entre eux par une variété de liens, ce qui permet de coller les cellules de bois entre elles. Les polymères des parois cellulaires ont beaucoup de groupes hydroxyles

responsables de l'absorption d'eau et fonctionnent comme des sites de réaction avec des agents chimiques pendant la modification chimique du bois (Ohkoshi, 1996). Cependant, la cellulose, les hémicelluloses et la lignine absorbent l'humidité à différents degrés car le contenu en hydroxyles pour chaque polymère est différent. Les hémicelluloses sont plus hygroscopiques que la cellulose laquelle est plus hygroscopique que la lignine (Christensen et Kelsey, 1959 et Spalt, 1988). Donc, l'absorption d'eau dépend des caractéristiques des parois cellulaires spécifiques de chaque espèce. La Figure 1 montre la composition chimique des parois cellulaires des trachéides du pin sylvestre (*Pinus sylvestris* L.).

La paroi cellulaire des trachéides est composée d'un ensemble de couches de structures différentes ayant une épaisseur totale d'environ 8 µm. D'après la Figure 1, on reconnaît la lamelle moyenne, la paroi primaire et les trois composantes de la paroi secondaire.

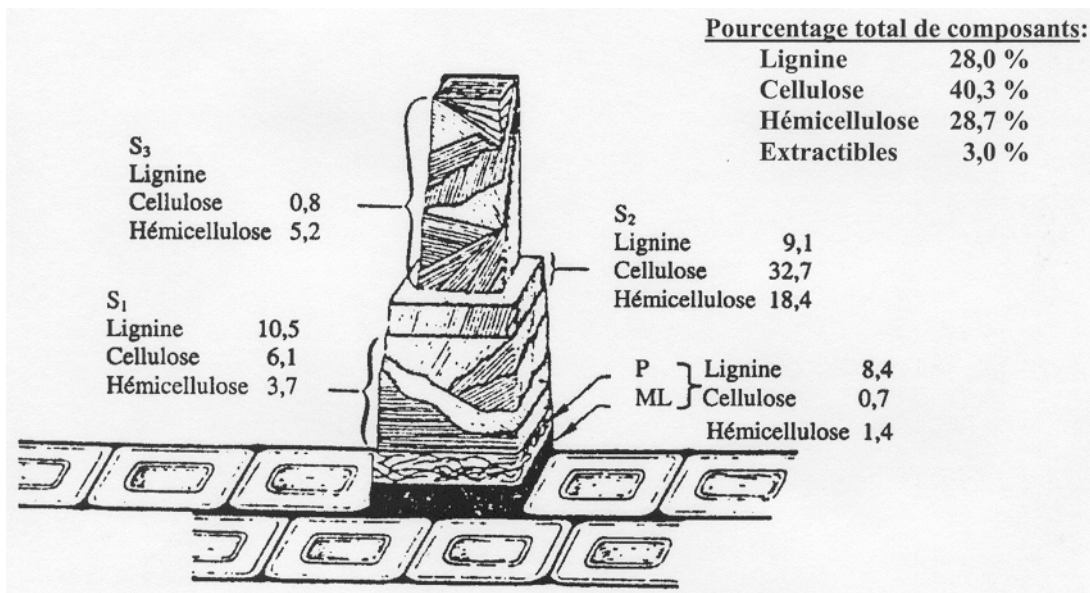


Figure 1 Composition chimique des parois cellulaires des trachéides de pin sylvestre (*Pinus sylvestris* L.) en pourcentage du poids total. ML : lamelle moyenne, P : paroi primaire, S₁ : couche externe de la paroi secondaire, S₂ : couche médiane de la paroi secondaire, S₃ : couche interne de la paroi cellulaire (adapté de Rowell, 1988).

La lamelle moyenne est isotrope, composée de substances amorphes telles que les pectines¹ et la lignine, et fonctionne comme un ciment pour les cellules adjacentes. La paroi primaire est composée d'un peu de cellulose (9 %), d'hémicelluloses, de pectine, de lignine et d'eau (plus de 70 %), la lignine n'étant présente que chez les cellules matures. On retrouve donc peu de microfibrilles² dans cette matrice avec une orientation d'environ 85° par rapport à la direction axiale de la cellule. La paroi secondaire est composée par la couche externe (S₁), la couche médiane (S₂) et la couche interne (S₃) lesquelles sont identifiées par l'angle des microfibrilles (Saka, 2001). S₁ est une couche de transition entre la paroi primaire et la couche médiane de la paroi secondaire. Elle est mince (0,1 à 0,2 µm) et les microfibrilles y forment une spirale faisant un angle de 50 à 70° par rapport à la direction axiale de la cellule. S₂ est la plus importante autant en terme de volume qu'en terme d'impact sur les propriétés du bois (Saka, 2001). Son épaisseur varie de 1 à 5 µm et les microfibrilles forment une spirale faisant un angle de 10 à 30° par rapport à la direction axiale de la cellule. À cause de l'angle faible des microfibrilles, la couche S₂ change de dimension en épaisseur mais peu en longueur suite à la sorption d'eau. Finalement, S₃ est mince (0,05 à 0,35 µm) et les microfibrilles forment une spirale faisant un angle de 60 à 90° par rapport à la direction axiale de la cellule.

Les propriétés physiques du bois sont généralement dépendantes de sa masse volumique et de sa teneur en humidité. L'eau contenue dans le bois se présente sous trois formes : 1) « eau de constitution » qui fait partie intégrante des molécules de cellulose ou de lignine; 2) « eau de saturation » ou appelée l'eau d'absorption superficielle qui est fixée sur la paroi cellulaire des cellules de bois au niveau des groupes hydroxyles; et 3) « eau libre » contenue dans les vides cellulaires ou intercellulaires lorsque le point de saturation est dépassé (environ 30 %). L'absorption de l'eau se fait par les liaisons hydrogène des groupes hydroxyles accessibles des hémicelluloses, de la lignine et de la cellulose. L'eau,

¹ Les pectines sont des substances hautement polymérisées, sécrétées en quantité importante au cours du cloisonnement cellulaire.

² Les microfibrilles sont des bandes ou rubans de polysaccharides composant la cellulose. On peut les séparer en unités appelées crystallites, une structure organisée à partir de liaisons hydrogène latérales entre les chaînes de cellulose. On retrouve aussi des régions amorphes où les chaînes de cellulose ne sont pas liées par des liaisons hydrogène latérales. Ces régions amorphes sont donc les seuls endroits disponibles pour l'eau puisque des groupements hydroxyles libres sont présents. La sorption d'eau dans les régions amorphes force les chaînes de cellulose à s'éloigner les unes des autres, ce qui résulte en un gonflement de la paroi cellulaire.

occupant un espace dans les polymères, gonfle les parois cellulaires et le bois se dilate à mesure que l'eau est absorbée jusqu'à ce que les parois cellulaires soient saturées (point de saturation des fibres). Ce phénomène est réversible et le bois se contracte quand il perd de l'humidité au-dessous du point de saturation des fibres (Rowell, 1988 et Rowell *et al.*, 1993). Donc, le bois est défini comme un matériau hygroscopique qui gonfle en absorbant l'humidité et se contracte en perdant l'humidité au-dessous du point de saturation des fibres (Kollmann et Côté, 1968). Au-dessus du point de saturation des fibres, l'humidité existe sous forme d'eau libre ne contribuant pas au gonflement du bois.

Le bois étant un matériau anisotrope, il n'absorbe pas la même quantité d'eau dans les trois plans principaux (transversal, longitudinal radial et longitudinal tangentiel). Les changements dimensionnels les plus importants ont lieu dans la direction tangentielle. Le retrait du bois dans la direction radiale est plus faible que le retrait tangentiel, alors que le retrait longitudinal est pratiquement négligeable (Kollmann et Côté, 1968). D'après ces mêmes auteurs, une des causes de l'anisotropie du bois est l'orientation des microfibrilles et des fibres. Toutefois, grâce à la nature de leur composition, les panneaux MDF présentent une isotropie plane et leurs propriétés sont moins variables en fonction de leurs directions.

D'après Meshitsuka et Isogai (1996), plusieurs groupes hydroxyles ne sont pas accessibles à l'humidité dont les structures cristallines de la cellulose. Les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, la dimension et la structure des cristaux, les interactions avec l'eau, la masse moléculaire et sa distribution, la présence des hémicelluloses ou de la lignine, et d'autres facteurs présentent une forte influence sur la réactivité des matériaux cellulosiques, sur l'efficacité des réactions et enfin sur les propriétés des matériaux cellulosiques modifiés chimiquement. Sumi *et al.* (1964) ont montré que seulement 60 % du total des groupes hydroxyles d'épinette de l'Ouest (*Picea bertiana* Sarg.) et 53 % du bouleau (*Betula* spp.) sont accessibles à l'humidité. Stamm (1964) a estimé que 65 % de la cellulose du bois est cristalline donc non accessible à l'eau. Browning (1963), en utilisant du bois d'*Eucalyptus regnans*, a étudié la contribution fractionnelle de chaque polymère de la paroi cellulaire à la sorption d'eau. La cellulose était responsable pour 47 %, les hémicelluloses pour 37 % et la lignine pour

16 % de la sorption d'eau totale (Kollmann et Côté, 1968). Donc, la lignine, les hémicelluloses, la portion non cristalline de la cellulose, c'est-à-dire, la portion amorphe et les surfaces de la cellulose cristalline sont responsables pour la rétention d'eau par les parois cellulaires du bois.

Lors du contact du bois avec l'humidité, une grande force due au gonflement est produite. Stamm (1964) a calculé la pression théorique de gonflement du bois comme étant 1630 atmosphères ou 163 MPa. Tarkow et Turner (1958) ont mesuré la pression de gonflement du merisier (*Betula lutea* Michx.) et ont trouvé environ la moitié de la valeur calculée antérieurement. Indépendamment de sa valeur, la force de gonflement peut représenter de sérieux problèmes lors de l'utilisation du bois et des composites à base de bois, ce qui restreint son application. Ainsi, pour les panneaux composites à base de bois, les forces de gonflement sont responsables pour la dégradation permanente des joints de colle présents entre les particules (Suchsland et Woodson, 1990). Ceci entraîne éventuellement des pertes mécaniques considérables.

D'après Halligan (1970) et Kajita et Imamura (1993), les panneaux composites à base de bois tels que les panneaux de particules, les panneaux gaufrés, les panneaux de lamelles orientées (OSB) et les contres-plaqués présentent généralement une pauvre stabilité dimensionnelle par rapport au bois solide.

1.2 Modification chimique de la structure du bois

D'après Stamm (1960), il y a plusieurs méthodes physico-chimiques qui peuvent être utilisées pour réduire les changements dimensionnels du bois et des composites à base de bois. Une des méthodes est le revêtement « *coating* » des surfaces internes ou externes du bois avec une substance insoluble dans l'eau qui retarderait le gain et/ou la perte d'humidité. L'autre façon est le remplissage « *bulking* » des parois cellulaires pendant son état gonflé, ce qui empêcherait physiquement son retrait normal. Une autre méthode est le remplacement des groupes hydroxyles du bois par des groupes moins hygroscopiques « *chemical modification* ».

La méthode de revêtement présente des effets de courte durée et est appliquée dans des situations où un simple ralentissement de l'absorption d'eau est désiré.

La méthode de remplissage est plus efficace apportant un haut degré de stabilité dimensionnelle. Il y a plusieurs types de traitements tels que l'imprégnation avec le polyéthylène glycol et l'imprégnation d'adhésifs dans les parois cellulaires. Ce dernier traitement est la méthode de remplissage la plus efficace car il utilise le phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau afin de bloquer l'accès aux groupes hydroxyles en plus de remplir les parois cellulaires. Les molécules de la solution aqueuse de cette substance peuvent être assez petites pour fournir une bonne pénétration dans les parois cellulaires et donner une bonne stabilité dimensionnelle (Kollmann et Côté, 1968).

La troisième méthode, le remplacement des groupes hydroxyles par des groupes moins hygroscopiques, résulte en une forte réduction de l'hygroscopicité du bois à long terme. Les modifications chimiques du bois sont basées sur une réaction simple entre une partie réactive d'un composant du bois et un simple réactif chimique pour former une liaison covalente entre les deux (Rowell, 1975; Rowell, 1996). Un des plus importants types de liaisons covalentes formés par la modification chimique du bois est l'estérification. En particulier, l'estérification avec l'anhydride acétique (acétylation) implique la substitution des groupes hydroxyles par les groupes acétyles entraînant une réduction des changements dimensionnels permanents et un changement de masse volumique du bois dû au gain en poids pendant le procédé. Kollmann et Côté (1968) affirment que l'acétylation implique la substitution des groupes hydroxyles mais aussi l'effet de remplissage. Stamm (1960) a attribué la haute stabilité du bois acétylé plus à l'action de remplissage qu'au remplacement des groupes hydroxyles.

Norimoto (1996) a analysé l'estérification du bois solide d'épinette de Sitka (*Picea sitchensis*) et d'épinette de Glehn (*Picea glehnii*) selon leur niveau cellulaire et moléculaire. L'estérification avec l'anhydride acétique à 120°C pendant 10 heures a mené à la substitution des groupes hydroxyles hydrophiles par des groupes acétyles hydrophobes avec un remplissage des parois cellulaires par les groupes acétyles. Entre autre, Ohmae *et al.* (1997) ont analysé les changements dimensionnels du bois solide de

Chamaecyparis obtusa traité chimiquement. Les changements dimensionnels ont été évalués en utilisant le coefficient de gonflement et le coefficient anti-gonflement (ASE). Les résultats pour le traitement d'acétylation ont montré une modification chimique des parois cellulaires et un remplissage, ce qui a causé une réduction du gonflement. Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux obtenus par Kollmann et Côté (1968). D'après Rowell (1982) le remplissage des parois cellulaires du bois résultant des modifications chimiques amène le bois à un état volumineux. Ce phénomène permet à ces bois d'absorber moins d'eau, donc ils gonflent moins. Ceci explique la plus grande stabilité dimensionnelle atteinte pour les bois et les panneaux composites à base de bois modifiés par l'acétylation.

Une autre technique de stabilisation dimensionnelle est le traitement thermique du bois. La chaleur provoque une dégradation chimique des parois cellulaires du bois, ce qui résulte en un matériel plus stable. Le traitement thermique du bois, réalisé sous des conditions contrôlées, réduit le gonflement et le retrait du bois.

Norimoto (2001) a réalisé des traitements à haute température entre 120 et 220°C pendant plusieurs périodes de temps par deux méthodes: en présence et en absence d'air. Le chauffage du bois en vase clos a induit la formation des structures cohésives entre les polymères des parois cellulaires, mais le traitement a aussi amené à une dégradation des polysaccharides, ce qui résulte en une réduction de l'hygroscopie du bois. Une amélioration de 50 % de stabilité dimensionnelle a été obtenue pour le traitement à haute température. Entre autre, des traitements à la vapeur ont été réalisés entre 120-220°C pendant plusieurs périodes de temps par Norimoto (2001). Le bois traité à la vapeur a montré une dégradation des polymères des parois cellulaires, surtout des hémicelluloses.

Selon Rowell (1997), lors du choix du traitement chimique du bois, on doit considérer la substitution d'un unique site versus la formation des polymères dans les parois cellulaires. Une molécule avec un site réactif unique réagissant avec un groupe hydroxyle unique est désirée car des molécules avec plusieurs sites peuvent causer l'effet de réticulation et produire des fibres de bois cassantes. L'autre problème avec la formation de polymères est qu'une grande quantité de produit chimique est nécessaire. Toutefois, la

formation de polymères dans les parois cellulaires, la réaction avec les groupes hydroxyles et le remplissage des parois cellulaires résultent toutes en une plus grande stabilité dimensionnelle du bois.

Les traitements chimiques et physiques permettent d'avoir une grande amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois mais ils présentent aussi un impact important sur d'autres propriétés telles que les propriétés mécaniques, les propriétés de mouillage des surfaces et le profil de masse volumique des panneaux composites à base de bois. Ces effets seront discutés dans les prochains chapitres.

CHAPITRE II : REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Variables affectant la stabilité dimensionnelle des composites à base de bois

La stabilité dimensionnelle des panneaux à base de bois est affectée par plusieurs variables telles que l'espèce de bois, la masse volumique du panneau, la géométrie et la dimension des particules³, le type et la concentration d'adhésif, l'efficacité d'encollage et les conditions de pressage (Alberta Research Council, 1987; Halligan, 1970). Plusieurs efforts ont été faits afin d'améliorer la stabilité dimensionnelle à travers une meilleure compréhension de ces variables et de leurs interactions. Quelques-unes de ces variables, considérées pertinentes dans ce travail, seront discutées dans les prochains paragraphes.

2.1.1 Espèce et caractéristiques du bois

D'après Halligan (1970), l'espèce de bois a une influence sur le gonflement en épaisseur des panneaux composites à base de bois lorsque l'on considère la masse volumique et les propriétés chimiques affectant la polymérisation de l'adhésif. Rowell (1988) et Kollmann et Côté (1968) affirment que l'expansion hygroscopique des trois principaux polymères du bois est dépendante de la masse volumique des parois cellulaires. Rowell (1988) a comparé les différentes masses volumiques du bois final et du bois initial de *Pinus spp.*, celles-ci étant de 700 kg m^{-3} et 330 kg m^{-3} , respectivement. Cet auteur a observé un gonflement deux fois plus grand pour le bois final que pour le bois initial, ce qui montre que le gonflement est proportionnel à la masse volumique du bois. La présence du bois

³ Le terme « particules » est générique, il comprend tous les types de bois fragmenté (les gaufres, les lamelles, les particules et les fibres) utilisés dans la fabrication de panneaux composites à base de bois.

adulte et du bois juvénile a aussi un impact sur les caractéristiques hygroscopiques du bois. Geimer *et al.* (1997) ont trouvé une réduction du gonflement et de l'absorption d'eau pour les panneaux gaufrés produits avec le bois juvénile de *Pinus taeda*. Cependant, ils ont observé une dilatation linéaire plus élevée. Shi *et al.* (2005) ont trouvé des résultats semblables pour les panneaux MDF produits à partir des fibres juvéniles d'épinette noire. Entre autre, la masse volumique du bois a un effet sur le ratio de compression lors du pressage à chaud, c'est-à-dire que les espèces de faible masse volumique doivent se compresser plus que les espèces de haute masse volumique ce qui permet d'obtenir un ratio de compression élevé (épaisseur de l'ébauche/ épaisseur du panneau). Un ratio de compression élevé permet un grand nombre de points de contact entre les particules, ce qui favorise les propriétés mécaniques du panneau. Le gonflement en épaisseur résulte en partie de la relaxation des contraintes produites lors du pressage, donc la masse volumique du bois devient un paramètre de fabrication important. D'après Halligan (1970), la haute compression de l'ébauche pendant le pressage à chaud améliore la diffusion et l'efficacité de l'adhésif, ce qui favorise la stabilité dimensionnelle du panneau. Dans plusieurs travaux, les propriétés des panneaux composites à base de bois ont été comparées à celles des panneaux de particules de pin car cette espèce présente une faible masse volumique (400 kg m^{-3}). En général, les panneaux produits à partir des espèces telles que le charme, l'épinette blanche de l'Ouest, l'aulne, le tremble et le bouleau ont un plus fort gonflement en épaisseur. Les masses volumiques supérieures à 400 kg m^{-3} de ces espèces peuvent expliquer ce comportement. Normalement, les masses volumiques plus indiquées pour la fabrication des panneaux MDF se situent entre 300 et 500 kg m^{-3} .

L'acidité du bois et ses caractéristiques chimiques telles que le pH et la capacité tampon joueront aussi un rôle important dans la stabilité dimensionnelle car ces propriétés affectent la polymérisation de certains adhésifs (Hsu, 1997). Par exemple, l'adhésif urée-formaldéhyde nécessite des conditions acides pour se polymériser et une polymérisation incomplète induira un plus fort gonflement. La capacité tampon est l'habileté d'être en contact avec une substance plus acide ou plus basique sans changer le pH. Ceci affectera la polymérisation de l'adhésif. Par exemple, une faible capacité tampon du bois est désirée lors de l'utilisation de l'urée-formaldéhyde. Un pH du bois entre 4 et 5,5 favorise

la polymérisation des adhésifs normalement utilisés dans les industries des panneaux composites à base de bois (Hsu, 1997). Johns et Niazi (1980) ont étudié l'effet du pH et de la capacité tampon du bois sur le temps de gel de l'urée-formaldéhyde. Le temps de gel a été directement corrélé au pH du bois et inversement corrélé à sa capacité tampon acide.

2.1.2 Masse volumique du panneau

Plusieurs auteurs ont étudié l'impact de la masse volumique des panneaux composites à base de bois sur la stabilité dimensionnelle (Garcia, 2001; Rowell *et al.*, 1995; Youngquist *et al.*, 1986 et Vital *et al.*, 1980 entre autres). Youngquist *et al.* (1986) affirment qu'une augmentation de la masse volumique du panneau implique un plus grand niveau de compression, ce qui résulte en un plus fort gonflement (retour viscoélastique ou «*springback*») lors de la relaxation des contraintes. Lors de l'absorption d'eau, la détérioration des joints de l'adhésif induit un relâchement des contraintes de façon irréversible. De plus, Suchsland et Woodson (1990) mentionnent que les masses volumiques élevées produisent une expansion élevée lors du contact avec l'humidité car l'expansion volumétrique est environ égale au volume d'absorption d'eau par les parois cellulaires. En accord avec cette hypothèse, plusieurs auteurs (Geimer, 1982; Vital *et al.*, 1980; Halligan et Schniewind, 1972; Gatchell *et al.*, 1966) ont rapporté une augmentation du gonflement en épaisseur avec l'augmentation de la masse volumique du panneau. Par contre, d'autres auteurs (Garcia, 2001; Greubel et Paulitsch, 1977; Hse, 1975) ont observé l'inverse, c'est-à-dire, une diminution ou un non changement du gonflement en épaisseur avec l'augmentation de la masse volumique du panneau. Ces résultats peuvent être expliqués, en partie, par la faible perméabilité des panneaux ayant des masses volumiques élevées. Un panneau moins perméable permet le développement de hautes pressions de vapeur à l'intérieur de l'ébauche lors du pressage. Ceci améliore la polymérisation et par conséquent l'efficacité de l'adhésif tel que suggéré dans le travail réalisé par Garcia (2001). La masse volumique du panneau influence aussi les caractéristiques d'absorption d'eau. Press (1990) a trouvé une réduction de l'absorption d'eau avec de hautes masses volumiques.

2.1.3 Dimensions et géométrie des particules

Halligan (1970) affirme que le gonflement en épaisseur est affecté par la géométrie des particules soit la longueur et l'épaisseur. Vital *et al.* (1980) ont étudié l'impact de la géométrie des particules de sapin de Douglas (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) sur la stabilité dimensionnelle des panneaux de particules et des panneaux gaufrés. Pour les panneaux gaufrés de 700 kg m^{-3} , les combinaisons optimales du gonflement en épaisseur et de dilatation linéaire ont été obtenues pour les gaufres de 0,30 mm d'épaisseur et 20 x 50 mm de longueur. Pour les panneaux de particules, la stabilité dimensionnelle maximale a été obtenue pour les particules fines (0,15 mm). En général, il semble que l'augmentation de la longueur des particules améliore la stabilité en épaisseur (Youngquist *et al.*, 1986). Dans le cas des panneaux MDF, les dimensions des fibres sont moins importantes mais pas négligeables. Les dimensions des fibres, par exemple la longueur, ont aussi un impact sur le ratio de compression. Les fibres plus longues ont tendance à s'aligner favorablement dans la direction horizontale lors de la formation de l'ébauche, ce qui favorise son ratio de compression et par conséquent réduit sa dilatation linéaire (Suchsland et Woodson, 1990).

2.1.4 Type d'adhésif

Le type, la distribution et la concentration d'adhésif ont un impact important sur la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques des panneaux composites à base de bois. Par exemple l'augmentation de la teneur en adhésif résulte en une meilleure adhésion entre les particules, laquelle améliore les propriétés physiques et mécaniques. Cependant, du point de vue économique, ce traitement n'est pas une solution pour la stabilité dimensionnelle. La distribution la plus uniforme possible est désirable pour améliorer les propriétés du panneau. Entre autres, le type d'adhésif joue un rôle important dans les propriétés du panneau mais son choix affecte directement le prix du produit final. Les adhésifs conventionnels utilisés dans l'industrie des panneaux à base de bois sont l'urée-formaldéhyde (UF), le phénol-formaldéhyde (PF), la mélamine-formaldéhyde (MF) et la mélamine-urée-formaldéhyde (MUF). Toutefois, d'autres adhésifs non conventionnels tels que les isocyanates et les tanins ont éveillé l'attention des chercheurs dans ces dernières années. Lorsqu'on parle d'adhésifs conventionnels, il faut considérer

quelques exigences. Dunk (1999) les a classé comme suit:

1. la haute réactivité (polymérisation rapide) afin de garantir le court temps de pressage;
2. la contribution de l'adhésif à limiter le gonflement en épaisseur des panneaux;
3. la meilleure utilisation de l'adhésif afin de sauver les coûts;
4. les faibles émissions de formaldéhyde.

Le processus d'adhésion entre le bois et l'adhésif implique des forces chimiques et physiques. Pour mieux comprendre l'adhésion ayant lieu à l'intérieur du panneau, la définition des forces d'adhésion impliquées dans ce processus est donnée ci-dessous telle que citée par Solomons (1997). Ensuite, une revue de littérature est présentée pour les adhésifs considérés pertinents dans l'étude des panneaux MDF.

1. *Forces de van der Waals* ou *London*: forces intermoléculaires faibles (8,8 à 28 kJ mol⁻¹) causées par la production des champs électriques temporaires négatifs et positifs entre les molécules adjacentes.
2. *Les liens hydrogène*: forces d'attraction électrostatique entre les atomes d'hydrogène d'une molécule et un atome d'azote, d'oxygène, de fluor ou d'autres. Ce sont des liens chimiques faibles ayant une énergie d'attraction de 4 à 38 kJ mol⁻¹. Dans le cas du bois, les fibres adhèrent les unes aux autres grâce aux liens hydrogène.
3. *La liaison covalente*: forces interatomiques où des électrons sont partagés entre deux atomes. C'est une liaison forte (151 à 523 kJ mol⁻¹) et très stable produite par certains adhésifs très réactifs tels que les isocyanates et par les anhydrides. Dans le cas du bois, les liaisons covalentes se font à travers des groupes hydroxyles disponibles aux surfaces du bois avec les molécules des adhésifs.

En plus des forces chimiques, l'adhésion peut être aussi mécanique comme c'est le cas des adhésifs UF, PF et MUF. Ces adhésifs pénètrent dans les pores du bois et se polymérisent formant une espèce d'ancre microscopique résultant en une adhésion très performante.

2.1.4.1 Urée-formaldéhyde (UF)

D'après Margosian (1995), environ 95 % des adhésifs utilisés par les industries des

panneaux de particules et des panneaux MDF est l'urée-formaldéhyde. Ceci est attribué principalement au bas coût de ce produit ainsi qu'à d'autres avantages tels que la polymérisation rapide à chaud, la facilité d'utilisation, la couleur blanche ou incolore, la résistance, l'adhésion durable et la disponibilité. Cependant, la réaction entre l'urée et le formaldéhyde est en partie réversible et, lors de son contact avec l'eau, l'UF peut se décomposer en ses constituants de base entraînant une faible stabilité dimensionnelle et limitant son usage aux applications intérieures. Un autre désavantage de l'UF est l'émission du formaldéhyde dans l'air, lequel peut causer de fortes odeurs et des problèmes de santé. L'émission du formaldéhyde provient du formaldéhyde libre, c'est-à-dire, le formaldéhyde non réagi dans le panneau et/ou du formaldéhyde produit par hydrolyse (Koch *et al.*, 1987).

L'UF présente des caractéristiques particulières telles que la polymérisation en milieu acide (pH = 5,0 et 5,5) et aux hautes températures. Généralement, l'UF requiert des températures de 100°C au centre du panneau pendant au moins 2 minutes.

2.1.4.2 Mélamine-formaldéhyde (MF)

Selon Toffey (2000), la mélamine et une variété de cires ont été utilisées dans l'industrie des panneaux de particules et des panneaux MDF pour réduire le gonflement en épaisseur excessif caractéristique des panneaux encollés à l'urée-formaldéhyde. La mélamine est une substance cristalline blanche produite à partir de carbure de calcium et d'azote aux températures et pressions élevées soit 100-400°C et 10-100 atmosphères, respectivement. La mélamine réagit avec le formaldéhyde pour former la triméthylol-mélamine. Cette molécule peut se condenser pour former un réseau tridimensionnel très résistant à l'eau, c'est-à-dire, la mélamine-formaldéhyde. Les différences entre la MF et l'UF sont la quantité des sites réactifs présents (groupes amines) dans leurs molécules et la réactivité. La MF contient trois sites réactifs tandis que l'UF en contient deux, résultant en une plus grande réticulation lors de la réaction de condensation avec le formaldéhyde (Koch *et al.*, 1987). Cependant, à cause de son coût élevé et de sa faible capacité d'entreposage, la mélamine est normalement utilisée en combinaison soit avec l'UF soit avec le PF. L'adhésif MF peut être mélangé à l'UF et co-polymérisé jusqu'à 25 % (pourcentage des

solides de MF sur les solides de l'UF) afin d'augmenter la stabilité dimensionnelle des composites à base de bois (Dunk, 1999). Le Tableau 1 compare le gonflement en épaisseur pour les panneaux de particules produits avec la mélamine-urée-formaldéhyde (MUF). Le mélange mélamine-urée-formaldéhyde est fait dans un réacteur avant son application aux particules et il est plutôt utilisé dans l'industrie des panneaux de fibres de haute densité (HDF) destinés à la fabrication des planchers. Le mélange entre la MF et l'UF peut aussi être produit en utilisant les adhésifs MF et UF en poudre. Un autre avantage de ce type de mélange du point de vue de production, est la méthode d'application car celle-ci ne requiert pas des modifications des équipements dans l'usine (Maylor, 1995). Landrock (1985) affirme qu'en plus de l'excellente stabilité dimensionnelle, la mélamine amène une bonne résistance au fluage. Toutefois, l'incorporation de la mélamine à l'UF change les caractéristiques de l'adhésif, principalement sa réactivité. Selon Dunk (1999), ceci réduit la chute du pH après l'addition d'un catalyseur à cause de la capacité tampon de la mélamine tel que montré à la Figure 2a. En plus, le temps de gel augmente avec l'incorporation de la mélamine. Dans ce cas, le temps de pressage des panneaux encollés avec l'adhésif MUF peut augmenter de 1 à 2 s mm⁻¹, même avec l'addition des hautes concentrations de catalyseur. Cet effet est montré à la Figure 2b.

Notons que les adhésifs MUF sont beaucoup plus utilisés en Europe par rapport à l'Amérique du Nord. Le mélange entre la MF et le PF (PMF) est aussi utilisé dans les régions de l'Asie Pacifique pour la fabrication des panneaux MDF plus résistants à l'eau mais son utilisation est moins habituelle que celle de la MUF. D'après Maylor (1995) les propriétés physiques des panneaux MDF produits avec l'adhésif MUF sont similaires à celles des panneaux produits avec la PMF. Les désavantages de l'adhésif PMF sont les fortes émissions de formaldéhyde et ses hauts coûts de production.

Tableau 1 Gonflement en épaisseur des panneaux de particules encollés avec l'adhésif mélamine-urée-formaldéhyde (adapté de Toffey, 2000).

Solides de mélamine (%)	5	10	15	20
Gonflement en épaisseur (%)	12,5	8	7,5	7

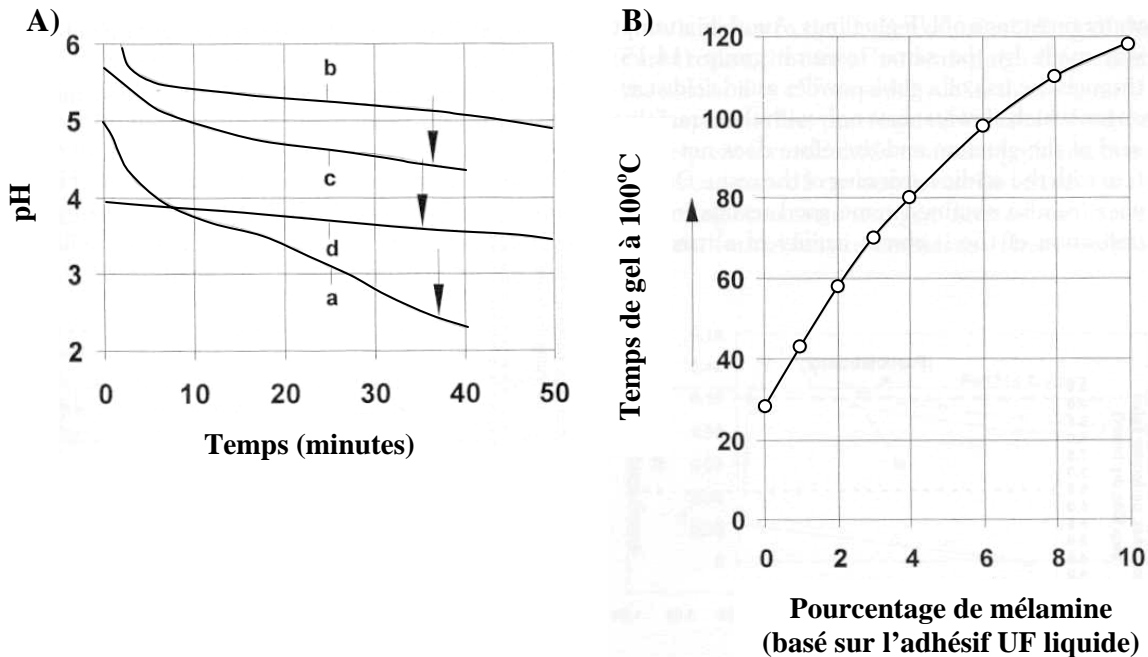


Figure 2 A) Chute du pH de l'urée-formaldéhyde après l'addition d'un catalyseur lorsque la mélamine est présente. a = 35°C, 1 % NH₄Cl, sans mélamine. b = 35°C, 1 % NH₄Cl, avec mélamine. c = 50°C, 1 % NH₄Cl, avec mélamine. d = 40°C, 0,1 N HCl, avec mélamine. La flèche indique le temps de gel des exemples. B) Temps de gel de l'urée-formaldéhyde d'un ratio F/U= 1,9 (addition de 10 % d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 15 %) avec différentes concentrations de mélamine (adapté de Dunk, 1999).

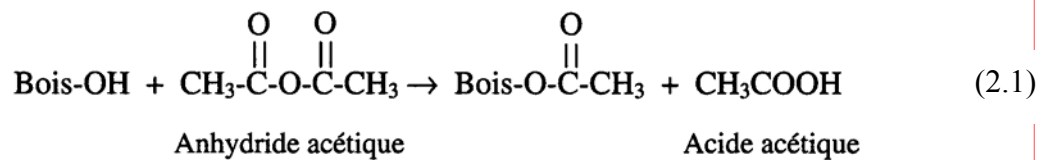
2.2 Modifications physico-chimiques du bois

2.2.1 Estérification

Quand on considère les traitements pour la stabilisation du bois, il est important de maintenir d'autres propriétés positives du bois comme la haute résistance, la couleur, la bonne isolation électrique, la non-toxicité, la bonne adhésion et la finition. L'estérification est une méthode efficace pour améliorer la stabilité dimensionnelle des produits à base du bois sans une grande perte de leurs propriétés mécaniques, physiques et esthétiques (Stamm, 1964). L'estérification des panneaux composites à base du bois a été largement étudiée par plusieurs auteurs (Chowdhury et Humphrey, 1999; Rowell *et al.*, 1995; Vick et Rowell, 1990; Rowell *et al.*, 1986b; Youngquist, *et al.*, 1986; Klinga et Tarkow, 1966) autant pour le traitement des particules avant la préparation de l'ébauche

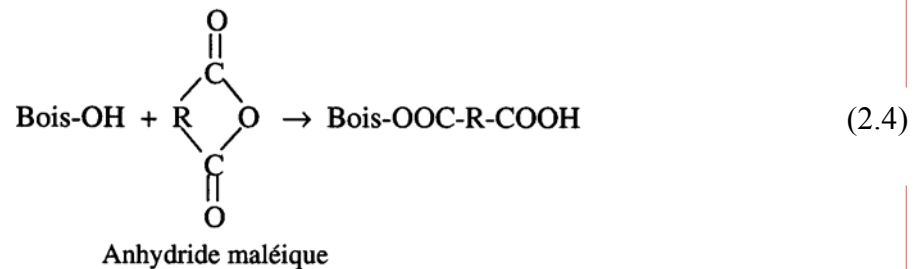
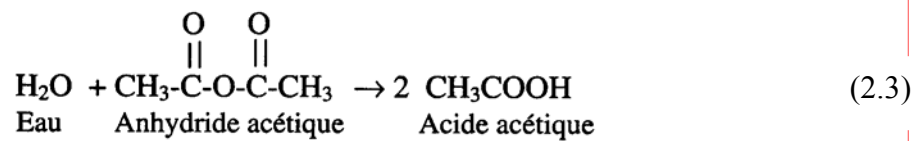
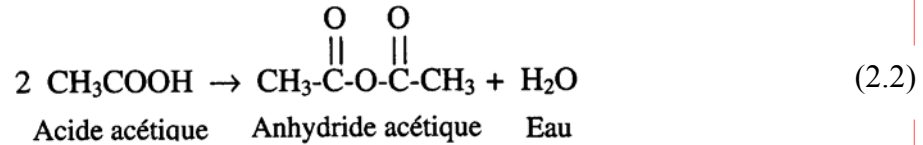
que pour le panneau final. Cette réaction est produite entre les groupes hydroxyles du bois et un anhydride pouvant être acétique, maléique, phtalique ou autre (non catalysé ou catalysé avec la pyridine, l'acétate de sodium et le diméthylformaldéhyde entre autres) produisant des esters, principalement sur les hémicelluloses et les lignines.

La réaction d'estérification avec l'anhydride acétique est appelée acétylation et est à ce jour la plus étudiée. L'acétylation a lieu sur un site de réaction simple où un groupe acétyle réagit avec un groupe hydroxyle sans polymérisation (site d'addition simple) tel que montré à la réaction (2.1) (Matsuda, 1996; Ohkoshi, 1996; Vick et Rowell, 1990; Rowell, 1988). Dans ce traitement, les groupes hydrophiles hydroxyles (OH) sont substitués par les groupes hydrophobes acétyles (COCH₃). Dans l'acétylation, de l'acide acétique est produit comme un sous produit de la réaction. Après la réaction, l'acide acétique doit être enlevé du bois.



L'anhydride acétique est un acide résultant de la déshydratation de deux molécules d'acide acétique tel que montré à la réaction (2.2). Une molécule d'eau est aussi produite dans cette réaction. Comme les groupes hydroxyles d'eau sont plus réactifs que les groupes hydroxyles disponibles du bois, le bois utilisé dans le traitement d'acétylation doit être le plus sec possible car dans le cas contraire, l'eau contenue dans le bois pourra réagir avec l'anhydride acétique pour faire la réaction inverse (Réaction 2.3). Celle-ci régénère l'acide acétique ce qui résulte en des pertes considérables d'anhydride en plus de ne pas produire la réaction d'acétylation au bois (Rowell, 1997). Donc, l'humidité du bois doit être considérée comme un facteur primordial pour le succès de la réaction. En général, des teneurs en humidité du bois variant entre 1 et 3 % sont utilisées. Notons aussi que les anhydrides peuvent modifier le pH du bois, sa capacité tampon et la polymérisation de l'adhésif. L'estérification avec l'anhydride maléique produit une réaction similaire à celle avec l'anhydride acétique cependant la réaction avec l'anhydride maléique résulte en une addition de 100 % des groupes carbonyles de l'anhydride sur le

bois tel que montré à la réaction 2.4 (Clemons *et al.*, 1992; Matsuda, 1996; Rozman *et al.*, 1997). Le traitement d'estérification avec l'anhydride maléique ne requiert pas la récupération des sous produits formés pendant la réaction avec le bois, ce qui représente un avantage du point de vue économique et environnemental.



La réaction avec l'anhydride acétique peut se produire en phase liquide ou en phase vapeur. L'acétylation en phase vapeur a été étudiée par Klinga et Tarkow (1966) et Korai *et al.* (2001). Selon Rowell *et al.* (1986a), le traitement en phase vapeur résulte en un produit avec des propriétés plus faibles que le traitement en phase liquide. Par contre Youngquist *et al.* (1986) ont comparé les deux méthodes d'acétylation soit en phase liquide et en phase vapeur. Ils ont traité des lamelles pour la fabrication des panneaux gaufrés en utilisant un récipient en verre à pression atmosphérique. Une méthode consistait en immersion complète des lamelles dans une solution de xylène⁴ et d'anhydride acétique à 1/1 (V/V). L'autre méthode consistait en exposition des lamelles à la vapeur de xylène et d'anhydride acétique. Dans les deux méthodes, la réaction d'acétylation a été réalisée à 140°C pendant 4 heures. Les produits en excès ont été

⁴ Hydrocarbure liquide benzénique, de formule C₆H₄(CH₃)₂, extrait du benzol ou de certaines fractions de pétrole, utilisé comme solvant et comme matière première pour des synthèses (colorants, explosifs, etc.).

extraits du réacteur et un système de vide à 750 mm Hg a été appliqué pendant 1 heure. Ensuite, les lamelles traitées ont été retirées du réacteur et séchées pendant 24 heures à 105°C. Le traitement d'immersion a montré un gain de poids de 14,6 % comparé à 15,1 % par le traitement en phase vapeur. Ceci a montré que le traitement en phase vapeur était meilleur ou égal au traitement en phase liquide. D'après Stamm (1964), le degré d'acétylation en phase vapeur dépend du type et de la dimension des particules, de l'espèce, de la perméabilité du bois, de la composition du mélange de vapeur et de la température. Par exemple, les placages de merisier (*Betula lutea* Michx.) de 1,59 mm d'épaisseur, requièrent un chauffage de 6 heures à 90°C avec un mélange de 20 % de pyridine et 80 % d'anhydride acétique pour obtenir une augmentation de poids de 20 % et par conséquent une réduction du gonflement en épaisseur de 70 %. Le degré d'acétylation de l'épinette de Sitka est considérablement plus faible, requérant 10 heures pour obtenir le degré d'acétylation maximal de 26 % ce qui résulte en une réduction de 70 % du gonflement en épaisseur. Les différences du temps de réaction entre les deux espèces, peuvent être expliquées par les pourcentages de lignine différents. Les résineux ont entre 25 et 35 % de lignine tandis que les feuillus ont entre 18 et 25 %. La lignine est moins réactive que les polysaccharides, donc les résineux ont besoin d'un temps de réaction plus long. La Figure 3 montre la réduction du gonflement en épaisseur avec différents degrés d'acétylation pour l'érable à sucre (*Acer saccharum* Marsh), le balsa (*Ochroma pyramidale*) et l'épinette de Sitka (*Picea sitchensis*). Des placages d'ambrier (*Liquidambar styraciflua* L.), de tulipier (*Liriodendron tulipifera* L.), de tilleul (*Tilia glabra* Vent.), d'acajou (*Swietenia macrophylla* King), d'épinette blanche (*Picea glauca* Voss), et de sapin de Douglas (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) ont aussi été acétylés avec succès. Dans tous les cas, les feuillus ne requièrent pas des degrés d'acétylation aussi élevés que les résineux pour obtenir un certain niveau de stabilité dimensionnelle. La variation du degré d'acétylation d'une espèce à l'autre trouvée par plusieurs auteurs peut être aussi expliquée en partie, par la variation de la teneur en humidité entre les espèces. Toutefois, Rowell (1982) affirme que la condition d'acétylation plus efficace est l'anhydride acétique non catalysé au xylène entre 100 et 130°C.

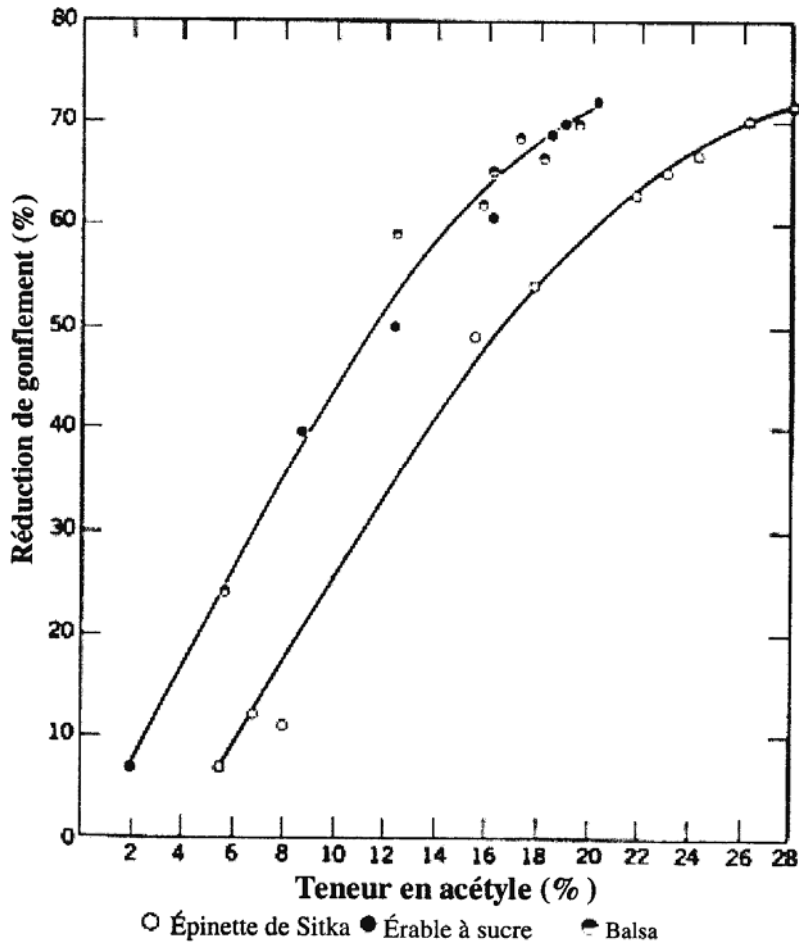


Figure 3 Réduction du gonflement en épaisseur avec différents degrés d'acétylation pour trois espèces différentes (adapté de Stamm, 1964).

Une autre méthode d'acétylation a été utilisée par Larsson Brelid *et al.* (1999) et Larsson Brelid et Simonson (1999). Ils ont utilisé l'énergie de micro-ondes comme source de chaleur afin de faire réagir l'anhydride acétique au bois solide de pin (*Pinus sylvestris* L.). Ils ont comparé deux températures de réaction entre le bois de pin et l'anhydride acétique soit 130 et 120°C. Le gain de poids a augmenté avec des températures de 130°C et avec le temps de réaction.

2.2.1.1 Effet de l'estérification sur les propriétés des composites à base de bois

Propriétés chimiques

Les changements chimiques causés par l'estérification des surfaces du bois ont été analysés à travers la méthode de spectroscopie infrarouge (FTIR « *Fourier transform infrared* ») par plusieurs auteurs (Chauhan *et al.*, 2001; Seavey et Glasser, 2001; Plackett *et al.*, 1996). La spectroscopie infrarouge mesure l'absorption des rayons ou fréquences infrarouges par des composants organiques, laquelle est reliée à la structure chimique des composants. L'apparition et la disparition des pics sont utilisées pour l'identification des groupes fonctionnels spécifiques présents dans l'échantillon (Solomons, 1997). Seavey et Glasser (2001) ont utilisé cette méthode afin d'évaluer quantitativement les fibres acétylées. Chauhan *et al.* (2001) ont réalisé une étude comparative des changements chimiques du bois d'*Hevea brasiliensis* soumis à l'estérification en utilisant trois types d'anhydrides soit l'anhydride acétique, l'anhydride maléique et l'anhydride phtalique. Leurs résultats sont présentés à la Figure 4. Le traitement des surfaces du bois avec les trois anhydrides a résulté en une augmentation du pic d'intensité d'absorption de carbonyle à 1740 cm^{-1} et de la bande de vibration de C-O à 1220 cm^{-1} . On observe une réduction de l'intensité de vibration de O-H entre 3000 et 3600 cm^{-1} . Ces observations fournissent l'évidence de la réaction chimique entre l'anhydride et les groupes hydroxyles des parois cellulaires du bois. La spectroscopie infrarouge a été aussi utilisée par Clemons *et al.* (1992) pour analyser la réaction d'estérification en utilisant l'anhydride acétique, l'anhydride maléique et l'anhydride succinique avec le bois de tremble.

Mohanakrishnan *et al.* (1993) ont estimé quantitativement la présence de l'anhydride maléique en utilisant la spectroscopie infrarouge pour des analyses subséquentes de l'adhésion interfaciale entre le bois et le plastique. Rozman *et al.* (1997) ont utilisé la spectroscopie infrarouge pour analyser la réaction d'estérification entre l'anhydride maléique et la farine de bois. D'autres techniques ont été aussi utilisées pour confirmer la réaction d'estérification entre l'anhydride et le bois. Par exemple, Seavey et Glasser (2001) ont observé la présence des groupes acétyles en utilisant la procédure d'aminolyse comme déjà décrite par Seavey *et al.* (2001). Clemons *et al.* (1992) ont utilisé la technique de saponification tel que décrite par Matsuda (1987).

Le degré de réaction chimique du bois a été évalué par plusieurs chercheurs (Ohkoshi, 1996; Vick et Rowell, 1990; Rowell *et al.*, 1986b; Klinga et Tarkow, 1966) à travers le gain de poids en pourcentage (GPP). Ceci est obtenu de la façon suivante :

$$\text{GPP (\%)} = (P_f - P_i) / P_i \times 100 \quad (2.5)$$

Où: P_f : le poids final du bois, c'est-à-dire, après la réaction chimique; et P_i : le poids initial du bois, c'est-à-dire, avant la réaction chimique.

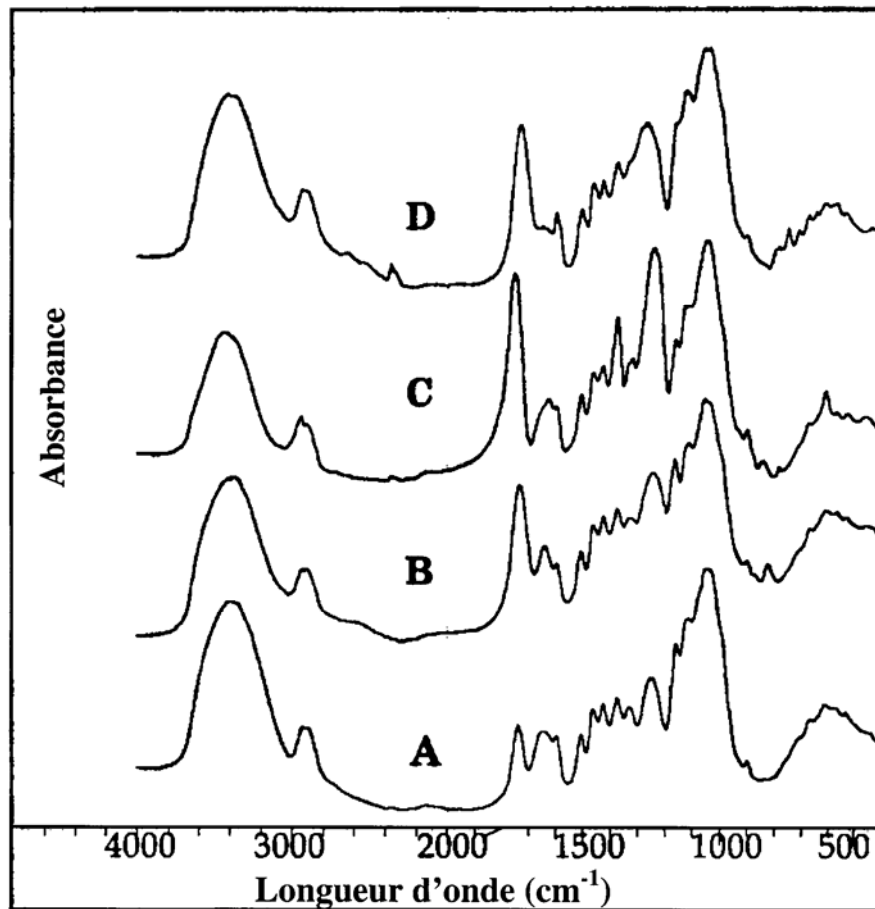


Figure 4 Spectroscopie infrarouge « *Fourier transform infrared* » de bois estérifié (*Hevea brasiliensis*). (A) Bois contrôle. (B) Bois modifié avec l'anhydride maléique. (C) Bois modifié avec l'anhydride acétique. (D) Bois modifié avec l'anhydride phtalique (adapté de Chauhan *et al.*, 2001).

Propriétés physiques

Rowell *et al.* (1995) ont obtenu un gain de poids de 17 % pour des fibres de tremble (*Populus tremuloides* Michx.) traitées avec l'anhydride acétique et utilisées pour la fabrication des panneaux de fibres de faible densité (LDF) de 200 à 500 kg m⁻³ et encollés avec l'isocyanate. Le gonflement en épaisseur obtenu pour les fibres acétylées est présenté à la Figure 5. Les panneaux LDF produits à partir des fibres acétylées ont gonflé un tiers de moins que ceux produits avec des fibres non traitées. Le gonflement a diminué avec la masse volumique. Après 15 minutes dans l'eau, les panneaux de fibres non traités de 500 kg m⁻³ ont présenté un gonflement en épaisseur de plus de 8 % tandis que les panneaux de fibres acétylées avec la même masse volumique ont gonflé de moins de 2 %. Les panneaux non traités de 200 kg m⁻³ ont gonflé moins de la moitié par rapport aux panneaux de 400 et 500 kg m⁻³. Tous les panneaux de fibres acétylées pour tous les niveaux de masse volumique ont gonflé de moins de 4 % après 5 jours.

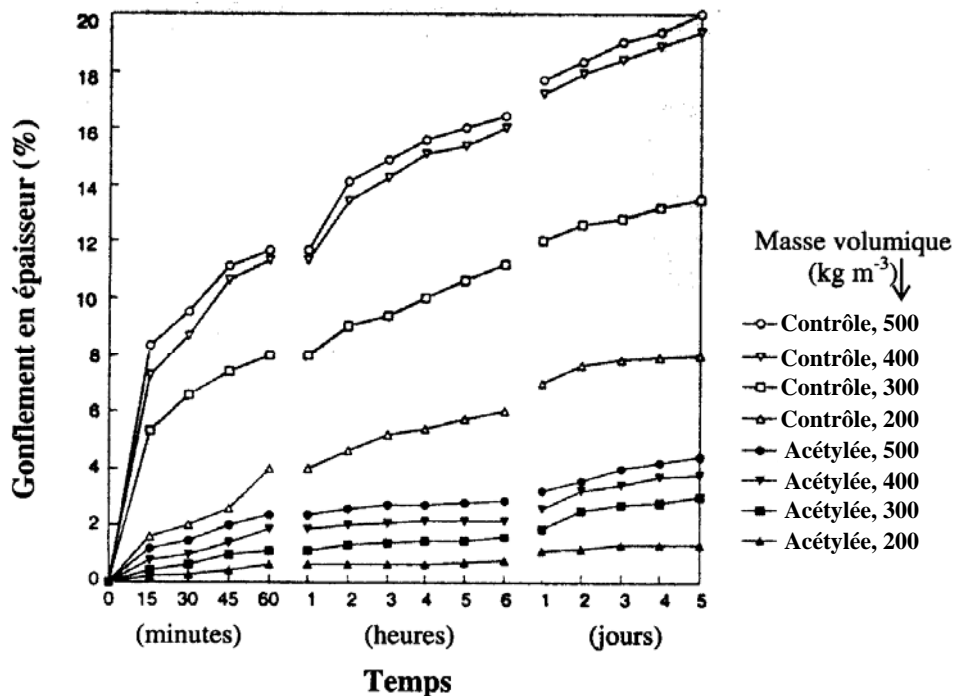


Figure 5 Gonflement en épaisseur de panneaux LDF produits à partir de fibres de tremble non traitées et acétylées (adapté de Rowell *et al.*, 1995).

Rowell *et al.* (1986b) ont produit des panneaux gaufrés en utilisant des lamelles modifiées avec l'anhydride acétique pour trois espèces différentes : le pin taeda (*Pinus taeda* L.), le tremble (*Populus tremuloides* Michx.) et le sapin Douglas (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco). Pour un gain de poids de 20 % pour les lamelles acétylées, ils ont eu une réduction de 50 % de l'absorption d'eau et 85 % du gonflement en épaisseur. Youngquist *et al.* (1986) ont réalisé la même expérience avec des panneaux gaufrés produits à partir des lamelles de tremble traitées avec l'anhydride acétique et le xylène. Le gonflement en épaisseur après 10 jours d'immersion dans l'eau et après 20 jours d'exposition à 90 % HR a été mesuré. Les panneaux gaufrés acétylés ont montré une réduction de 83 à 86 % du gonflement en épaisseur.

Kiguchi et Suzuki (1985) ont produit des panneaux de particules à partir des particules acétylées et catalysées avec l'acide sulfurique. Pour des conditions optimales d'acétylation, les surfaces de fibres ont présenté une couleur noire et une détérioration due à la réaction hydrolytique de l'acide sulfurique. Cependant, le gonflement en épaisseur a été considérablement réduit.

Klinga et Tarkow (1966) ont testé des panneaux de fibres de haute densité (HDF) de type commercial (Masonite et Asplund), de *Pinus sylvestris* avec de l'écorce et du sulfate d'ammonium comme additifs. Les panneaux ont été acétylés avec l'anhydride acétique non catalysé et testés à différentes températures d'acétylation (100 et 120°C) et à différentes teneurs en humidité du panneau avant l'acétylation. L'acétylation des panneaux a résulté en une réduction de la teneur en humidité d'équilibre, une augmentation prononcée de l'épaisseur ainsi qu'une expansion dans le plan du panneau, un blanchiment prononcé et une surface plus rugueuse. Pour les panneaux de type Masonite avec 5 % de teneur en acétyles, l'instabilité dimensionnelle dans le plan du panneau entre 30 et 90 % d'humidité relative (HR) a été réduite de 23 %, et entre 65 et 100% HR environ 34 %. Les réductions correspondantes dans l'épaisseur du panneau ont été de 20 et 42 %. Les panneaux de type Asplund ont montré des résultats similaires. Les deux paramètres définissant la stabilité dimensionnelle ont été significativement réduits avec l'augmentation du degré d'acétylation. L'augmentation de la stabilité dimensionnelle a résulté en une légère augmentation de la résistance à la traction de 7 à

10 % avec 5 % d'acétyles.

Rowell *et al.* (1989) ont étudié l'impact de l'acétylation sur la stabilité dimensionnelle des panneaux composés de particules au centre et de placages aux surfaces. Ils ont utilisé des particules de bois de « *seraya* » (*Shorea* spp.) et des placages de bois de sapin Douglas (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco). Les panneaux produits avaient quatre combinaisons de traitement différentes soit 1) des particules contrôle et des placages contrôle, 2) des particules contrôle et des placages acétylés, 3) des particules acétylés et des placages contrôle, et 4) des particules acétylés et des placages acétylés. Les panneaux de particules et de placages contrôle ont gonflé plus que tous les autres traitements. Les panneaux de particules et de placages acétylés ont gonflé moins que tous les autres traitements. Les panneaux de particules acétylés et de placages contrôle ont gonflé moins que les panneaux de particules contrôle et de placages acétylés. D'après ces auteurs, ceci montre que le gonflement est plus contrôlé par le centre du panneau que par les surfaces. Cependant, on pourrait attribuer ces résultats au gain de poids dû à l'acétylation obtenue pour chaque traitement car les particules ont un gain de poids plus élevé (20 %) par rapport aux placages (16 %).

Clemons *et al.* (1992) ont étudié l'impact de l'estérification avec les anhydrides acétique, maléique et succinique sur la teneur en humidité d'équilibre des panneaux de fibres de tremble encollés avec deux types d'adhésifs (le phénol-formaldéhyde liquide et un adhésif thermoplastique à base de polypropylène). La teneur en humidité d'équilibre n'a pas été influencée par le type d'estérification mais elle était significativement affectée par le gain molaire. Ces résultats correspondent tout à fait à ceux de Rowell *et al.* (1993). La teneur en humidité d'équilibre a diminué avec l'augmentation du niveau de modification pour tous les types d'estérification. Également, la réduction du gonflement en épaisseur a été indépendante du type d'estérification mais dépendante de son niveau. Une réduction de 25 % de la teneur en humidité d'équilibre et du gonflement en épaisseur a été obtenue pour un gain molaire de trois moles d'anhydride par kilogramme. Par contre, Plackett et Dunningham (1991) ont observé une plus grande stabilité dimensionnelle pour les placages traités avec l'anhydride acétique en comparaison à ceux traités avec l'anhydride maléique et les contrôles. Chauhan *et al.* (2001) ont trouvé des résultats similaires dans

lesquels ils ont constaté une plus grande efficacité de réduction de l'hygroscopicité du bois traité avec l'anhydride acétique en comparaison à l'anhydride maléique et phtalique.

Matsuda *et al.* (1988) ont estérifié le bois solide avec l'anhydride maléique et l'anhydride phtalique. Comme le point de fusion de l'anhydride maléique est de 52,6°C, la réaction entre l'anhydride maléique et le bois se produit entre 80 et 120°C même en absence de solvant. Les résultats pour le bois traité avec l'anhydride maléique avec un gain de poids de 25,7 % ont montré une amélioration de la stabilité dimensionnelle (ASE) de 48 %. Rozman *et al.* (1997) ont modifié la farine de bois avec l'anhydride maléique en utilisant quatre températures différentes (60, 80, 100 et 120°C). Pour les échantillons traités à 60 et 80°C, le gain en poids a augmenté graduellement avec le temps de réaction. Cependant, à 100 et 120°C, le gain en poids a atteint 25 et 47 % après une heure de réaction, respectivement, et a diminué avec l'augmentation du temps de réaction (Figure 6). D'après ces auteurs, au début il y a une réaction rapide des particules du bois avec l'anhydride maléique à haute température (100 et 120°C). Avec l'augmentation du temps de réaction, les particules de bois sont tellement gonflées qu'elles deviennent hautement poreuses ce qui causerait la filtration des extraits amenant à une réduction du gain de poids. Cependant, on pourrait attribuer ce phénomène à la volatilisation des extractibles et de l'eau à l'intérieur du bois à des températures supérieures à 100°C, ce qui résulterait en une perte de poids.

Propriétés mécaniques

Le type d'adhésif utilisé joue un rôle important sur l'adhésion des panneaux composites à base de bois estérifié. Rudkin (1950) dit que quelques adhésifs ont besoin des groupes hydroxyles libres pour participer à la réaction chimique. Il a montré que la substitution des groupes hydroxyles par les groupes acétyles réduit l'adhésion entre les placages de bois dû à la perte de fonctionnalité des hydroxyles. Rowell (1984) dit que les propriétés mécaniques du bois ne sont pas altérées par l'acétylation tandis que la force d'adhésion est réduite. Par contre, Youngquist *et al.* (1986) affirment que l'acétylation n'affecte pas la force d'adhésion. Rowell *et al.* (1987) mentionnent que les adhésifs solubles dans l'eau et dépendants des substrats hydrophiles pour la pénétration, sont moins efficaces dû à la condition hydrophobe causée par le traitement chimique.

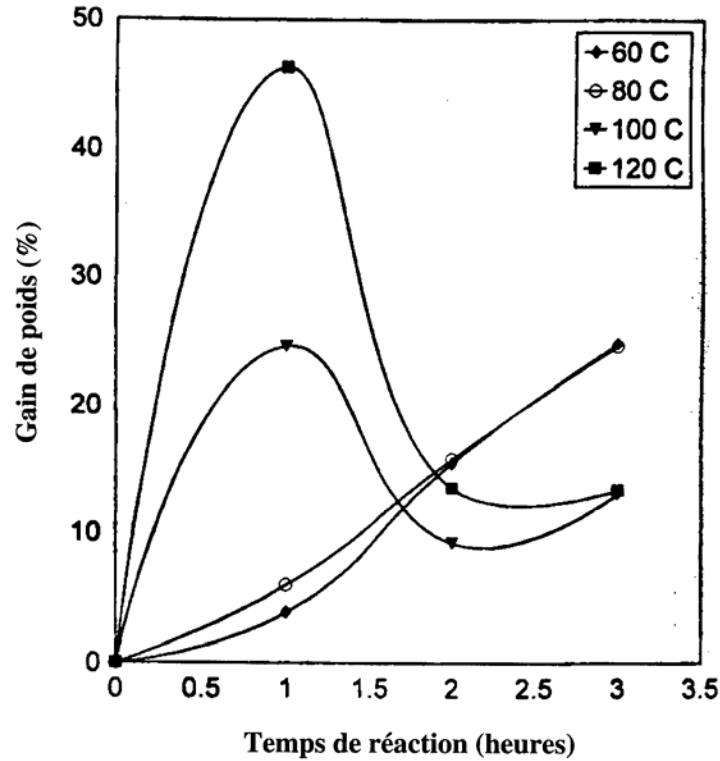


Figure 6 Profil de réaction entre le bois et l'anhydride maléique (adapté de Rozman *et al.*, 1997).

Vick et Rowell (1990) disent que d'une façon générale les adhésifs forment une adhésion forte et durable avec de bas niveaux d'acétylation (8 % de gain en poids) mais pas avec de hauts niveaux d'acétylation (14-20 % de gain en poids).

Subiyanto *et al.* (1989) ont produit des panneaux de particules à partir de particules acétylées et encollées avec deux types d'adhésif: l'isocyanate et le phénol-formaldéhyde (PF). Ils ont observé que les propriétés des panneaux encollés avec l'isocyanate ont diminué avec une augmentation du gain en poids en pourcentage (GPP). Par contre, les propriétés des panneaux encollés avec le PF sont demeurées les mêmes. La cohésion interne des panneaux encollés avec l'isocyanate a été réduite de 12 % avec l'augmentation du GPP bien qu'aucun effet significatif n'ait été trouvé. La stabilité dimensionnelle s'est améliorée avec l'augmentation du GPP pour les deux adhésifs. En effet, l'isocyanate est moins réactif dans les panneaux traités car cet adhésif a besoin des groupes hydroxyles disponibles pour produire une adhésion chimique au bois. Nishimoto

et Imamura (1985) ont aussi produit des panneaux de particules en utilisant des particules de *Picea jezoensis* Carr. acétylées. Leurs panneaux ont montré une réduction de la cohésion interne quand encollés avec l'urée-méla mine et le phénol-méla mine-formaldéhyde. En effet, les particules hydrophobes n'absorbent pas l'adhésif et il y a moins d'adhésion entre les particules. Comme espéré, le gonflement et l'absorption d'eau ont diminué lors de l'augmentation du pourcentage des particules acétylées. La teneur en humidité d'équilibre des panneaux acétylés à des conditions d'air sec, a été réduite de 3 à 5 %, et à des conditions d'humidité saturées a été réduite de 10 %. Yoshida *et al.* (1986) ont utilisé des particules de *Shorea* spp. acétylées pour produire des panneaux de particules avec une masse volumique variant entre 400 et 500 kg m⁻³ et encollés avec l'adhésif isocyanate. Le module de rupture a faiblement diminué avec l'acétylation et le ratio de compression des panneaux traités a aussi diminué dû au changement des dimensions des particules pendant le processus d'acétylation. Cependant, ils n'ont pas trouvé de différence pour la cohésion interne entre les panneaux traités et les panneaux non traités. Van Houts *et al.* (2003) ont trouvé une réduction de cohésion interne d'environ 50 % pour les panneaux gaufrés produits à partir des gaufres acétylées et encollés avec 5 % de phénol-formaldéhyde liquide. Kiguchi et Suzuki (1985) ont observé une réduction de la cohésion interne de 20 % pour les panneaux de particules. Rowell *et al.* (1989) ont observé une légère réduction du module de rupture, du module d'élasticité et de la cohésion interne de 30 % lors de l'acétylation pour les panneaux composés de particules et de placages de bois.

Chow *et al.* (1996) ont étudié deux espèces de bois (peuplier faux-tremble et pin) avec deux concentrations de phénol-formaldéhyde (3 et 7 %) et deux concentrations de cire (0 et 0,5 %) pour la fabrication des panneaux HDF. Ils ont observé une réduction du module d'élasticité (MOE) et du module de rupture (MOR) avec l'acétylation des fibres pour tous les panneaux excepté les panneaux de tremble traités avec la cire. Les panneaux acétylés ont montré une réduction de la cohésion interne (IB) seulement pour le groupe de pin. Cependant, une amélioration remarquable a été observée pour le gonflement et l'absorption d'eau. La dilatation linéaire (DL) a été affectée par l'espèce et l'acétylation. La DL a été plus faible pour les panneaux de pin acétylés que ceux de tremble. D'après Sugiyama *et al.* (1995), l'introduction des groupes acétyles (COCH₃) peut réduire les

forces de cohésion entre les chaînes de cellulose, ce qui explique la réduction du module d'élasticité. D'un autre côté, Rowell et Banks (1987) attribuent la réduction des propriétés mécaniques aux caractéristiques hydrophobes du bois acétylé résultant en une faible pénétration de l'adhésif.

Mahlberg *et al.* (2001) ont étudié la morphologie de fibres estérifiées avec trois types d'anhydride soit l'acétique, le succinique et le maléique, ainsi que l'impact de l'estérification sur les propriétés mécaniques et les caractéristiques d'adhésion des panneaux bois-plastique (fibres de bois/ polypropylène). Ils ont constaté des dommages tels que l'affaissement et la délamination des parois cellulaires des trachéides en conséquence de la modification des traitements. En général, une amélioration considérable des propriétés mécaniques des panneaux bois-plastique a été obtenue en fonction des modifications avec les anhydrides. Cependant, la modification des fibres avec l'anhydride maléique a résulté en une réduction du module de rupture pendant que l'anhydride acétique et l'anhydride succinique n'ont pas causé de changements significatifs dans le module de rupture. La cohésion interne et la stabilité dimensionnelle ont été améliorées avec les anhydrides. De plus, ils ont constaté une bonne interaction entre les fibres et le polypropylène due à l'effet des anhydrides. Dans le cas des panneaux bois-plastique, les anhydrides fonctionnent comme des agents de couplage. D'autres travaux semblables ont été réalisés par Liu *et al.* (1994), Mohanakrishnan *et al.* (1993), Takase et Shiraishi (1989) et Kishi *et al.* (1988) entre autres. Bien que des études ont été réalisées sur l'estérification avec l'anhydride maléique, la littérature ne fournit pas d'informations sur l'impact de ce traitement sur les propriétés mécaniques des composites à base de bois encollés avec l'UF, le PF, la MUF et autres types d'adhésifs.

Profil de masse volumique

Chow *et al.* (1996) ont comparé la pression hydraulique appliquée par la presse entre les panneaux de haute densité (HDF) produits avec des fibres acétylées et non acétylées. Tous les panneaux ont été pressés à 190°C pendant 8 minutes. La pression hydraulique appliquée aux panneaux contrôle a été de 7,24 MPa et aux panneaux acétylés de 10,34 MPa. D'après ces auteurs, cette augmentation de la pression hydraulique est causée par la rigidité des fibres acétylées. Donc, si les fibres acétylées deviennent plus rigides, ce

traitement peut avoir un impact sur le profil de masse volumique du panneau.

Papadopoulos et Traboulay (2002) ont analysé l'impact de l'acétylation des lamelles sur le profil de masse volumique des panneaux des lamelles orientées. Les panneaux non traités ont montré une masse volumique plus élevée aux surfaces et plus faible au centre par rapport aux panneaux acétylés. Ce comportement a pu être causé par la teneur en humidité de l'ébauche lors du pressage car les lamelles acétylées avaient environ 0 % d'humidité tandis que celles non traitées avaient entre 2,5 et 3 %. Ceci suggère que les lamelles acétylées se sont moins compressées que les lamelles non traitées. Van Houts *et al.* (2003) ont observé le même comportement pour le profil de masse volumique des panneaux gaufrés. Ces auteurs affirment que les gaufres acétylées résistent plus à la compression lors du pressage à chaud que celles non acétylées.

2.2.2 Polypropylène maléaté

Normalement, les usines de panneaux composites à base de bois utilisent des cires à base de paraffine pour améliorer la stabilité dimensionnelle des panneaux. Cependant, ces propriétés hydrofuges sont de courte durée et procurent un simple retardement d'absorption d'eau (Press, 1990). Les cires réactives à base de polypropylène (PP), comme le polypropylène modifié avec l'anhydride maléique (MAPP) ou polypropylène maléaté, peuvent représenter une solution pour ce problème amenant une amélioration effective de la stabilité dimensionnelle. Ceci est possible grâce à la fonctionnalité anhydride disponible dans le polypropylène maléaté, ce qui permet l'attachement de celle-ci sur les fibres du bois tel que représenté à la Figure 7 (Sanadi *et al.*, 1997). En réalité, le polypropylène maléaté adhère chimiquement aux fibres du bois grâce à la réaction d'estérification entre ses groupes anhydrides et les groupements hydroxyles (OH)⁻ accessibles du bois. Les polypropylènes maléatés présentent des groupes bi ou multi fonctionnels dans leur structure moléculaire. Lorsque ces groupes fonctionnels interagissent avec les groupes polaires de la cellulose et de la lignine, ils forment des liaisons covalentes ou des liaisons hydrogène (Lu *et al.*, 2000; Sanadi *et al.*, 1997). Le mécanisme d'estérification hypothétique entre le polypropylène maléaté et les fibres du bois est montré à la Figure 8. En plus de la modification chimique, les longues chaînes de

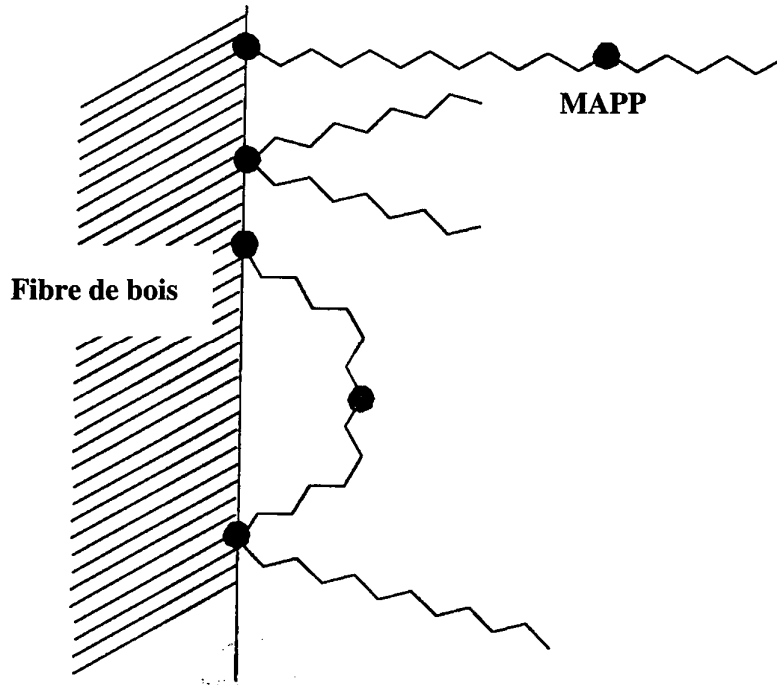


Figure 7 Différents types d'interactions entre le bois et le polypropylène malaté (MAPP). Le cercle noir représente l'anhydride maléique (adapté de Sanadi *et al.*, 1997).

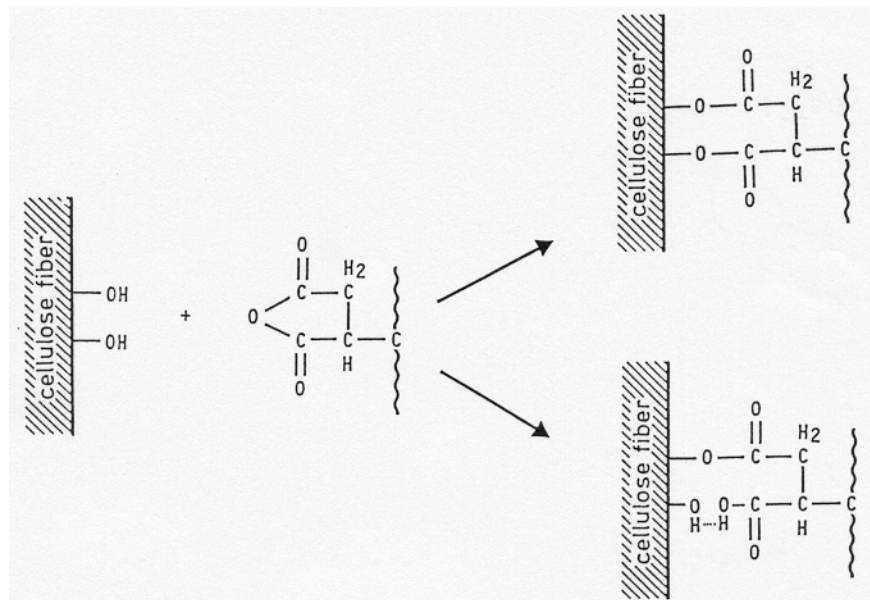


Figure 8 Modèle d'estérification hypothétique entre la cire à base de polypropylène malaté et les fibres du bois (adapté de Felix et Gatenholm, 1991; Kazayawoko *et al.*, 1998; Matuana *et al.*, 2001).

polypropylène permettent le revêtement des fibres et dans le cas des composites bois-plastique elles fonctionnent comme un adhésif entre le matériau bois et le plastique. Aussi, Chowdhury et Yamada (2005) ont montré que le polypropylène maléaté augmente la résistance de l'adhésif phénol-formaldéhyde et qu'il pourrait être utilisé pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques de panneaux de lamelles orientées (OSB).

La cire à base de polypropylène maléaté a été utilisée surtout pour le traitement des particules, des fibres et des farines de bois lors de la fabrication des composites bois-plastique (Matuana *et al.*, 2001; Kazayawoko *et al.*, 1998; Gatenholm *et al.*, 1993; Felix et Gatenholm, 1991). Selon plusieurs auteurs (Mahlberg *et al.*, 2001; Kazayawoko *et al.*, 1998; Sanadi *et al.*, 1997), les composites fibres de bois-polypropylène présentent souvent de faibles propriétés mécaniques dues à (1) la faible compatibilité entre les fibres de bois, polaires et hydrophiles, et le polypropylène, non-polaire et hydrophobe, ce qui amène à une faible adhésion interfaciale entre les fibres de bois et la matrice de polypropylène, et (2) la faible dispersion des fibres dans la matrice de PP due à la forte interaction fibre-fibre résultant des forces intermoléculaires (liaisons hydrogène). Le polypropylène maléaté entraîne la modification des surfaces de bois améliorant ainsi la dispersion des fibres dans la matrice plastique et la compatibilité dans le système favorisant l'adhésion entre les particules et le polymère. De plus, cette modification chimique permet une augmentation des propriétés mécaniques ainsi qu'une amélioration de la stabilité dimensionnelle du composite bois-plastique avec des coûts relativement bas (Kazayawoko *et al.*, 1998; Kolosick *et al.*, 1993; Felix et Gatenholm, 1991; Olsen, 1991). Les polypropylènes maléatés fonctionnent donc comme des agents de couplage organiques et se trouvent dans la forme solide (pastille) ou en poudre, avec de bas poids moléculaire tel que l'Epolene E-43 (ou 47L) et 15L ($M < 20\ 000$), ou de haut poids moléculaire tel que le 63H, 13H et l'Hercoprime G ($M > 30\ 000$). Le numéro acide, lequel représente la quantité de fonctionnalité des agents de couplage, et le poids moléculaire sont les plus importantes propriétés affectant l'efficacité de couplage du polypropylène maléaté dans le composite bois-plastique (Olsen, 1991). Généralement, le polypropylène maléaté avec un haut poids moléculaire et un haut numéro acide améliore effectivement les propriétés mécaniques des composites bois-plastique. Sanadi *et al.* (1994) affirment que des hauts numéros acides augmentent la concentration des groupes

anhydrides disponibles pour la réaction avec les groupes hydroxyles du bois. Ceci a été confirmé par le travail réalisé par Kazayawoko *et al.* (1998) où ils ont utilisé deux types de polypropylène malaté en solution pour modifier les surfaces des fibres lignocellulosiques soit l'Epolene E-43 et l'Epolene G-3002. Ces deux polyoléfines malatés ont des numéros acides et des poids moléculaires différents (Tableau 2). Le poids moléculaire est caractérisé par les longueurs des chaînes du polypropylène. Normalement, les longues chaînes des polypropylènes malatés favorisent une meilleure adhésion au polypropylène dans les cas des composites bois-plastique. Cependant, Sanadi *et al.* (1997) affirment que de longues chaînes de polypropylène malaté peuvent réduire la migration du polypropylène malaté jusqu'aux fibres de bois affectant ainsi la réaction d'estérification entre les groupes anhydrides et les groupes hydroxyles du bois.

Dans la fabrication des composites bois-plastique, les polymères malatés sont généralement appliqués sur les fibres de bois par plusieurs méthodes soit comme un pré-traitement (revêtement et/ou modification chimique des fibres) soit durant le procédé de mélange entre le bois et le plastique à de hautes températures dans une extrudeuse. Le pré-traitement des fibres est habituellement effectué par la méthode de pulvérisation en utilisant le polypropylène malaté en émulsion. Krzysik et Youngquist (1991), et Krzysik *et al.* (1990) ont développé une méthode de pulvérisation des fibres à la température de la pièce en utilisant une émulsion anionique d'Epolene E-43 ce qui a montré de bons résultats. Généralement, les propriétés mécaniques et physiques des panneaux s'améliorent avec l'augmentation de la concentration du polypropylène malaté jusqu'à une certaine limite et se détériorent lorsque les concentrations se trouvent au-dessus de cette limite. La littérature rapporte l'utilisation de concentrations de polypropylène malaté variant entre 1 et 5 % de la masse anhydre des particules du bois. La performance du polypropylène malaté dépend aussi du type d'application, de la température et du temps de réaction. Plusieurs procédés de fabrication ont été utilisés. Par exemple, Takase et Shiraishi (1989) ont utilisé le pressage à chaud à 190°C pour fabriquer des panneaux bois-polypropylène (50/50). Ils ont utilisé la pâte des fibres de *Pinus radiata* traitées avec 5 % de polypropylène malaté. Celles-ci ont été traitées pendant 10 minutes à 180°C et 50 rpm dans un mélangeur avant le pressage à chaud. Balatinecz *et al.* (1993) ont utilisé un moule à injection pour la fabrication des panneaux. Ils ont utilisé la pâte d'épinette et

Tableau 2 Propriétés typiques de deux types de polypropylène malaté provenant de Eastman Chemical Products Inc. (adapté de Kazayawoko *et al.*, 1999a).

Propriétés	Epolene E-43	Epolene G-3002
Numéro acide ^a (mg KOH/g)	47	60
Masse volumique (g/cm ³)	0,934	0,959
Viscosité (cps)	400 (190°C)	15 000 (225°C)
Poids moléculaire (M)	9 100	60 000
Unités d'anhydride maléique	1,6	10,7

^a Le numéro acide est le nombre en milligrammes de KOH pour neutraliser un gramme d'Epolene. Par exemple, 47 mg KOH est équivalente à 4,7% d'anhydride maléique dans l'Epolene E-43.

de pin gris traitée avec 5 % de polypropylène malaté pour produire des panneaux bois-polypropylène. Le traitement de la pâte a été fait dans un mélangeur Gelimat à 180°C. Myers *et al.* (1993) ont utilisé le procédé d'extrusion entre 200 et 210°C. Ils ont mélangé la farine de bois (1 % d'humidité), le polypropylène et le polypropylène malaté à la température de la pièce. Ils ont trouvé un pourcentage optimal entre 1 et 2 % pour le polypropylène malaté (Epolene E-43) afin d'améliorer le couplage entre le bois et la matrice plastique et d'augmenter la performance du panneau bois-plastique.

2.2.2.1 Effet du polypropylène malaté sur les propriétés des composites à base de bois

Propriétés chimiques

Plusieurs analyses peuvent être réalisées pour vérifier l'attachement du polypropylène malaté sur les fibres du bois telles que la spectroscopie photoélectronique à rayon-X (XPS) (Matuana *et al.*, 2001; Kazayawoko *et al.*, 1999b; Kazayawoko *et al.*, 1998) et la spectroscopie infrarouge « *Fourier transform infrared* » (Gatenholm *et al.*, 1993; Felix et Gatenholm, 1991). Par exemple, Matuana *et al.* (2001) ont étudié la composition chimique des surfaces de fibres cellulosiques traitées avec la cire Epolene E-43 en utilisant la spectroscopie photoélectronique à rayon-X (XPS). L'analyse XPS montre les groupes fonctionnels et la composition élémentaire quantitative des surfaces à une profondeur d'environ 0,1-1 nm (Andrade, 1985). Pour le traitement réalisé par Matuana *et al.* (2001), les fibres ont été immergées dans une solution de toluène contenant 3 % d'Epolene E-43 pendant 20 minutes à 100°C. Ensuite, les fibres traitées ont subi une

extraction pendant 24 heures pour enlever l'E-43 non réagit. Finalement, les fibres traitées ont été séchées à l'air pendant 24 heures afin d'évaporer le solvant et séchées à 60°C jusqu'à poids constant. Ils ont trouvé une réduction du ratio oxygène/carbone (O/C), ce qui indique l'attachement de l'E-43 aux surfaces des fibres (Tableau 3). En effet, l'augmentation de la concentration de carbone vient des carbones aliphatiques des chaînes du polypropylène. Les résultats des analyses des surfaces des fibres traitées obtenus par le XPS sont montrés à la Figure 9. Les fibres non-traitées présentent les pourcentages de carbone suivants: C1 : 57,5; C2 : 30,3; C3 : 12,2; et C4 : 0,0. Les fibres traitées avec la cire E-43 ont présenté les pourcentages de carbone suivants: C1 : 69,3; C2 : 21,3; C3 : 0,0; et C4 : 9,4. Le C1 représente l'atome de carbone lié seulement à un carbone et/ou un atome d'hydrogène (C-C/C-H); C2 est l'atome de carbone lié à un simple atome d'oxygène, autre que l'oxygène carbonyle (C-OH); C3 est l'atome de carbone lié à deux atomes d'oxygène non-carbonyle ou à un simple atome d'oxygène carbonyle (O-C-O, C=O) et C4 est l'atome de carbone lié aux atomes d'oxygène carbonyle et aux atomes d'oxygène non-carbonyle (O-C=O). Plusieurs des carbones C1 des fibres non traitées se réfèrent aux carbones aliphatiques et aromatiques des lignines et extractibles. C2 se réfère aux alcools primaires et secondaires des lignines et extractibles. C3 se réfère aux carbones aliphatiques et aromatiques des éthers, des lignines et des extractibles, ainsi qu'aux groupes carbonyles (esters, aldéhydes, cétones ou carboxyliques) des lignines et extractibles. Finalement, C4 se réfère aux esters et acides carboxyles des lignines et extractibles (Kazayawoko *et al.*, 1999b). L'émergence du carbone C4 dans le spectre C1 des fibres traitées avec l'E-43 suggère que les groupes anhydrides d'E-43 ont réagit avec les groupes hydroxyles des fibres par l'estérification tel que montré à la Figure 8 (Matuana *et al.*, 2001).

Tableau 3 Composition des éléments des surfaces des fibres traitées avec le polypropylène maléaté (Epolene E-43) déterminée à partir des analyses XPS (adapté de Matuana *et al.*, 2001).

Fibres de bois	Composition des éléments (%)		O/C
	O	C	
Non-traitées	30,3 ± 1,4	58,8 ± 1,9	0,52
Traitées avec l'E-43	20,0 ± 0,6	80,0 ± 0,6	0,25

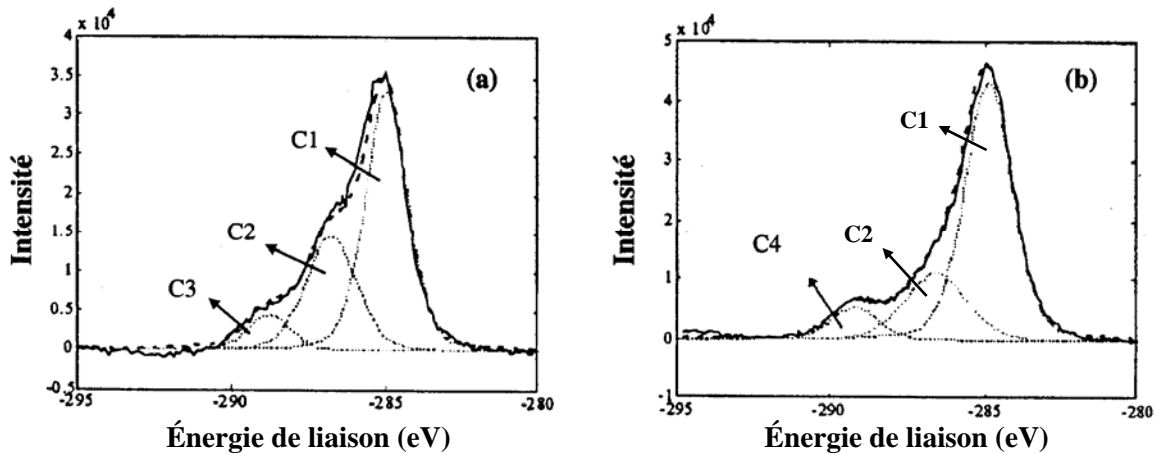


Figure 9 Spectres à haute résolution C1 pour (a) les fibres de bois non traitées et (b) les fibres traitées avec le polypropylène malaté (Epolene E-43) (adapté de Matuana *et al.*, 2001).

Par contre, quelques chercheurs n'ont pas trouvé de preuves de réaction d'estérification lors du traitement des fibres de bois avec le polypropylène malaté (Kazayawoko *et al.*, 1999a; Kazayawoko *et al.*, 1998). Par exemple, Kazayawoko *et al.* (1998) ont comparé le traitement des fibres cellulosiques avec l'Epolene E-43 et l'Epolene G3002 et le traitement d'estérification avec l'anhydride maléique pur afin de vérifier l'effet des chaînes de polypropylène sur la réaction d'estérification du polypropylène malaté. Leurs résultats des analyses XPS ont montré que la réaction d'estérification a eu lieu entre les fibres et l'anhydride maléique mais pas entre les fibres et le polypropylène malaté. Donc, ils ont conclu que les chaînes de polypropylène peuvent causer une interférence et réduire la capacité des groupes anhydrides d'accéder aux groupes hydroxyles du bois. Cependant, la teneur en humidité des fibres lors du traitement n'a pas été spécifiée dans ces travaux, ce qui pourrait expliquer l'absence de la réaction d'estérification. Kazayawoko *et al.* (1999a) affirment que la nature des fibres de bois peut aussi influencer la réaction entre celles-ci et le polypropylène malaté.

Propriétés physiques

Felix et Gatenholm (1991) ont utilisé le polypropylène malaté pour modifier les surfaces des fibres cellulosiques. Les propriétés physiques des fibres ont été caractérisées par les

mesures de mouillage aussi appelées des mesures d'angle de contact ou d'angle de raccordement. La mesure d'angle de contact est la méthode de mouillabilité des surfaces la plus utilisée (Elbez et Bentz, 1991). L'angle de contact est mesuré par deux méthodes: soit la méthode du goniomètre, soit la méthode de Wilhelmy. La méthode du goniomètre consiste à mesurer l'angle de contact entre un liquide et un solide de façon statique et optique. Une goutte de liquide est déposée sur l'échantillon de bois et l'angle de contact est lu directement (Elbez, 1978). Contrairement à ceci, la méthode de Wilhelmy est dynamique et consiste à suspendre un échantillon sur une balance électronique avec laquelle on mesure l'augmentation de la masse de l'échantillon lors de son immersion dans un liquide à une profondeur et une vitesse contrôlées. L'augmentation de la masse ou la force F est utilisée pour le calcul de l'angle de contact.

En utilisant la méthode du goniomètre, Felix et Gatenholm (1991) ont montré que les fibres traitées avec le polypropylène maléaté sont devenues très hydrophobes présentant un angle de contact de 140° , c'est-à-dire, un angle de contact supérieur à celui des fibres non traitées. Landrock (1985) dit qu'un grand angle de contact indique un faible mouillage du polymère par le liquide et vice-versa.

Krzysik *et al.* (1990) et Krzysik et Youngquist (1991) ont produit des panneaux bois-polypropylène en utilisant des fibres traitées avec le polypropylène maléaté (Epolene E-43 en solution). Comme aucune citation concernant le traitement des panneaux composites à base de 100 % bois n'a été rapporté dans la littérature, ces travaux ont été utilisés comme référence. Ces auteurs ont testé deux niveaux de bois (85 et 70 %) dans la matrice de polypropylène et trois pourcentages d'Epolene-E43 (0, 1 et 3 %). Dans les tests de gonflement en épaisseur après 24 heures d'immersion dans l'eau, les panneaux traités avec le polypropylène maléaté ont montré une réduction de 21 % indépendamment des pourcentages d'E-43. Le même comportement a été observé dans les tests de gonflement en épaisseur après ébullition dans l'eau pendant 2 heures. Ce dernier étant un test plus sévère, une réduction de 14 % a été obtenue pour le gonflement en épaisseur. Malgré la réduction du gonflement en épaisseur suite au traitement avec le polypropylène maléaté, aucune différence statistique n'a été trouvée pour l'absorption d'eau même si une légère réduction a été observée pour les panneaux à 85 % de bois. Par contre, le

traitement a montré une réduction de l'absorption d'eau à 70 % de bois.

Propriétés mécaniques

Gatenholm *et al.* (1993) ont trouvé une amélioration de la résistance à la traction pour les composites bois-plastique produits à partir des fibres traitées avec le polypropylène maléaté. Des résultats similaires ont été trouvés par Takase et Shiraishi (1989). Kazayawoko *et al.* (1999b) ont produit des panneaux bois-plastique à partir de fibres traitées avec deux types de polypropylène maléaté (Epolene E-43 et Epolene G3002) à 3 %. Le pourcentage des fibres dans la matrice de polypropylène a été de 30 %. La modification des surfaces des fibres avec l'Epolene E-43 et l'Epolene G3002 a augmenté la résistance à la traction entre 27 et 28 %, et 29 et 40 % respectivement, dépendant du type de fibre utilisé. La plus grande efficacité de l'Epolene G3002 est due à la plus grande quantité des groupes anhydrides disponibles qui s'attachent aux groupes hydroxyles du bois et aux plus longues chaînes de polypropylène qui se cristallisent avec la matrice polypropylène pour produire une plus forte adhésion entre le bois et le plastique (Olsen, 1991). Kazayawoko *et al.* (1999b) ont aussi obtenu une amélioration des propriétés en flexion pour les panneaux bois-plastique produits à partir des fibres traitées avec 3 % de polypropylène maléaté. Le même comportement a été observé par rapport au type de polypropylène maléaté, c'est-à-dire, le traitement avec l'Epolene G3002 a montré des propriétés en flexion supérieures à celles du traitement avec l'Epolene E-43. Myers *et al.* (1993) ont observé une amélioration des propriétés en flexion et de la résistance à la rupture des panneaux bois-plastique produits à partir des fibres (teneur en humidité de 1 %) traitées avec le polypropylène maléaté, ceux-ci ayant un pourcentage optimal entre 1 et 2 %.

D'autres auteurs ont utilisé le polypropylène maléaté sur les placages de bois pour la production des panneaux contreplaqués bois-polypropylène. L'adhésion entre les placages de bois traités et le polypropylène n'a pas eu le même comportement que celui des fibres de bois. Par exemple, Kolosick *et al.* (1993) ont étudié l'influence du traitement des placages de tremble et de bouleau avec l'Epolene E-43 en émulsion et l'impact de ceci sur l'adhésion entre le bois et le polypropylène. Ils ont observé une faible adhésion pour les panneaux traités avec l'Epolene. D'après eux, l'application de

l'Epolene E-43 aux surfaces du bois a interféré avec la cristallisation du polypropylène aux surfaces du bois.

2.2.3 Traitement à haute température

Des travaux récents sur le traitement du bois à haute température, généralement appelé bois rétifé ou chauffé en France, Thermo Wood® en Finlande et Plato Wood® aux Pays-Bas, ont montré que ce procédé peut améliorer la performance du bois sous plusieurs aspects (Rapp, 2001). D'après Kamdem *et al.* (2002), le bois traité à haute température a plus de résistance à la pourriture sans la nécessité d'utilisation de préservatifs, ce qui représente un avantage du point de vue environnemental. En plus, ce traitement entraîne l'augmentation de la répulsion d'eau, la réduction du gonflement et du retrait du bois, une couleur foncée, la disparition des extractibles, la réduction de la teneur en humidité d'équilibre et l'augmentation de la capacité d'isolation thermique (Viitaniemi et Jämsä, 1994). Quand le bois est chauffé, préférablement en l'absence d'oxygène, dans des conditions de température et de temps appropriés, il se produit une perte d'une petite quantité d'eau de constitution ce qui explique l'amélioration de la stabilité dimensionnelle (Alberta Research Council, 1987; Stamm, 1964). En effet, avec le traitement du bois à haute température, l'eau contenue entre les groupes hydroxyles des cellules adjacentes est éliminée et remplacée par des liaisons éther (Stamm, 1964). Durant le traitement à haute température, une dégradation chimique des composantes du bois se produit par l'oxydation ou l'hydrolyse dans l'ordre des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine, en partie. La présence d'air ou d'un oxydant pendant le traitement à haute température peut accélérer la dégradation des composantes du bois. Les températures utilisées pendant le traitement à haute température varient entre 150°C et 280°C et le temps entre 15 minutes et 24 heures pour le bois solide. Cependant, ces paramètres dépendent de l'espèce utilisée, des dimensions des échantillons, de la teneur en humidité du bois, des propriétés mécaniques désirées, de la résistance aux attaques biologiques et de la stabilité dimensionnelle désirées des produits finaux. Le bois traité à haute température peut présenter une couleur plus foncée et une odeur persistante dus à la formation des sous produits tel que des dérivés des extractibles, de la lignine, des hémicelluloses et de la cellulose (Kamdem *et al.*, 2002).

Rowell *et al.* (2002) ont attribué l'amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois traité à haute température aux changements chimiques suivants: 1) la dégradation des hémicelluloses en sucres simples; 2) la dégradation des hémicelluloses et une partie de la cellulose pour former des composants du type furane, lequel polymérise à travers la chaleur pour former des polymères insolubles dans l'eau; 3) l'assouplissement thermique de la matrice des parois cellulaires, surtout de la lignine; 4) la dégradation des hémicelluloses, pour produire des produits volatils; 5) la réticulation entre les polymères hydrates de carbone ou entre la lignine et les polymères hydrates de carbone; et 6) l'augmentation de la cristallinité de la cellulose. On peut aussi attribuer la stabilité dimensionnelle à la migration des extractibles hydrophobes aux surfaces du bois.

2.2.3.1 Effet du traitement à haute température sur les propriétés des composites à base de bois

Propriétés chimiques

Des analyses chimiques du bois et des composites à base du bois traités à haute température ont été réalisées afin d'observer les éventuelles modifications chimiques ayant lieu avec le traitement. Hsu *et al.* (1989) ont observé la composition chimique de panneaux gaufrés traités à 240°C et de ceux non traités. La lignine de Klason et la teneur en hydrates de carbone (cellulose et hémicelluloses) des panneaux traités n'ont pas montré de différences par rapport aux panneaux non traités. Donc, ces auteurs affirment que le principal effet du traitement du bois à haute température ne peut être attribué aux modifications chimiques mais plutôt aux changements physiques.

Une étude plus détaillée réalisée par Bourgois *et al.* (1989) a montré une augmentation substantielle du pourcentage de lignine de Klason pour le bois de pin avec l'augmentation de la température de 210°C à 270°C. Ces auteurs ont aussi observé une augmentation de la décomposition des pentosanes avec la température. La Figure 10 montre les résultats obtenus par Bourgois *et al.* (1989) pour la variation du ratio de lignine et de pentosanes en fonction de la température et du temps de traitement du bois de pin. Les résultats des analyses chimiques obtenus par Rowell (1988) ont aussi montré une réduction du contenu d'hémicelluloses pour le bois de pin à encens (*Pinus taeda* L.) traité en absence d'air

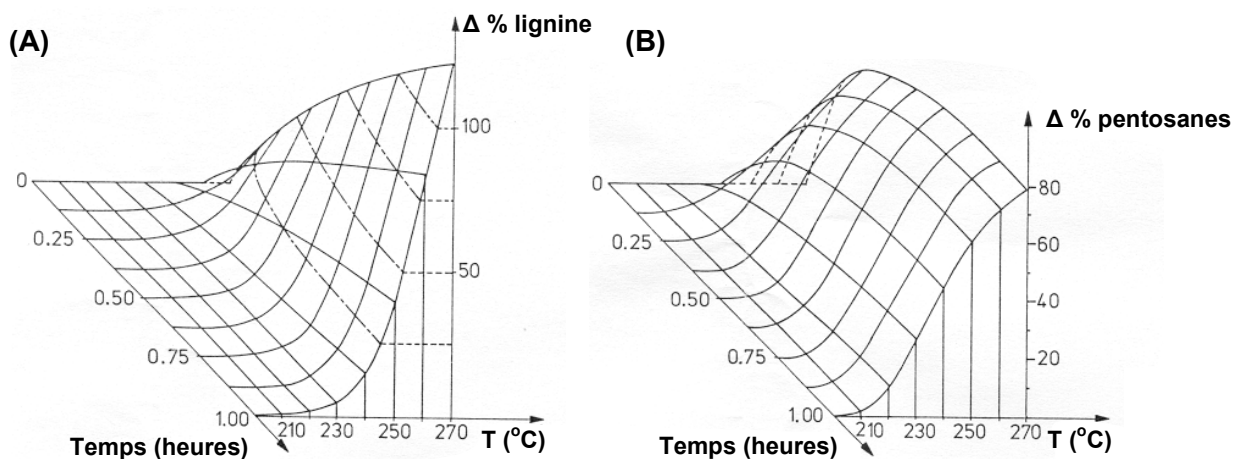


Figure 10 (A) Variation du ratio de lignine en fonction de la température et du temps de traitement du bois de pin. (B) Variation du ratio de pentosanes en fonction de la température et du temps de traitement du bois de pin (adapté de Bourgois *et al.*, 1989).

entre 280 et 350°C pendant 10-20 minutes, et les photomicrographies électroniques ont montré une détérioration significative des parois cellulaires. Ceci confirme la dégradation des composantes du bois pendant le traitement à haute température. Kollmann et Fengel (1965) affirment que l'amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois traité à haute température est le résultat de la dégradation des hémicelluloses qui sont les polymères les plus hygroscopiques du bois et de la formation des polymères insolubles dans l'eau. Ce qui est tout à fait en accord avec Rowell *et al.* (2002).

Kamdem *et al.* (2002) ont étudié le traitement à haute température du bois solide de hêtre et d'épinette. Ils ont remarqué que la teneur en lignine du bois traité était plus élevée que celle du bois contrôle et ce fait peut être attribué aux pertes des hémicelluloses ou des hexoses et des pentoses fragiles pendant le traitement à haute température. Toutefois, les niveaux des hémicelluloses, des hexoses et des pentoses n'ont pas été déterminés par eux. L'augmentation de la teneur en lignine n'implique pas la formation de lignine durant le procédé mais la réduction d'autres composantes du bois. L'augmentation du pourcentage de la teneur en lignine a été plus élevée pour le hêtre que pour l'épinette. D'après ces auteurs, l'explication de ce phénomène est purement spéculative bien qu'il soit connu que les pentoses des feuillus soient plus instables que les hexoses des résineux.

Propriétés physiques

Dans les panneaux composites à base de bois, le traitement à haute température a été appliqué soit aux particules de bois, soit aux panneaux finaux. Toffey (2000) et Suchsland et Woodson (1990) prétendent que la densification de l'ébauche des panneaux composites à base de bois pendant le pressage à chaud produit 1) une augmentation de l'expansion relative due à la réduction du volume des pores et 2) un retour viscoélastique ou « *springback* ». Donc, les panneaux composites à base de bois sont moins stables dimensionnellement que le bois solide. Le retour élastique des panneaux est rapporté comme une contrainte de gonflement causant des failles au collage entre les particules de bois et produisant des espaces vides, phénomène partiellement irréversible. Les traitements à haute température réduisent l'absorption d'eau par les polymères des parois cellulaires, conservant l'encollage entre les particules de bois et ultérieurement limitent le développement de vides pendant le retour viscoélastique, ce qui entraîne une amélioration de la stabilité dimensionnelle.

Rowell *et al.* (1995) ont utilisé le traitement à 200°C avec une pression de 16 kPa pendant 4 minutes pour les fibres de tremble. Ils ont observé un changement de couleur de noir à marron, cependant aucun dommage physique n'a été observé pour les fibres. Les résultats, très positifs, du gonflement en épaisseur obtenus pour les panneaux de basse densité (LDF) encollés avec un isocyanate sont montrés à la Figure 11. Ce phénomène peut être expliqué en partie par l'oxydation du bois en surface et dans la masse ce qui le rend plus hydrophobe.

Tomek (1966) a étudié le traitement à haute température de particules de chêne pour des temps courts (1 à 8 minutes) et à plusieurs températures (230 à 300°C). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour le traitement correspondant à 4 minutes et à 260°C. Les panneaux de particules produits à partir du matériel traité ont montré une réduction de 33 % de l'absorption d'eau et de 45 à 50 % du gonflement en épaisseur après 24 heures d'immersion dans l'eau.

Rowell (1988) a trouvé 40 % d'augmentation de stabilité dimensionnelle pour le bois solide de pin à encens, chauffé en l'absence d'oxygène à 280-350°C pendant 10-20 minutes. Selon le même auteur, la stabilité peut augmenter de 65 % quand le bois est

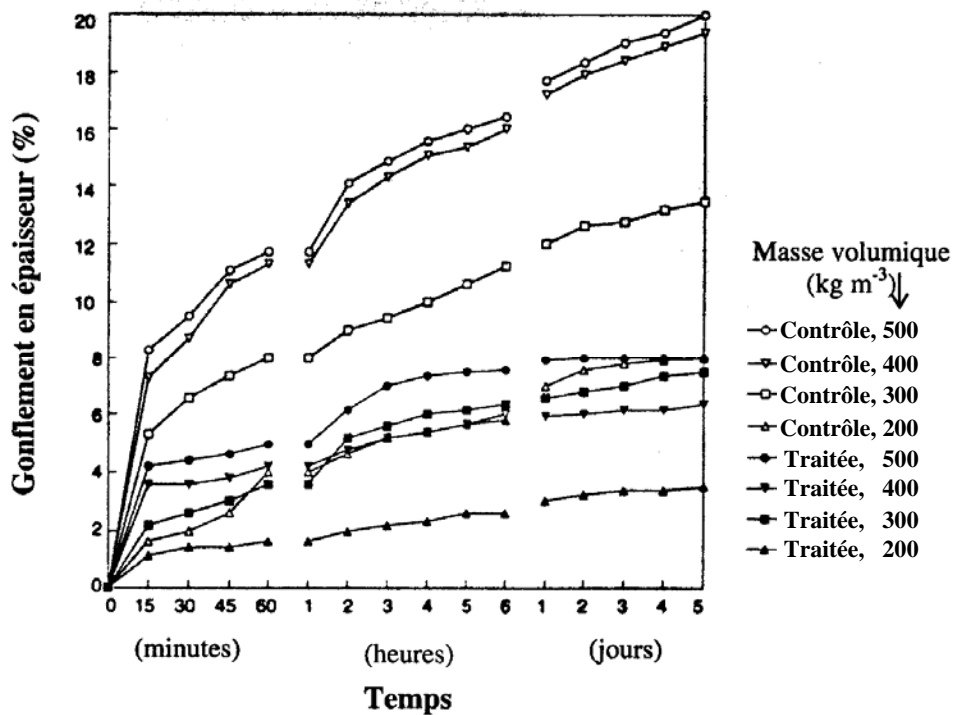


Figure 11 Gonflement en épaisseur de panneaux LDF produits à partir de fibres de tremble non traitées et traitées à haute température (adapté de Rowell *et al.*, 1995).

chauffé à 320°C pendant 1 heure. Nakano et Miyazaki (2003) ont traité le bois solide de sapin Saghalin (*Abies sachalinensis* Fr. Schm.) à des températures allant de 100 à 500°C avec des intervalles de 50°C pendant 2 heures sous une provision d'air restreinte. Ils ont observé une réduction de l'hygroscopie du bois traité avec l'augmentation de la température de chauffage. Selon Vallet *et al.* (2001), le traitement du bois de pin maritime (*Pinus pinaster* Aiton) à 240°C pendant 5 minutes sous une atmosphère inerte améliore la stabilité dimensionnelle sans la perte excessive des propriétés mécaniques du bois. Les propriétés mécaniques pour les traitements de durée et de température plus sévères ont été réduites d'environ 50 % tel que montré au Tableau 4.

Hsu *et al.* (1989) ont traité des panneaux gaufrés de différentes épaisseurs à 240°C avec plusieurs temps de traitement. Après le pressage à chaud, les panneaux ont été placés sur la presse et celle-ci a été fermée jusqu'au contact avec le panneau, ce qui a causé un traitement à haute température des panneaux suite à leur pressage à chaud. Ils ont observé

une importante réduction du gonflement en épaisseur des panneaux traités même pour ceux traités avec des périodes de temps très courtes. Les réductions ont été d'environ 64 % pour le gonflement en épaisseur après 24 heures d'immersion dans l'eau pour les panneaux ayant 7,9, 11,1 et 19,1 mm d'épaisseur et un temps de traitement de 2,67, 4,16 et 10,50 minutes, respectivement. Leurs résultats ont aussi montré une réduction significative de l'absorption d'eau des panneaux traités. Une réduction de 49, 40 and 52 % de l'absorption d'eau après 24 heures d'immersion dans l'eau a été observé pour les panneaux avec 7,9, 11,1 et 19,1 mm d'épaisseur, respectivement.

Selon Seborg *et al.* (1945), l'utilisation de hautes températures peut causer des dégradations considérables dans les parois cellulaires. Cependant, si on utilise cette technique et qu'on ajoute de l'humidité, la dégradation du bois pourra être évitée et la résistance augmentée. Ils ont traité des placages sous des humidités relatives variant entre 30 et 65 % et des températures entre 170 et 177°C. Leurs résultats ont montré une plus lente absorption d'eau et une augmentation de résistance pour le bois traité.

Un travail récent, réalisé par Rowell *et al.* (2002), discute le traitement à la vapeur du bois en utilisant un système hermétique. Ces auteurs ont utilisé un anneau de caoutchouc pour isoler la pression de vapeur gérée par l'humidité de l'ébauche des panneaux HDF lors du pressage à chaud. Bien qu'aucune analyse statistique n'ait été effectuée, leurs résultats indiquent une réduction du gonflement en épaisseur.

Tableau 4 Stabilité dimensionnelle et propriétés mécaniques du bois de pin maritime (*Pinus pinaster* Aiton) traité à haute température (adapté de Vallet *et al.*, 2001).

Traitement	ASE (%)	Pertes mécaniques (%)
230°C, 5 min, N ₂	17,7	10,9
240°C, 5 min, N ₂	25,1	7,6
250°C, 5 min, N ₂	32,2	45,3
260°C, 5 min, N ₂	30,1	50,0
230°C, 5 min, 9,3% O ₂	13,2	22,5
230°C, 5 min, 15,6% O ₂	24,1	26,5

ASE: le terme efficacité anti-gonflement/anti-retrait «antishrink efficiency» est utilisé pour caractériser l'amélioration de la stabilité dimensionnelle (%).

Geibler (1983) a étudié la stabilité des panneaux composites à base de bois traités à 180-200°C avec une pression de 8-10 bars et une teneur en humidité déterminée. Des panneaux de particules, des panneaux de fibres et des panneaux de lamelles orientées ont été testés. Le gonflement en épaisseur après 24 heures d'immersion dans l'eau a été réduit de 19 % à 5 % pour les panneaux produits avec 6 % de phénol-formaldéhyde (PF).

Pétrissans *et al.* (2003) ont mesuré l'angle de contact en avance du bois solide traité à haute température par la méthode de Wilhelmy. Les bois de pin (*Pinus sylvestris* L.), d'épinette (*Picea karst*), de hêtre européen (*Fagus sylvatica* L.) et de peuplier (*Populus nigra* L.) ont été traités à 240°C pendant 8 heures en présence d'azote dans un four de 16 m³. Les résultats ont montré un effet important du traitement du bois à haute température sur l'angle de contact. Une augmentation de 16, 86, 45 et 62 degrés sur l'angle de contact en avance a été observée pour les bois de hêtre, de peuplier, d'épinette et de pin, respectivement, suite au traitement à haute température. Ceci montre que le bois est devenu plus hydrophobe par le traitement.

Sernek *et al.* (2004) ont mesuré l'angle de contact de tulipier de Virginie (*Liriodendron tulipifera* L.) et de pin séchés à températures de 50 et 200°C. Pour les deux espèces de bois, l'angle de contact a augmenté avec la température de séchage. Pour le tulipier de Virginie, l'angle de contact a augmenté de 59,5 à 77,5 degrés pour les températures de 50 et 200°C, respectivement. Pour le bois de pin, l'angle de contact a augmenté de 83,6 à 98,9 degrés pour les températures de 50 et 200°C, respectivement. Les surfaces du bois de pin sont devenues plus hydrophobes que celles du bois de tulipier de Virginie car les angles de contact étaient statistiquement plus grands pour le pin. Les auteurs expliquent ces résultats par la plus grande quantité d'extractibles hydrophobes présents dans le pin.

Propriétés mécaniques

Le traitement à haute température a un impact sur les propriétés mécaniques du bois. Hsu *et al.* (1989) ont trouvé des valeurs équivalentes ou une légère augmentation du module d'élasticité (MOE) et de la cohésion interne des panneaux gaufrés traités à 240°C. Toutefois, ces auteurs ont trouvé une légère réduction du module de rupture (MOR) des panneaux traités dans des conditions semblables. Kamdem *et al.* (2002) ont trouvé une

réduction de 10 à 50 % du MOR, ce qui limite l'application du bois à des fins structurales. Les mêmes auteurs affirment que les feuillus sont plus susceptibles au traitement que les résineux. Entre autres, Geibler (1983) a trouvé une réduction des propriétés mécaniques des panneaux composites à base de bois lors du traitement à haute température, cependant le traitement a résulté en une réduction des émissions de formaldéhyde. Lehmann (1964) a trouvé une réduction de 50 % du MOR, 20 % du MOE et 50 % de la cohésion interne des panneaux de particules de sapin Douglas. Par contre, Tomek (1966) a traité des panneaux de particules et ses résultats ont montré une augmentation de 20% du MOR. Ces résultats sont assez curieux car la majorité des chercheurs rapportent des résultats opposés. Toutefois, ces résultats controversés peuvent être attribués aux différentes conditions utilisées pour chaque traitement.

Le traitement à haute température peut aussi avoir un impact sur la résistance à l'usure et à l'abrasion ainsi que sur les propriétés de dureté (Santos, 2000). Stamm (1959) a observé une réduction de 21 % de la dureté et de 90 % de la résistance à l'usure.

2.3 Objectifs et originalité de cette étude

D'après la revue de littérature, peu d'emphase a été mise sur les traitements chimiques et physiques des fibres de bois destinées à la fabrication des panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) afin d'améliorer leur stabilité dimensionnelle et déterminer les effets de ces traitements sur leurs propriétés mécaniques, leur profil de masse volumique et leurs propriétés de mouillage des surfaces.

L'estérification est un des traitements chimiques les plus efficaces pour la stabilité dimensionnelle du bois. Toutefois, la méthode utilisée jusqu'à ce jour est trop sévère ayant un impact négatif sur les propriétés mécaniques et exigeant la disponibilité d'une grande quantité de produits chimiques. Un des objectifs de cette étude est de déterminer la stabilité dimensionnelle des panneaux MDF produits à partir des fibres traitées avec de faibles concentrations d'anhydride maléique et d'utiliser une nouvelle méthode d'application afin de réduire la quantité d'anhydride nécessaire pour le traitement.

Les travaux réalisés avec le polypropylène maléaté ont été limités à l'analyse de la modification des surfaces des fibres et à l'utilisation de ces fibres dans la fabrication des composites bois-plastique. Un travail plus récent a montré que le polypropylène maléaté augmente la résistance des adhésifs phénol-formaldéhyde et qu'il pourrait être utilisé pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques des panneaux de lamelles orientées. Toutefois, aucun travail n'a été rapporté dans la littérature sur l'effet des fibres traitées avec le polypropylène maléaté sur la performance des panneaux composites à base de bois. Donc, l'originalité de ce projet porte sur le traitement des fibres avec le polypropylène maléaté et sa performance sur les panneaux MDF.

Le traitement à haute température est beaucoup utilisé, surtout en Europe, afin d'améliorer les propriétés physiques et par conséquent la stabilité dimensionnelle du bois solide. Les conditions du traitement dépendent de plusieurs variables telles que l'espèce, les dimensions des échantillons et les propriétés désirées des produits finaux. Dans cette étude, on propose d'appliquer ce traitement sur les fibres du bois pour la fabrication des panneaux MDF et de déterminer l'impact sur la performance des panneaux.

Les objectifs spécifiques de cette étude sont d'améliorer la stabilité dimensionnelle des panneaux MDF par trois traitements physico-chimiques ainsi que de vérifier l'impact de ces traitements sur les propriétés mécaniques, le profil de masse volumique et les propriétés de mouillage des surfaces des panneaux. Les trois traitements choisis sont:

- 1) L'estérification de fibres avec l'anhydride maléique;
- 2) Le traitement de fibres avec le polypropylène maléaté;
- 3) Le traitement de fibres à haute température.

Les propriétés physiques mesurées pour les trois traitements sont 1) le gonflement en épaisseur et l'absorption d'eau après 2 et 24 heures d'immersion dans l'eau à 20°C; et 2) la dilatation et la contraction linéaire ainsi que le gonflement et le retrait en épaisseur en conditions d'adsorption et de désorption entre 50 et 80 % humidité relative sur trois cycles.

Les propriétés de mouillage des surfaces seront déterminées par les mesures des angles de contact en avance et en retrait ainsi que d'absorption d'eau par capillarité par la méthode de Wilhelmy.

Les propriétés mécaniques mesurées pour les traitements avec le polypropylène malaté et le traitement à haute température sont le module de rupture, le module d'élasticité et la cohésion interne. Le profil de masse volumique du panneau et les modifications chimiques seront également étudiés pour les deux traitements.

CHAPITRE III : DIMENSIONAL STABILITY AND WETTING OF MDF PANELS PRODUCED FROM ESTERIFIED FIBERS

3.1 Résumé

Des panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) ont été produits à partir de fibres estérifiées avec l'anhydride maléique en poudre. Les objectifs de cette étude ont été d'améliorer la stabilité dimensionnelle des panneaux MDF par l'estérification des fibres, de déterminer l'effet du traitement sur les angles de contact en avance et en retrait ainsi que sur l'absorption⁵ d'eau par capillarité des panneaux par la méthode de Wilhelmy, et de vérifier s'il y a des relations entre les propriétés de mouillage et l'absorption d'eau du panneau. Les fibres ont été encollées avec l'adhésif mélamine-urée-formaldéhyde (MUF) à 12 % (basé sur le poids anhydre des fibres). Les fibres ont été traitées avec 5 % d'anhydride maléique à 120°C pendant 60 et 120 minutes. Le traitement d'estérification a résulté en une réduction significative du gonflement en épaisseur et de l'absorption d'eau après deux heures d'immersion dans l'eau. Toutefois, après 24 heures d'immersion dans l'eau, ces différences n'étaient plus significatives. La dilatation et la contraction linéaire n'ont pas été améliorées avec le traitement. Le gonflement et le retrait en épaisseur après des cycles répétés d'humidité relative n'ont pas changé avec le traitement. L'angle de contact en retrait a augmenté tandis que l'absorption d'eau par capillarité des panneaux a diminué suite au traitement.

⁵ Dans les chapitres III, IV et VI, le terme « absorption » est utilisé pour l'adhésion superficielle d'eau liquide pendant que le terme « adsorption » est utilisé pour l'adhésion superficielle de vapeur d'eau.

3.2 Abstract

Medium density fiberboard (MDF) was produced from esterified fibers with powdered maleic anhydride. The objectives of this study were to improve the dimensional stability of MDF panels by esterification treatment; to investigate the effect of esterification treatment on the advancing and receding contact angle, and wicking of the panels by the Wilhelmy plate method; and to verify if there are relationships between wetting properties and water absorption of panels. The panels were bonded with melamine-urea-formaldehyde resin at 12 % (based on the oven-dry weight of the fibers). Fibers were treated with 5 % maleic anhydride at 120°C for 60 and 120 minutes. The esterification treatment showed a significant reduction on the thickness swelling and water absorption of MDF panels after 2 hours water soaking. However, after 24 hours water soaking, these differences were not significant. Linear expansion and contraction were not improved by the treatment. Thickness swelling and shrinkage after repeated relative humidity cycles were not changed by the treatment. Receding contact angle increased while wicking of panels decreased by the treatment.

3.3 Introduction

Some chemical modifications can change the hygroscopic nature of hydroxyl groups in the cell wall polymers of wood resulting in a decreased thickness swelling and linear expansion and therefore an improved dimensional stability of wood-based composites. The most studied chemical reactions are those concerning the substitution of hydroxyl groups by less hygroscopic groups such as esterification. There are many works in the literature about wood treatment by esterification using acetic, maleic, phthalic anhydrides and other anhydride types, with or without catalyst (Chowdhury and Humphrey, 1999; Rowell *et al.*, 1995; Vick and Rowell, 1990; Rowell *et al.*, 1986b; Youngquist *et al.*, 1986; Klinga and Tarkow, 1966). However, the application method used by these authors requires a great amount of chemical products that increases the cost of the final product.

Stamm (1964) mentions that the esterification reaction depends upon particles dimension and type, wood species, wood permeability and temperature. Also, wood moisture content is a crucial factor for the success of the reaction. Generally, wood moisture

contents between 1 and 3 % are desirable. Also, anhydrides can change pH and buffering capacity of wood as well as resin curing.

Several articles have been published about the effect of esterification on the physical properties of wood-based composites. Rowell *et al.* (1995) obtained 17 % weight gain for aspen fibers treated with acetic anhydride. They produced low density fiberboards (LDF) of 200 to 500 kg m⁻³ bonded with an isocyanate resin. After 15 minutes water soaking, untreated LDF panels of 500 kg m⁻³ had more than 8 % thickness swelling while LDF panels produced from treated fibers showed a thickness swelling lower than 2 %. After 5 days, all acetylated panels presented a thickness swelling lower than 4 %.

Rowell *et al.* (1986b) produced flakeboards from acetylated flakes of three different species: southern pine (*Pinus taeda* L.), aspen (*Populus tremuloides* Michx.) and Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco). Flakeboards presented reductions of 85 % in thickness swelling and 50 % in water absorption by fiber acetylation with 20 % weight gain. Youngquist *et al.* (1986) applied a similar treatment to flakeboards and found a similar reduction in thickness swelling.

Rozman *et al.* (1997) treated rubber wood flour with maleic anhydride at four different temperatures (60, 80, 100 and 120°C). Weight gain of samples reacted at 60 and 80°C increased gradually as the reaction time increased. However, at 100 and 120°C, weight gain increased to 25 and 47 % after 1-hour reaction, respectively, and after it decreased with an increase of the reaction time. According to these authors, in the initial period of reaction there is a fast reaction between wood and maleic anhydride at high temperatures (100 and 120°C). However, wood becomes swollen and very porous with an increase of the reaction time causing extract leaching and therefore a decrease of weight gain. However, we can attribute this phenomena to water and extractives volatilization within wood at high temperatures (> 100°C) resulting in a reduction of weight gain.

Rowell *et al.* (1993) esterified aspen fibers with acetic, maleic and succinic anhydrides according to a method described by Rowell *et al.* (1986a). The results showed that acetic anhydride reacts faster than maleic and succinic anhydrides. Thickness swelling of fiberboards was independent of anhydride type but it was dependent of weight gain. A

reduction of 25 % on thickness swelling was obtained with three moles of anhydride per kilogram of wood. On the other hand, Chauhan *et al.* (2001) and Plackett and Dunningham (1991) observed a higher dimensional stability of panels treated with acetic anhydride than those treated with maleic anhydride.

Klinga and Tarkow (1966) acetylated high density fiberboards (HDF), commercial type (Masonite and Asplund). They used acetic anhydride not catalyzed at different temperatures (100 and 120°C) and at different panel moisture contents. The rate of acetylation increased significantly with an increase of temperature and sample moisture content. Masonite panels with 5 % acetyl content showed a reduction of 23 % in linear expansion between 30 and 90 % RH; a reduction of 34 % in linear expansion between 65 and 100 % RH; and reductions of 20 and 42 % in thickness swelling to respective conditions. Asplund panels showed similar reductions.

The chemical treatments can change the hygroscopic characteristics of the wood but it can also change its surface characteristics and its wetting properties. Contact angle analysis is widely used to measure the surface wetting characteristics of solid materials. This analysis is important to determine the gluing and coating properties of wood and wood-based composites surfaces (Pétrissans *et al.*, 2003). Many authors used the Wilhelmy plate method to measure the contact angle of wood and wood veneers (Son and Gardner, 2004; Wålinder and Johansson, 2001; Wålinder and Ström, 2001; Gardner *et al.*, 1991). However, few authors measured the wetting of wood chemically modified. No data were found about the wetting of esterified wood or wood-based composites.

The objectives of the present study were 1) to improve the dimensional stability of MDF panels by esterification treatment using low powdered maleic anhydride contents; 2) to investigate the effect of the treatment on the advancing and receding contact angle, and wicking of the panels by the Wilhelmy plate method; and 3) to verify if there are relationships between wetting properties and water absorption of panels.

3.4 Materials and Methods

3.4.1 Fiber production and esterification treatment

Wood chips, sawdust and shavings were supplied by Uniboard Canada Inc. (MDF La-Baie, Ville-de-la-Baie, Québec, Canada). The raw material was composed of 90 % softwood fibers obtained from black spruce (*Picea mariana* (Mill.) BPS), balsam fir (*Abies balsamea* (L.) Mill.) and jack pine (*Pinus banksiana* Lamb.); the remaining 10 % of the fibers was obtained from white birch (*Betula papyrifera* Marshall). The chips were refined with a pressurized disc refiner and dryer available at Forintek Canada Corp., Eastern Laboratory, located in Québec City, Québec, Canada. The fiber size distribution obtained is presented in the work performed by Garcia *et al.* (2005a). The fibers were dried to about 1 to 2 % initial moisture content and were mixed with 5 % (based on the oven-dry weight of the fibers) powdered maleic anhydride from Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, WI, USA in a rotary-drum blender at room temperature. The mix was heated in a 50 x 45 cm ISOTEMP® vacuum oven, model 285A from Fisher Scientific at 120°C for 60 and 120 minutes. No solvent or catalyst was added to powdered maleic anhydride.

3.4.2 MDF panels preparation

The MDF panels measuring 350 x 250 x 11 mm with a target panel density of 770 kg m⁻³ were manufactured using a 600 x 600 mm Becker & van Hüllen™ hot press available at the Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec City, Québec, Canada. The panels were bonded with liquid melamine-urea-formaldehyde resin (MUF) from Borden Chemicals Canada Inc., Ville de Laval, Québec, Canada with a solid resin content of 12 % (based on the oven-dry weight of the fibers). The MUF resin contained 16 % of melamine. The MUF resin was catalyzed with a 30 % NH₄Cl solution, which was added until a pH of 8.0 was reached. Panels were pressed at a press platen temperature of 200°C for a press closing time of 1:45 minutes, a curing time of 5:30 minutes and a press opening time of one minute which resulted in a total press cycle of 8:15 minutes. The panels were conditioned at 20 ± 3°C and 65 ± 1 % relative humidity for approximately one week. Physical and wetting properties were then determined.

A control and two treatments were studied. The control represents the panels produced from untreated fibers while the two treatments represent panels produced from fibers treated with 5 % of maleic anhydride content at 120°C for 60 and 120 minutes, respectively. Two replicates were produced for each treatment which resulted in a total of six panels.

3.4.3 Determination of physical properties

Physical properties of MDF panels were tested according to the American National Standards Institute (ANSI) standard for Medium Density Fiberboard (MDF) for Interior Applications (A208.2-2002) and American Society for Testing and Materials (ASTM D1037-96a) standard. Thickness swelling (TS), water absorption (WA) and linear expansion (LE) were determined according to the ANSI A208.2-2002 and ASTM D1027-96a standards. TS and WA after water soaking were obtained from an average of two 150 x 150 mm samples for each panel. In addition to standard physical tests (TS, WA and LE), linear expansion/contraction (LE/LC) and thickness swelling/ shrinkage (TSw/TSh) were measured following three cycles of adsorption/desorption between 50 and 80 % RH. The relative humidity conditions were obtained using a climate chamber, model SH27 from Envirotronics®. Linear expansion/contraction and thickness swelling/shrinkage values after RH cycles were obtained from an average of two 150 x 75 mm samples for each panel. LC and TSh were calculated as follows:

$$LC = \frac{L_{80initial} - L_{50final}}{L_{80initial}} \times 100 \quad (3.1)$$

where LC = linear contraction between 80 and 50 % RH (%); $L_{80initial}$ = sample length at equilibrium of 80 % RH after the first cycle (mm); $L_{50final}$ = final sample length after re-conditioning to 50 % RH (mm).

$$TSh = \frac{T_{80initial} - T_{50final}}{T_{80initial}} \times 100 \quad (3.2)$$

where TSh = thickness shrinkage between 80 and 50 % RH (%); $T_{80initial}$ = sum of three thickness measurements taken at 25, 50 and 75 % of sample length at equilibrium of 80

% RH after the first cycle (mm); $T_{50final}$ = sum of three thickness measurements taken at 25, 50 and 75 % of sample length after re-conditioning to 50 % RH (mm).

3.4.4 Measurements of MDF panels wettability by Wilhelmy method

Samples of 36 x 11 x 3.5 mm were cut from MDF panels. Contact angles and wicking measurements were realized by the Wilhelmy plate method using a Tensiometer K14 with a KRÜSS Processor. The liquid probe used for measurements was distilled water at 20°C with a surface tension of 72.80 mN m⁻¹ and a density of 998 kg m⁻³. In our measurements, we used an immersion speed of 4.5 mm minute⁻¹ and an immersion depth of 2 mm. Before contact angle measurements, the balance calibration was realized by using the Wilhelmy platinum metallic plate. The force F was automatically recorded and contact angles were calculated as described by Son and Gardner (2004). The wicking was determined from the final force or the weight of the absorbed liquid during the wetting test. Four samples were cut from each of the two panels produced for each treatment run.

3.5 Results

3.5.1 Effect of esterification on the physical properties

Thickness swelling and water absorption after water soaking

Table 5 presents the results obtained for the physical properties of the panels produced from esterified fibers. Table 6 presents the results of analysis of variance (ANOVA) for the panels' physical properties. Figures 12 and 13 present the thickness swelling (TS) and water absorption (WA) of panels produced from esterified fibers as a function of water soaking time and reaction time, respectively. Esterification treatment showed a significant effect on TS after 2 hours water soaking at a probability level of 0.05 (Table 6). In fact, the TS after 2 hours water soaking decreased with the esterification independently of the reaction time of the treatment (Table 5). TS after 2 hours water soaking showed a reduction of about 55 % for panels produced from fibers esterified (Figure 12). However, for TS after 24 hours soaking, the panels produced from esterified fibers did not show significant differences (Table 6).

Table 5 Results obtained for the physical properties of MDF panels produced from esterified fibers.

Treatment	TS (%)		WA (%)		LE/LC (%)						TSw/TSh (%)					
	2 h	24 h	2 h	24 h	LE ₁	LC ₁	LE ₂	LC ₂	LE ₃	LC ₃	TSw ₁	TSh ₁	TSw ₂	TSh ₂	TSw ₃	TSh ₃
Control	21.1 A (3.3)	29.1 A (1.5)	83.2 A (8.3)	110.7 A (5.4)	0.201 (0.022)	0.146 (0.005)	0.215 (0.010)	0.138 (0.013)	0.204 (0.024)	0.138 (0.005)	4.0 (0.2)	1.5 (0.3)	4.0 (0.2)	1.5 (0.2)	3.9 (0.2)	1.6 (0.1)
5 % AM 60 min	11.5 B (0.8)	27.8 A (1.3)	52.4 B (4.9)	109.3 A (0.6)	0.191 (0.014)	0.136 (0.011)	0.204 (0.019)	0.136 (0.011)	0.206 (0.019)	0.113 (0.013)	4.2 (0.2)	1.7 (0.1)	4.6 (0.3)	1.5 (0.1)	4.6 (0.3)	1.3 (0.1)
5 % AM 120 min	7.4 B (1.8)	29.5 A (0.7)	30.3 B (13.7)	115.0 A (5.9)	0.214 (0.023)	0.148 (0.003)	0.218 (0.026)	0.138 (0.005)	0.216 (0.026)	0.139 (0.009)	4.1 (0.7)	1.7 (0.2)	4.1 (0.5)	1.5 (0.3)	4.0 (0.6)	1.8 (0.5)

TS: thickness swelling after 2 and 24 hours water soaking. WA: water absorption after 2 and 24 hours water soaking. LE/LC: linear expansion/ contraction for the three adsorption and desorption cycles between 50 and 80 % RH. LE₁, LE₂ and LE₃: linear expansion at the first, second and third cycles, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. LC₁, LC₂ and LC₃: linear contraction at the first, second and third cycles, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. TSw/TSh: thickness swelling/ shrinkage for the three adsorption and desorption cycles between 50 and 80 % RH. TSw₁, TSw₂ and TSw₃: thickness swelling at the first, second and third cycles, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. TSh₁, TSh₂: and TSh₃: thickness shrinkage at the first, second and third cycles, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. Standard deviation is given in brackets. Means with the same letter are not significantly different.

Table 6 Results of the analysis of variance - ANOVA (F values) for the physical properties of MDF panels produced from esterified fibers.

Source of variation	TS		WA		LE/LC		TSw/TSh	
	2h	24h	2h	24h	LE	LC	TSw	TSh
Treatment	20.08*	1.12 ^{NS}	15.17*	0.84 ^{NS}	1.79 ^{NS}	2.08 ^{NS}	1.26 ^{NS}	0.84 ^{NS}
Cycle	-	-	-	-	32.00**	163.80**	1.37 ^{NS}	2.06 ^{NS}
Treatment*Cycle	-	-	-	-	9.07*	58.20**	4.41 ^{NS}	4.26 ^{NS}
Cycle 1 x Cycle 2	-	-	-	-	-7.86**	8.22**	-1.63 ^{NS}	2.03 ^{NS}
Cycle 1 x Cycle 3	-	-	-	-	-5.24**	18.07**	-0.58 ^{NS}	1.12 ^{NS}
Cycle 2 x Cycle 3	-	-	-	-	2.62*	9.86**	1.05 ^{NS}	-0.90 ^{NS}

TS: thickness swelling after 2 and 24 hours water soaking. WA: water absorption after 2 and 24 hours water soaking. LE/LC: linear expansion/ contraction for the three adsorption and desorption cycles between 50 and 80 % RH. TSw/TSh: thickness swelling/ shrinkage for the three adsorption and desorption cycles between 50 and 80 % RH. NS: not significant. * significant at 0.05 probability level. ** significant at 0.01 probability level.

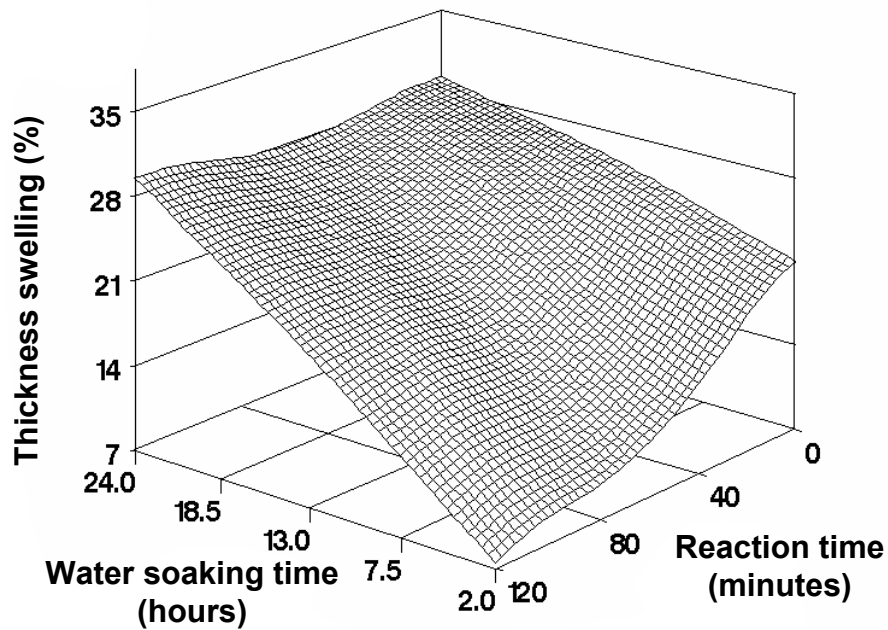


Figure 12 Thickness swelling of MDF panels as a function of water soaking time and reaction time of esterification treatment. As there are only two measurement points for water soaking time, the relationship was assumed to be linear.

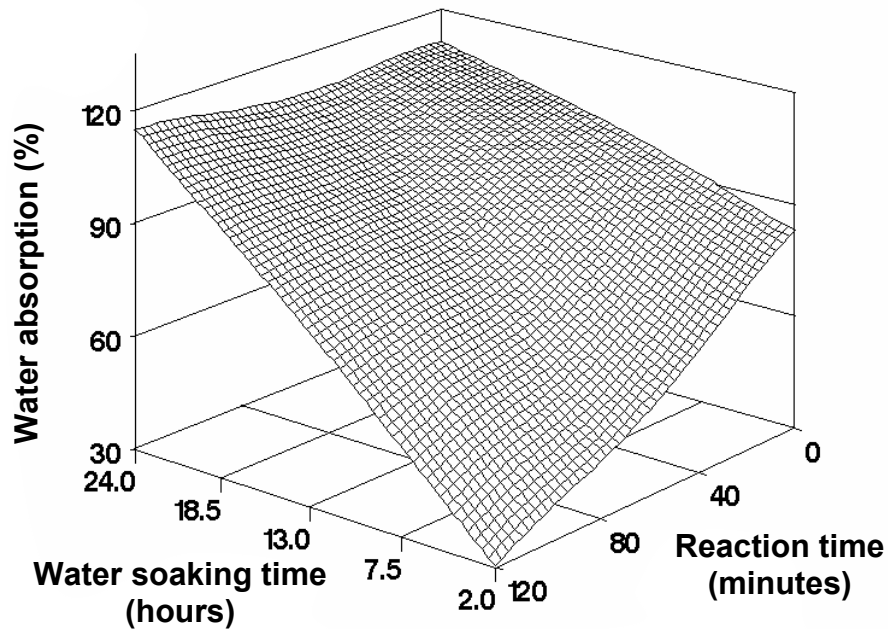


Figure 13 Water absorption of MDF panels as a function of water soaking time and reaction time of esterification treatment. As there are only two measurement points for water soaking time, the relationship was assumed to be linear.

A similar behaviour was observed for water absorption (WA) after water soaking. The esterification treatment showed a significant reduction on the WA after 2 hours water soaking at a probability level of 0.05 (Table 6). WA after 2 hours water soaking showed a reduction of about 50 % for panels produced from esterified fibers independently of the reaction time of the treatment (Table 5). No significant differences were found for WA after 24 hours water soaking (Table 6). Other authors found significant differences for wood-based composites after longer times of water soaking but it is important to remember that these authors used high anhydride contents. For example, Rowell *et al.* (1995) found a reduction from about 80 to 78 % of TS after 2 hours and 5 days water soaking for LDF of 500 kg m⁻³, respectively. However, the esterification treatment realized by them showed an increase of 17 % on the weight of aspen fibers. Our results show a delay in water absorption after esterification and therefore a decreased thickness swelling after a short water soaking time. However, this treatment could not improve the dimensional stability of the panels after longer water soaking time which can be explained by the lower anhydride content. All panels produced in this study exceeded the maximum thickness swelling value (1.5 mm) required by the ANSI A208.2-2002 standard for panel thickness smaller than 15 mm. This can be explained by the important edge effect due to the small size of the panels produced in this study.

Linear expansion/contraction after repeated cycles of adsorption/ desorption

The repeated measures statistical analysis methodology (SAS OnlineDoc®, 1999) was used for linear expansion (LE), linear contraction (LC), thickness swelling (TSw) and thickness shrinkage (TSh) between 80 and 50 % RH to verify if there are differences between the three cycles of adsorption and desorption. Figure 14 shows the LE/LC for the three cycles of adsorption and desorption performed between 80 and 50 % RH for panels produced from esterified fibers. The esterification treatment did not have a significant effect on the LE of the panels as shown in Table 6. On the other hand, the cycle had a highly significant difference. Also, a significant interaction was observed between treatment and cycle (Table 6). In fact, for the first cycle, panels produced from esterified fibers for 60 minutes resulted in a lower LE than at the second and third cycles and than panels produced from esterified fibers for 120 minutes at the three RH cycles.

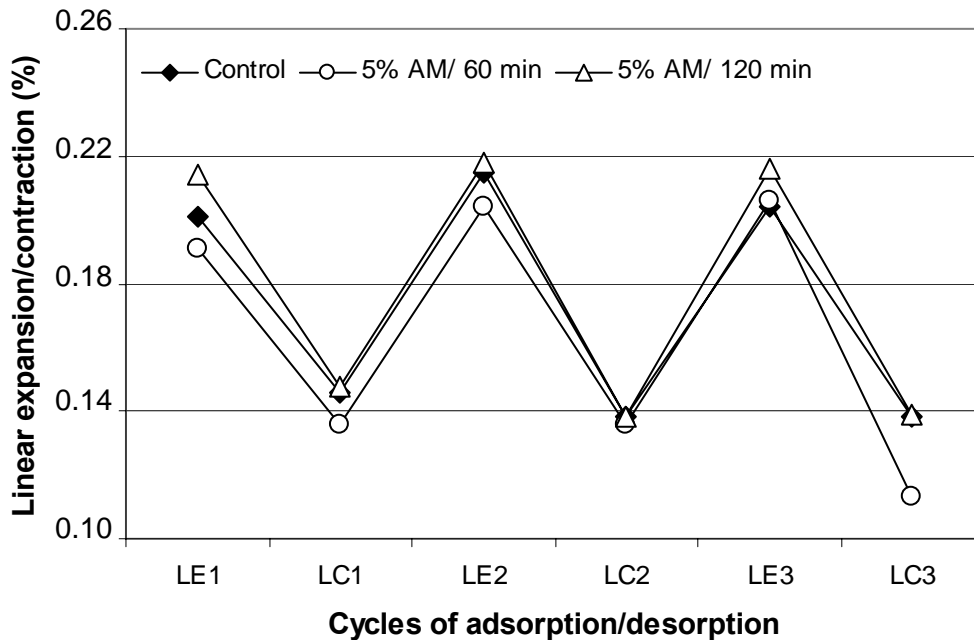


Figure 14 Linear expansion/contraction for the three cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH for MDF panels produced from esterified fibers.

For the second cycle, panels produced from untreated fibers showed higher LE than at the first and third cycles (Figure 14). However, in general, LE increases with the cycle evolution. All panels used for the three cycles between 50 and 80 % RH respected the maximum linear expansion values required by the ANSI A208.2-2002 standard.

The esterification treatment did not show a significant effect on LC of the panels (Table 6). However, a highly significant difference was observed between the three cycles of desorption. All cycles are different between themselves. A highly significant interaction was observed between cycle and treatment (Table 6). In fact, the LC of the panels produced from untreated fibers after the first cycle was higher than the second and third cycles (Figure 14). Also, the LC of the panels produced from esterified fibers for 120 minutes after the first cycle was higher than for the second and third cycles. At the third cycle, the LC of panels produced from esterified fibers for 60 minutes was lower than the LC of all panels for all cycles (Figure 14). This results show that LC reduces and LE generally increases with the cycle evolution which means that the panels went through a deformation with time and they did not return at their initial dimension.

Thickness swelling/shrinkage after repeated cycles of adsorption/ desorption

The treatment did not improve thickness swelling (TSw) or thickness shrinkage (TSh) of the panels. Statistical analysis showed no significant effect of cycle and no interaction between treatment and cycle (Table 6).

3.5.2 Effect of esterification treatment on the contact angle and wicking of the MDF panels

Table 7 presents the contact angles and wicking of the panels produced from esterified fibers obtained by Wilhelmy plate method. Table 8 presents the results of the analysis of variance (ANOVA) for the contact angles and wicking of the panels produced from esterified fibers. The esterification treatment did not show a significant difference for advancing contact angle (Table 8). However, statistical analysis showed a highly significant effect of esterification treatment on the receding contact angle of the panels (Table 8). Figure 15 presents the receding contact angles of MDF panels produced from esterified fibers as a function of treatment type. The receding contact angles of panels produced from esterified fibers were higher than those found for panels produced from untreated fibers at a probability level of 0.01. The esterification treatment showed a highly significant effect on the wicking of MDF panels (Table 8). A decreased wicking was observed for panels produced from esterified fibers at a probability level of 0.01. The increased receding contact angles and decreased wicking shows that the fibers surfaces become more hydrophobic following esterification.

Figure 16 presents the relationship between receding contact angles and water absorption after 2 hours water soaking. Figure 17 presents the relationship between wicking and water absorption after 2 hours water soaking. The results for receding contact angles and wicking agree with the results obtained for WA after 2 hours water soaking. An increase on receding contact angles was observed with a decrease on WA after 2 hours water soaking (Figure 16). Also, an increase on wicking was observed with an increase on WA after 2 hours water soaking (Figure 17). No relationships were found between receding contact angles and wicking and WA after 24 hours water soaking. These results show that the treatment carried a modification at fiber surfaces increasing the water repellance for a short water soaking time but not for longer water soaking times. Therefore, this study

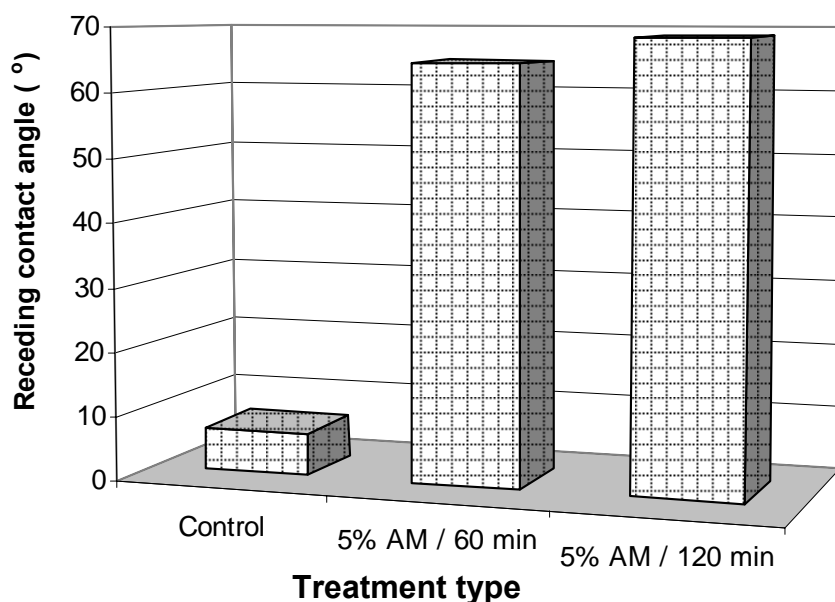


Figure 15 Receding contact angle of MDF panels produced from esterified fibers as a function of treatment type.

Table 7 Contact angles and wicking of MDF panels produced from esterified fibers obtained by Wilhelmy plate method.

Treatment	Advancing CA (°)		Receding CA (°)		Wicking _(t)	
	Means	Differences of LSM*	Means	Differences of LSM	Means	Differences of LSM
Control	76.65 (3.18)	A	6.65 (7.99)	B	7.01x10 ⁻² (0.0062)	A
5% AM/ 60 min	79.80 (2.25)	A	64.60 (4.24)	A	2.33x10 ⁻² (0.0011)	B
5% AM/ 120 min	82.60 (6.08)	A	68.80 (3.39)	A	2.42x10 ⁻² (0.0026)	B

Advancing CA: advancing contact angle. Receding CA: receding contact angle. Wicking_(t): wicking and absorption of the liquid at time *t*. LSM: least squares means. Standard deviation is given in brackets. * Means with the same letter are not significantly different.

Table 8 Results of analysis of variance – ANOVA (F values) for the contact angles and wicking of MDF panels produced from esterified fibers.

Source of variation	Advancing CA	Receding CA	Wicking _(t)
Treatment	0.99 ^{NS}	77.53**	225.92**

Advancing CA: advancing contact angle. Receding CA: receding contact angle. Wicking_(t): wicking and absorption of the liquid at time *t*. NS: not significant. ** significant at 0.01 probability level.

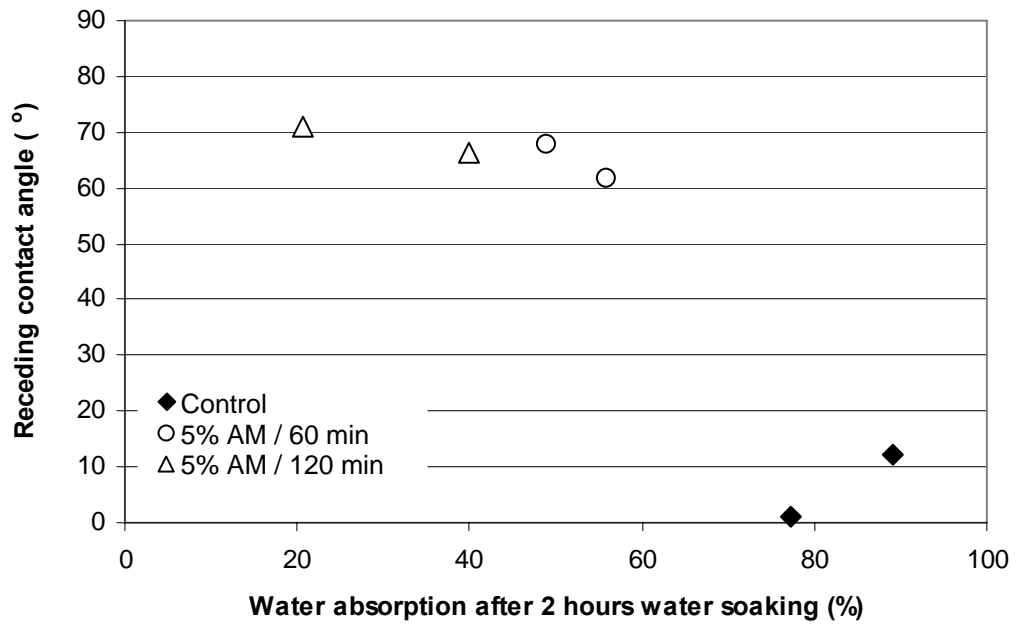


Figure 16 Relationship between contact angles and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from esterified fibers.

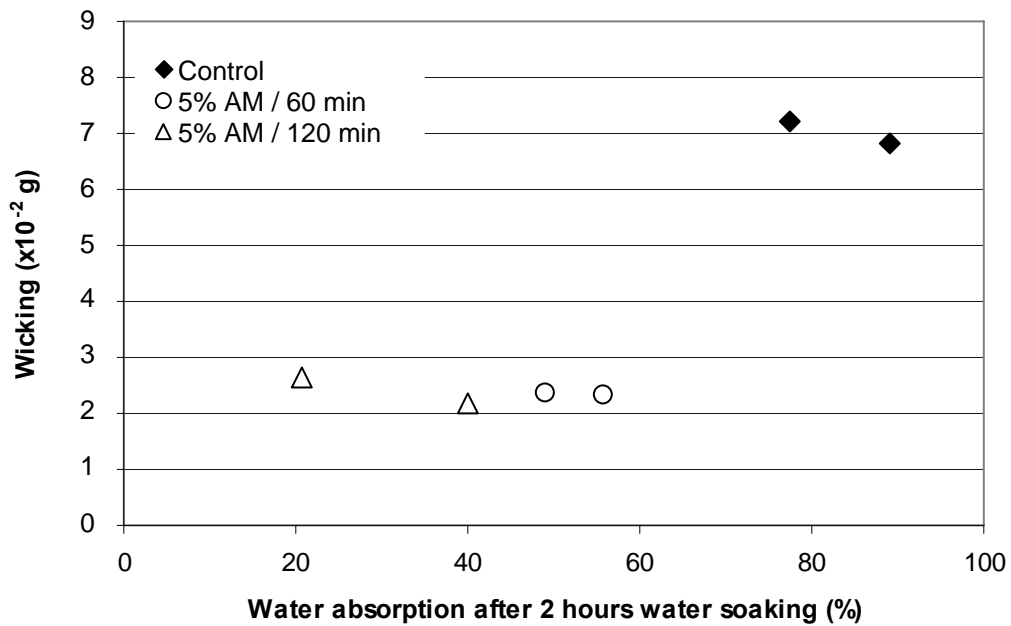


Figure 17 Relationship between wicking and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from esterified fibers.

shows that the esterification treatment by using of weak maleic anhydride contents can not improve the dimensional stability of the MDF panels in the desired proportions. An increase of anhydride content could result in an improvement of dimensional stability of the panels for longer time periods but the large amount of chemicals required to process large volumes of fibers can make it prohibitive.

3.6 Conclusions

The following results were obtained for the esterification treatment:

1. The esterification treatment showed a significant reduction of the thickness swelling and water absorption of the MDF panels after 2 hours water soaking. Thickness swelling showed a reduction of 55 % while water absorption showed reductions of 50 % for MDF panels produced from fibers esterified, independently of the reaction time of the treatment. However, after 24 hours water soaking, the treatment showed no significant difference.

2. Linear expansion and contraction were not improved by the esterification treatment. However, significant differences were observed between the three relative humidity cycles. A significant interaction was observed between cycle and treatment type for linear expansion and contraction.

3. Thickness swelling and shrinkage after repeated cycles of adsorption and desorption was not reduced by the treatment. No significant effect for cycle and no interaction between cycle and treatment type were observed for thickness swelling and shrinkage after repeated relative humidity cycles.

4. Advancing contact angle was not changed by the esterification treatment. Receding contact angles of MDF panels produced from esterified fibers were higher than those of MDF panels produced from untreated fibers at a probability level of 0.01. The results showed a relationship between receding contact angles and water absorption after 2 hours water soaking but not after 24 hours water soaking.

5. Wicking for MDF panels produced from esterified fibers was lower than panels produced from untreated fibers at a probability level of 0.01. An increase of wicking was observed with an increase of water absorption after 2 hours water soaking but no relationships were found after 24 hours water soaking.

CHAPITRE IV : DIMENSIONAL STABILITY OF MDF PANELS PRODUCED FROM FIBERS TREATED WITH MALEATED POLYPROPYLENE WAX

4.1 Résumé

Des panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) ont été produits à partir de fibres traitées avec de la cire à base de polypropylène maléaté. Les objectifs de cette étude ont été d'améliorer la stabilité dimensionnelle des panneaux MDF avec le traitement, d'observer la distribution du polypropylène maléaté à l'intérieur du panneau MDF en utilisant la microscopie à fluorescence, et de déterminer les effets du traitement sur les propriétés mécaniques ainsi que sur le profil de masse volumique des panneaux. Des panneaux MDF ont été produits avec deux types d'adhésifs (urée-formaldéhyde et mélamine-urée-formaldéhyde) et avec trois teneurs en polypropylène maléaté (0, 3 et 5 %). Les photomicrographies ont montré la formation d'agglomérats de polypropylène maléaté à l'intérieur des panneaux MDF. Le traitement a résulté en une réduction importante du gonflement en épaisseur et de l'absorption d'eau après immersion dans l'eau. Le traitement a augmenté la dilatation et la contraction linéaire. Le gonflement et le retrait en épaisseur en conditions d'adsorption et de désorption ont diminué. Le module de rupture et le module d'élasticité ont augmenté avec le traitement indépendamment de la teneur en polypropylène maléaté. La cohésion interne a augmenté avec le traitement à partir de 5 % de contenu en polypropylène maléaté.

4.2 Abstract

Medium density fiberboard (MDF) was produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. The objectives of this study were to improve the dimensional stability of MDF panels by this treatment; to observe the maleated polypropylene wax distribution within the MDF panels using conventional fluorescence microscopy; and to determine the effects of the treatment on the mechanical properties and vertical density profile of the panels. MDF panels were produced from two resin types (urea-formaldehyde and melamine-urea-formaldehyde) and three maleated polypropylene wax contents (0, 3 and 5 %). Photomicrographs show that maleated polypropylene wax forms agglomerates within the MDF panels which is an evidence of its poor distribution in our experimental conditions. Our results show an important reduction on thickness swelling and water absorption after water soaking for panels produced from treated fibers. Linear expansion and contraction in adsorption and desorption conditions between 80 and 50 % relative humidity increased following fiber treatment. However, thickness swelling and shrinkage in similar conditions showed an important reduction following fiber treatment. The fiber treatment did not have negative effects on the mechanical properties or the vertical density profile of MDF panels. The modulus of rupture and modulus of elasticity in bending were increased by the treatment independently of maleated polypropylene wax content. The internal bond strength increased following the addition of 5 % maleated polypropylene wax.

4.3 Introduction

Dimensional stability has been one of the mostly investigated characteristics of wood and wood-based composites. The hygroscopic nature of the wood material comes from the hydroxyl groups of the cell wall polymers. Many efforts were done to replace the hydroxyl groups by less hygroscopic groups. Rowell *et al.* (1989, 1995) studied extensively the chemical modification of wood and wood-based composites by esterification treatments, mainly acetylation (esterification using acetic anhydride). However, various reports mention that this treatment causes a decrease in the mechanical properties and other important properties of wood materials (Chow *et al.*, 1996; Rowell *et al.*, 1989; Subiyanto *et al.*, 1989; Nishimoto and Imamura, 1985). Currently, the wood-

based panel industry uses paraffin waxes to improve the dimensional stability of the panels. However, the hydrophobic properties of paraffin waxes have a short time effect, resulting in a simple delay in water absorption (Press, 1990). Maleated polypropylene waxes can eventually represent a solution to this problem giving an effective improvement in dimensional stability. Maleated polypropylene waxes have been used as a coupling agent for wood-polypropylene composites by many authors (Lu *et al.*, 2000; Kazayawoko *et al.*, 1998; Kazayawoko *et al.*, 1999a; Kolosick *et al.*, 1993; Felix and Gatenholm, 1991; Krzysik and Youngquist, 1991; Krzysik *et al.*, 1990). These maleated waxes have bi or multi functional groups in their molecular structure which can react with the hydroxyl groups of the wood fibers and produce covalent or hydrogen bonds (Lu *et al.*, 2000; Sanadi *et al.*, 1997). The polypropylene chains can eventually form a coating on the fibers surface and the functional groups (maleic anhydride) allowing a durable bonding on the fiber surfaces.

We could not find data on the impact of maleated polypropylene wax on the performance of panels composed from 100 % wood, therefore a short background is presented below about the effect of these waxes in the performance of wood-plastic composites. According to several authors (Mahlberg *et al.*, 2001; Kazayawoko *et al.*, 1998; and Sanadi *et al.*, 1997), wood-polypropylene composites have poor mechanical properties due to 1) the weak compatibility between wood fibers, polar and hydrophilic, and the polypropylene matrix, non polar and hydrophobic, resulting in a weak interfacial adhesion between both materials; and 2) the uneven dispersion of fibers in the polypropylene matrix due to the strong fiber-fiber interaction caused by hydrogen bonding forces. The modification of the wood surfaces with maleated polypropylene improves the adhesion between wood and plastic, therefore improving the mechanical and physical properties of wood-polypropylene composites. Maleated polypropylene waxes have been applied on wood fiber surfaces by two methods: as a precoating of fibers before mixing or during mixing between wood fibers and plastic using an extruder at high temperature. The pre-treatment is usually made by blending or spraying methods using an emulsified maleated polypropylene wax (Lu *et al.*, 2000). Krzysik and Youngquist (1991), and Krzysik *et al.* (1990) used an emulsified maleated wax (Epolene E-43). They observed an increase in bending and tensile strengths. However, the

maleated polypropylene waxes' performance depends on the application method, temperature and reaction time.

Several analyses can be applied to confirm the maleated polypropylene wax attachment on wood fibers, for example, infrared spectroscopy (IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Matuana *et al.* (2001) studied the chemical composition of wood fibers treated with Epolene E-43 wax using XPS analysis. Wood fibers were immersed in a 100 ml toluene solution containing 3 % Epolene E-43 (based on the oven-dry weight of the fibers) at 100°C for 20 minutes. The XPS analysis showed a decrease in the oxygen/carbon ratio of wood fibers. The increase in carbon concentration must have originated from the aliphatic carbons of polypropylene chains of Epolene E-43. It shows the adhesion of maleated polypropylene wax to the wood fiber surfaces. They also observed the emergence of C4 carbon type on treated fibers which suggests the occurrence of an esterification reaction between maleated polypropylene functional groups and the hydroxyl groups of the wood fibers. The C4 carbon arises from carbon atoms which are linked to a carbonyl and a non-carbonyl group (O-C=O) and may be attributed to some ester and/or carboxylic groups. On the other hand, some authors (Kazayawoko *et al.*, 1998; Kazayawoko *et al.*, 1999a) did not find evidence of esterification between lignocellulosic materials and maleated polypropylene waxes.

Felix and Gatenholm (1991) treated cellulose fibers by immersion in a solution containing 5 % of maleated polypropylene (based on the oven-dry weight of the fibers) and toluene at 100°C for 5 minutes. The physical properties were characterized by contact angle measurements. The increase of the contact angle of modified fibers showed a weaker wetting of fibers, therefore fibers modified with maleated polypropylene wax became more hydrophobic.

Krzysik and Youngquist (1991) and Krzysik *et al.* (1990) observed reductions of about 14 and 21 % in thickness swelling after 2 and 24 hours water soaking of wood fibers-polypropylene composites, respectively, following treatment with maleated polypropylene wax. Similar results were found for thickness swelling after 2 hours boiling.

Some authors have reported data on the mechanical properties of wood-plastic composites prepared from fibers treated with maleated polypropylene waxes. Gatenholm *et al.* (1993) found an increase of tensile strength. Takase *et al.* (1989) found similar results following such treatment. Kazayawoko *et al.* (1999b) used bleached Kraft pulp (BKP) and unbleached thermomechanical pulp (TMP) to obtain fibers and use them to produce wood-plastic composites. TMP is rich in lignin and BKP is nearly pure cellulose. Both fiber types were treated with two different types of maleated polypropylene waxes (Epolene E-43 and Epolene G3002). IR Spectroscopy confirmed the presence of ester links between maleated polypropylene and BKP but not between maleated polypropylene and TMP. This can be explained by the fact that lignin is less reactive than cellulose. The mechanical properties of the composites were not dependent on the presence of ester links. These authors found an increase in the tensile strength and static bending for both fiber types. Myers *et al.* (1993) also found an increase in static bending of wood flour-polypropylene composites manufactured from wood flour treated with maleated polypropylene waxes. They found an optimal maleated polypropylene wax content of about 1 to 2 % (based on the oven-dry weight of the fibers) with regard to wood-plastic composites performance. Generally, the optimal concentration of maleated polypropylene used is between 1 and 5 % (based on the oven-dry weight of the fibers). It is known that higher paraffin wax contents in the panel, over 2-3 %, reduce its mechanical properties as paraffin wax is a material with low cohesion.

Another parameter to consider in the optimisation of the treatment is the fiber moisture content. The ideal fiber moisture content is between 1 and 3 % (based on the oven-dry weight of the fibers). A higher fiber moisture content results in a great waste of maleated polypropylene wax.

The objectives of the present study were 1) to improve the dimensional stability of MDF panels by wood fiber treatment with a powdered maleated polypropylene wax; 2) to characterise the maleated polypropylene wax distribution in the MDF panel using conventional fluorescence microscopy; and 3) to determine the effect of this wax on the mechanical properties and vertical density profile of MDF panels.

4.4 Materials and Methods

4.4.1 Fiber production and treatment

Wood chips, sawdust and shavings were supplied by Uniboard Canada Inc., MDF La-Baie, Ville-de-la-Baie, Québec, Canada. The raw material was composed of 90 % softwood fibers (black spruce (*Picea mariana* (Mill.) BPS), balsam fir (*Abies balsamea* (L.) Mill.), jack pine (*Pinus banksiana* Lamb.)) and 10 % white birch (*Betula papyrifera* Marshall) fibers. The chips were refined with a pressurized disc refiner and dryer available at Forintek Canada Corp., Eastern Laboratory, located in Québec City, Québec, Canada. The fiber size distribution obtained is presented in Figure 18. MDF fibers were treated with a powdered maleated polypropylene wax, commercially named Epolene E-43P, manufactured by Eastman Chemical Products Inc., Kingsport, Tennessee, USA. The maleated polypropylene wax was composed of 99 % polypropylene and 1 % maleic anhydride. Its physical and chemical properties are presented in Table 9. The maleated polypropylene particles' size distribution is presented in Figure 19. The maleated polypropylene wax was mixed with MDF fibers in a rotary-drum blender at room temperature before resin blending.

Table 9 Physical and chemical properties of powdered Epolene E-43P[®] (adapted from Eastman Chemical Products Inc.)

Properties	Powdered Epolene E-43P
Softening point	157°C
Acid Number ^a (mg KOH/g)	47
Density (kg m ⁻³)	934
Viscosity, Brookfield (cps)	400 (190°C)
M _w	9 100
M _n	3 900

^a Acid number is the number in milligrams of KOH to neutralizer one gram of Epolene. M_w: weight average molar mass. M_n: number average molar mass.

4.4.2 MDF panels preparation

MDF panels measuring 560 x 460 x 11 mm with a target density of 800 kg m⁻³ were manufactured using a 600 x 600 mm Becker & van Hüllen[™] hot press available at the Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec City, Québec,

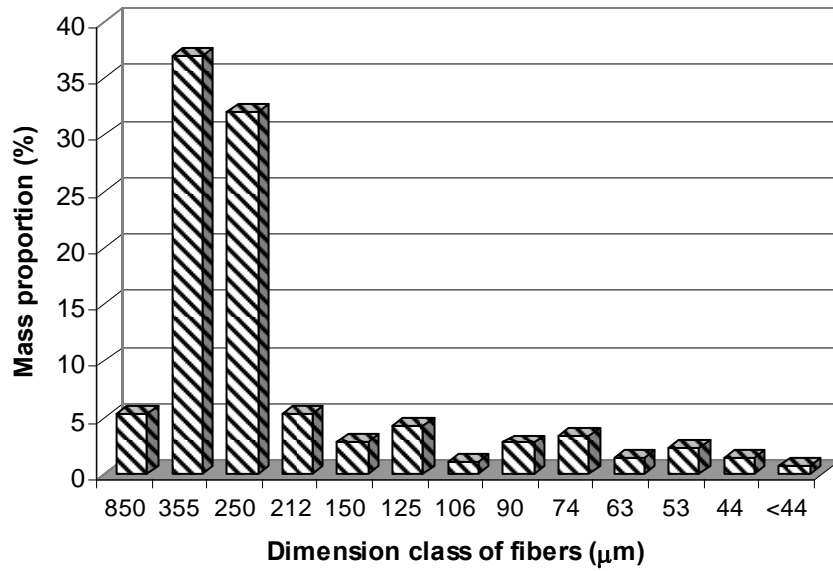


Figure 18 Fiber size distribution.

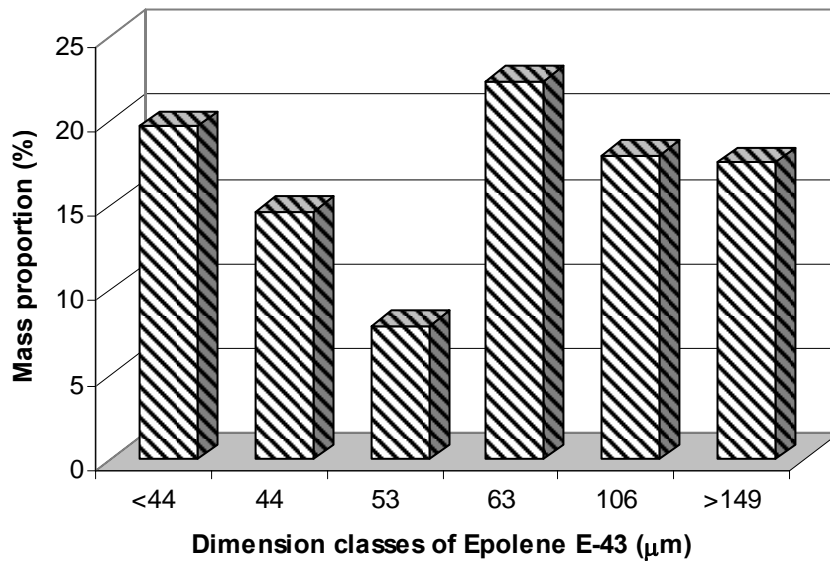


Figure 19 Maleated polypropylene particles size distribution.

Canada. The furnish moisture content was of 14 percent (based on the oven-dry weight of the fibers). MDF panels were bonded with two types of resin: liquid urea-formaldehyde (UF) from Neste Resin Canada Inc., Ste-Thérèse, Québec, Canada, and liquid melamine-urea-formaldehyde (MUF) from Borden Chemicals Canada Inc., Laval, Québec, Canada, at resin solids contents of 14 and 12 % (based on the oven-dry weight of the fibers), respectively. The MUF resin contained 16 % melamine. Both resins were catalyzed with a 30 % NH₄Cl solution until pH 7.0 and 8.0 for UF and MUF, respectively. Panels bonded with UF resin were pressed at a press platen temperature of 200°C for a total press closing of 2:00 minutes with a curing time of 3:30 minutes and a press opening time of one minute which resulted in a total press cycle of 6:30 minutes. Panels bonded with MUF resin were manufactured in similar conditions, except for a curing time of 5:30 minutes (because of the longer gel time of MUF resin) resulting in a total press cycle of 8:30 minutes. The maximum core and surface temperatures were measured during the hot pressing of the panels. The panels were conditioned at 20 ± 3°C and 65 ± 1 % RH for approximately one week. Physical and mechanical properties were then determined.

The factorial design used in this project is presented in the Table 10. The two factors chosen in the experimental design were resin type (urea-formaldehyde and melamine-urea-formaldehyde) and maleated polypropylene wax content (0, 3 and 5 %). The six treatment combinations and three replications resulted in a total of 18 panels.

Table 10 Factorial experimental design used for maleated polypropylene wax treatment.

Treatment type	Resin type	Maleated polypropylene wax content (%)	Treatment
Control	Urea-formaldehyde (UF)	0	UF 0 % MPWC
	Melamine-urea-formaldehyde (MUF)	0	MUF 0 % MPWC
Powdered maleated polypropylene wax «Epolene E-43P»	Urea-formaldehyde (UF)	3	UF 3 % MPWC
		5	UF 5 % MPWC
	Melamine-urea-formaldehyde (MUF)	3	MUF 3 % MPWC
		5	MUF 5 % MPWC

MPWC: maleated polypropylene wax content.

4.4.3 Determination of maleated polypropylene wax distribution within the MDF panel

Maleated polypropylene wax was stained with a solution containing 0.5 % fluorescein fluorescent dye, from Aldrich Chemical Company Inc., and 100 % ethanol at boiling point for about 1 to 2 minutes. Fluorescein is a yellow dye of very low tinctorial power; however, it is strongly fluorescent, with a greenish-yellow fluorescence detectable in very low concentration (Rost, 1992). After coloration, the stained maleated polypropylene wax at 5 % was blended with the MDF fibers and a panel was produced for each resin type. Panel samples of 10 x 10 x 11 mm were cut in sections of approximately 30 μm thickness at the core and surfaces using a microtome. The maleated polypropylene wax distribution within the MDF panel was analyzed by conventional fluorescence microscopy using a LSM 310 Laser Scan Microscope version 3.95, Carl Zeiss Inc., adapted to fluorescence. For our observations, we selected a blue excitation light and an argon 488 nm line completed with a conventional epi-illumination system with a 50W mercury lamp and 12V 100W halogen lamp.

4.4.4 Determination of physical and mechanical properties

Physical and mechanical properties of MDF panels were tested according to the American National Standards Institute (ANSI) standard A208.2-2002 for Medium Density Fiberboard (MDF) for Interior Applications. In addition to standard physical tests, the linear expansion/contraction and the thickness swelling/shrinkage were measured following three cycles of adsorption/desorption between 50 and 80 % RH. The relative humidity conditions were obtained using a climate chamber, model SH27 from Envirotronics®. Thickness swelling (TS), water absorption (WA) and linear expansion (LE) were determined according to the ANSI A208.2-2002 standard. TS and WA after water soaking were obtained from an average of two samples of 150 by 150 mm for each panel. The linear expansion/contraction and thickness swelling/shrinkage values after RH cycles were obtained from an average of two samples of 300 by 75 mm for each panel. Linear contraction (LC) and thickness shrinkage (TSh) were calculated as follows:

$$LC = \frac{L_{80initial} - L_{50final}}{L_{80initial}} \times 100 \quad (4.1)$$

where: LC = linear contraction between 80 and 50 % RH (%). $L_{80initial}$ = sample length at equilibrium of 80 % RH after the first cycle (mm). $L_{50final}$ = final sample length after re-conditioning to 50 % RH (mm).

$$TSh = \frac{T_{80initial} - T_{50final}}{T_{80initial}} \times 100 \quad (4.2)$$

where: TSh = thickness shrinkage between 80 and 50 % RH (%). $T_{80initial}$ = sum of three thickness measurements taken at 25, 50 and 75 % of sample length at equilibrium of 80 % RH after the first cycle (mm). $T_{50final}$ = sum of three thickness measurements taken at 25, 50 and 75 % of sample length after re-conditioning to 50 % RH (mm).

The mechanical properties measurements included static bending tests (modulus of rupture - MOR and modulus of elasticity - MOE) and internal bond strength (IB) tests. MOR and MOE values were obtained from an average of two samples of 314 by 75 mm and IB from an average of four samples of 50 by 50 mm for each panel. The mechanical tests were realized according to the ANSI A208.2-2002 standard.

4.4.5 Evaluation of the vertical density profile

Vertical density profiles were determined from IB samples with a QMS X-ray density profiler, Model QDP-01X. The surface density was obtained from the maximum density point and the core density was obtained from the minimum density point of each respective zone of the vertical density profile. Zone 1 gives the top surface density ($D_{surface1}$) while zone 2 and 3 give the core density (D_{core}) and the bottom surface density ($D_{surface2}$), respectively.

4.5 Results

4.5.1 Maleated polypropylene wax distribution within the panel

The fluorescent dye (fluorescein) imparted a yellow color to the maleated polypropylene wax. During observations by conventional fluorescence microscopy, the fibers were green; however, for recorded images, we combined fluorescence and phase-contrast microscopy to increase the contrast between fibers and maleated polypropylene wax and to make its visualization easier. Therefore, fibers were red and maleated polypropylene wax was yellow as shown in Figure 20. Images obtained with conventional fluorescence

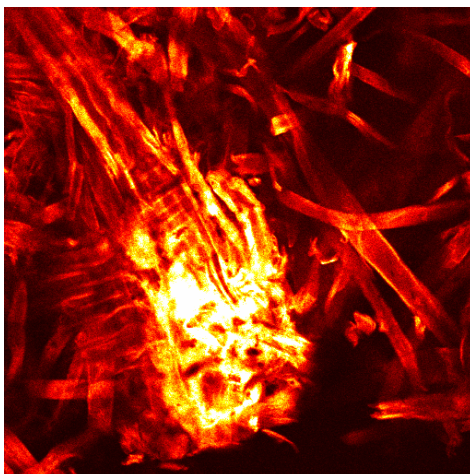


Figure 20 Maleated polypropylene wax distribution within the MDF panels. Images obtained by conventional fluorescence microscopy (magnification: 20X).

microscopy showed that maleated polypropylene wax forms agglomerates within the panels in all conditions. This demonstrates the poor distribution of maleated polypropylene wax within the panels.

4.5.2 Effect of maleated polypropylene wax on the physical properties

Thickness swelling after water soaking

Table 11 presents the results obtained for the physical properties of the panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. Table 12 presents the results of the analysis of variance (ANOVA) for the panels physical properties. The panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax showed a reduction in thickness swelling (TS). Figure 21 shows the thickness swelling of MDF panels as a function of water soaking time and maleated polypropylene wax content for panels bonded with UF and MUF resin. The treatment promoted reductions of TS after 2 hours water soaking of 46 to 41 % for panels bonded with UF resin and of 50 to 58 % for panels bonded with MUF resin at 3 and 5 % of maleated polypropylene wax content (MPWC), respectively. The reduction of TS after 2 hours soaking of treated panels was statistically different from untreated panels at the probability level of 0.01. However, the two levels of MPWC used in this work (3 and 5 %) did not result in significant differences of TS after 2 hours water soaking (Table 11). A significant interaction between resin type and MPWC was

Table 11 Results obtained for the physical properties of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.

Treatment	TS (%)		WA (%)		LE/LC (%)						TSw/TSh (%)					
	2 h	24 h	2 h	24 h	LE ₁	LC ₁	LE ₂	LC ₂	LE ₃	LC ₃	TSw ₁	TSh ₁	TSw ₂	TSh ₂	TSw ₃	TSh ₃
UF 0% MPWC	4.2 B (0.4)	10.4 A (1.8)	6.7 A (1.4)	22.5 B (2.8)	0.263 (0.020)	0.158 (0.011)	0.257 (0.017)	0.158 (0.014)	0.250 (0.013)	0.155 (0.018)	5.0 (0.4)	1.7 (0.2)	5.1 (0.3)	1.4 (0.2)	5.1 (0.4)	1.5 (0.2)
MUF 0% MPWC	4.8 A (0.4)	11.6 A (0.7)	7.9 A (2.1)	29.9 A (3.1)	0.251 (0.012)	0.143 (0.006)	0.251 (0.014)	0.142 (0.007)	0.254 (0.019)	0.124 (0.009)	5.1 (0.3)	1.7 (0.2)	5.2 (0.3)	1.5 (0.1)	5.5 (0.3)	1.3 (0.2)
UF 3% MPWC	2.3 C (0.1)	6.2 B (0.4)	5.7 B (0.3)	17.1 C (0.8)	0.277 (0.012)	0.164 (0.007)	0.272 (0.010)	0.160 (0.005)	0.277 (0.009)	0.156 (0.007)	4.2 (0.1)	1.3 (0.1)	4.3 (0.1)	1.2 (0.1)	4.5 (0.1)	1.2 (0.1)
UF 5% MPWC	2.5 C (0.3)	8.1 B (1.3)	5.1 B (0.4)	19.0 BC (2.3)	0.291 (0.014)	0.174 (0.009)	0.284 (0.019)	0.166 (0.010)	0.281 (0.017)	0.172 (0.011)	4.1 (0.1)	1.5 (0.1)	4.2 (0.2)	1.3 (0.1)	4.2 (0.3)	1.3 (0.3)
MUF 3% MPWC	2.4 C (0.2)	6.7 B (0.4)	4.8 B (0.4)	18.6 BC (1.2)	0.277 (0.011)	0.157 (0.006)	0.277 (0.011)	0.150 (0.009)	0.284 (0.011)	0.145 (0.008)	4.0 (0.2)	1.3 (0.1)	4.2 (0.2)	1.2 (0.1)	4.4 (0.2)	1.1 (0.1)
MUF 5% MPWC	2.0 C (0.1)	6.5 B (0.6)	4.2 B (0.4)	17.4 C (1.9)	0.278 (0.015)	0.152 (0.007)	0.278 (0.016)	0.148 (0.008)	0.287 (0.017)	0.140 (0.007)	4.0 (0.2)	1.3 (0.1)	4.1 (0.2)	1.2 (0.1)	4.3 (0.2)	1.1 (0.1)

TS: thickness swelling after 2 and 24 hours water soaking. WA: water absorption after 2 and 24 hours water soaking. LE/LC: linear expansion and linear contraction for the three adsorption/desorption cycles between 50 and 80 % RH. LE₁, LE₂ and LE₃: linear expansion after the first, second and third cycle, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. LC₁, LC₂ and LC₃: linear contraction after the first, second and third cycle, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. TSw/TSh: thickness swelling and thickness shrinkage for the three adsorption/desorption cycles between 50 and 80 % RH. TSw₁, TSw₂ and TSw₃: thickness swelling after the first, second and third cycle, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. TSh₁, TSh₂ and TSh₃: thickness shrinkage after the first, second and third cycle, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. Standard deviation is given in brackets. Means with the same letter are not significantly different.

observed for TS after 2 hours water soaking at the probability level of 0.01. Indeed, statistical analysis showed a highly significant difference between untreated panels bonded with UF resin and those bonded with MUF resin (Table 11). However, when the panels were produced from fibers treated with maleated polypropylene wax, the two resins showed similar reductions on TS after 2 hours water soaking. It means that the treatment has a better performance on TS after 2 hours water soaking when the panels were bonded with MUF resin.

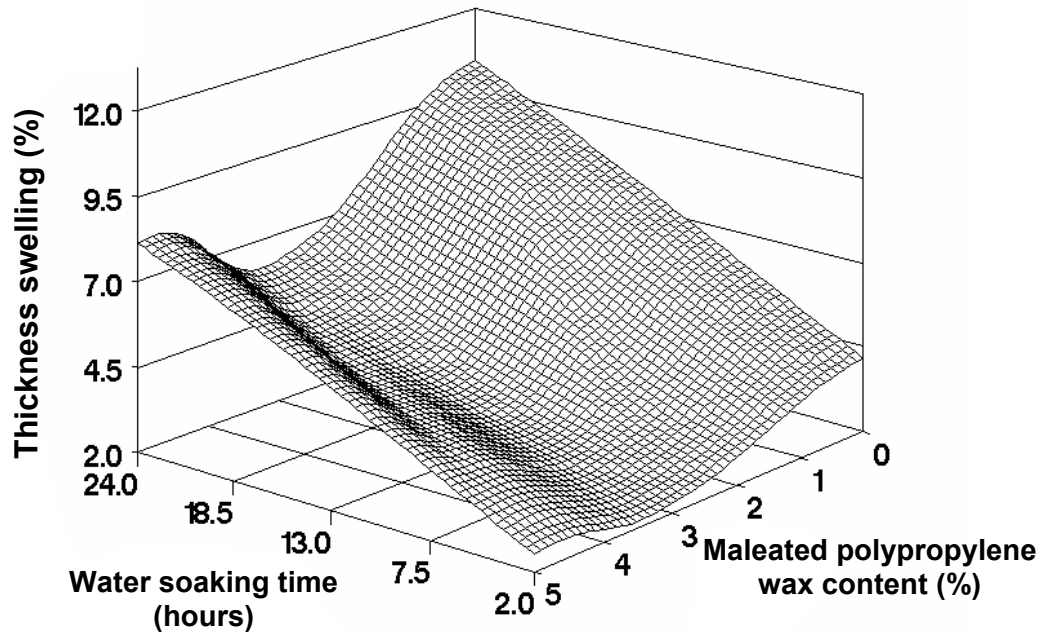
For thickness swelling after 24 hours water soaking, the treatment showed reductions of 40 to 22 % for panels bonded with UF resin and of 43 to 45 % for panels bonded with MUF resin at 3 and 5 % of MPWC, respectively. These reductions were statistically different at the probability level of 0.01 (Table 12). As well as TS after 2 hours water soaking, TS after 24 hours water soaking showed a reduction with the treatment independently of maleated polypropylene wax content (Table 11). These results are similar to those found by Krzysik *et al.* (1990) and Krzysik and Youngquist (1991) which showed significant reductions on the TS after 2 and 24 hours water soaking of wood fibers-polypropylene composites. All panels met the maximum thickness swelling value (1.5 mm) required by the ANSI A208.2-2002 standard for panel thickness smaller than 15 mm. No significant effect of resin type was observed and no interaction was observed between resin type and MPWC for TS after 24 hours water soaking.

Table 12 Results of the analysis of variance - ANOVA (F values) for physical properties of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.

Source of variation	TS		WA		LE/LC		TSw/TSh	
	2h	24h	2h	24h	LE	LC	TSw	TSh
C x TMPW	319.40**	58.46**	27.12**	50.57**	-	-	-	-
Resin type	1.01 ^{NS}	0.00 ^{NS}	1.30 ^{NS}	5.00*	0.26 ^{NS}	99.68**	0.01 ^{NS}	6.48*
MPWC	159.91**	39.09**	14.81**	25.32**	27.01**	16.43**	99.05**	28.49**
Resin type*MPWC	7.3**	2.94 ^{NS}	3.06 ^{NS}	5.98*	0.77 ^{NS}	5.81**	2.64 ^{NS}	1.20 ^{NS}
Cycle	-	-	-	-	0.27 ^{NS}	9.05**	4.54*	16.99**
Resin type*Cycle	-	-	-	-	1.37 ^{NS}	3.53*	0.64 ^{NS}	1.81 ^{NS}
MPWC*Cycle	-	-	-	-	0.21 ^{NS}	0.82 ^{NS}	0.16 ^{NS}	0.05 ^{NS}
Resin type*Cycle*MPWC	-	-	-	-	0.09 ^{NS}	0.66 ^{NS}	0.16 ^{NS}	0.55 ^{NS}

C x TMPW: contrast between control panels and panels from treatment with maleated polypropylene wax. MPWC: maleated polypropylene wax content. NS: not significant. * significant at 0.05 probability level. ** significant at 0.01 probability level.

A: UF resin



B: MUF resin

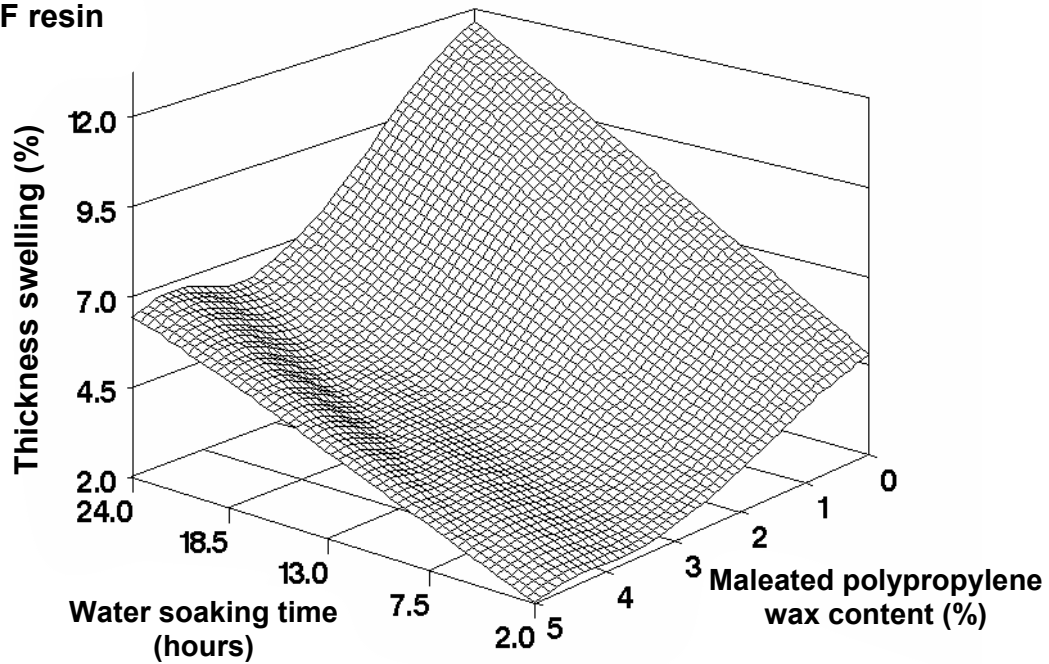


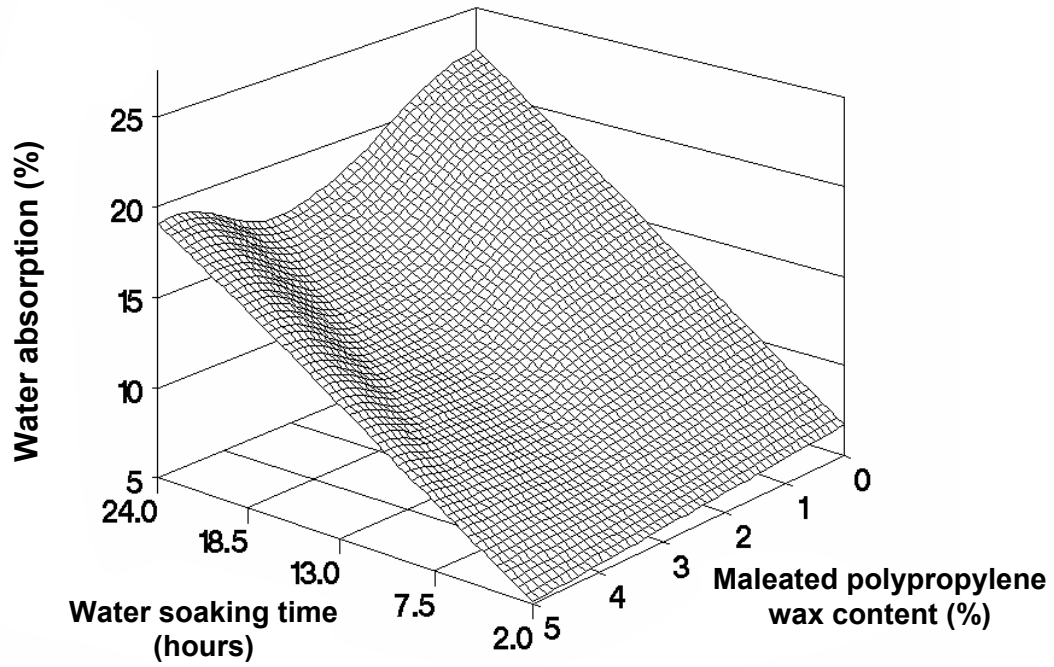
Figure 21 Thickness swelling of MDF panels as a function of water soaking time and maleated polypropylene wax content. A) MDF panels bonded with UF resin. B) MDF panels bonded with MUF resin. As there are only two measurement points for water soaking time, the relationship was assumed to be linear.

Water absorption after water soaking

Figure 22 shows water absorption (WA) of the panels as a function of water soaking time and MPWC for panels bonded with UF and MUF resin. The fiber treatment showed a highly significant reduction of WA after 2 hours water soaking of the panels. A decrease of 14 to 24 % WA of panels bonded with UF resin and 39 to 47 % WA of panels bonded with MUF resin after 2 hours water soaking was observed at 3 and 5 % of MPWC, respectively. However, no significant difference was observed between 3 and 5 % of MPWC (Table 11). Statistical analysis showed no significant effect of resin type and no interaction between resin type and MPWC for WA after 2 hours water soaking (Table 12).

Water absorption after 24 hours water soaking showed a significant difference between panels bonded with UF resin and those bonded with MUF resin (Table 11). The panels bonded with MUF absorbed more water than those bonded with UF resin. It is known that MUF resin has a better water resistance than UF resin but the lower MUF resin content used in this study (12 % based on the oven-dry weight of the fibers) compared to the UF resin content (14 % based on the oven-dry weight of the fibers) can explain these results. The fiber treatment with maleated polypropylene wax had a highly significant impact on WA after 24 hours water soaking (Table 12). In fact, the treatment showed a reduction of WA after 24 hours water soaking independently of the maleated polypropylene wax content, to the exception of the panels produced from fibers treated with 5 % MPWC and bonded with UF resin which were not statistically different from control panels bonded with UF resin (Table 11). The reduction in WA after 24 hours water soaking was of 24 to 15 % for panels bonded with UF resin and of 38 to 42 % for panels bonded with MUF resin at 3 and 5 % of MPWC, respectively. A significant interaction was observed between resin type and MPWC (Table 12). The effect of the maleated polypropylene wax was more important for panels bonded with MUF resin. This phenomenon is not attributed to the nature of the MUF resin, but to the higher core temperature obtained during hot pressing due to the longer curing time used.

A: UF resin



B: MUF resin

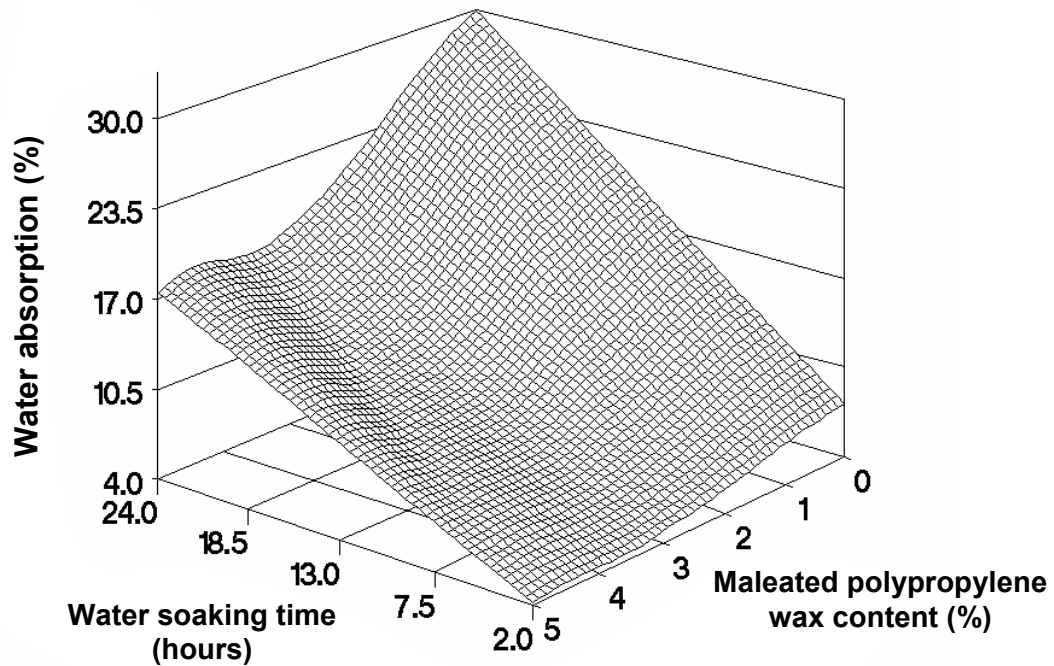


Figure 22 Water absorption of MDF panels as a function of water soaking time and maleated polypropylene wax content. A) MDF panels bonded with UF resin. B) MDF panels bonded with MUF resin. As there are only two measurement points for water soaking time, the relationship was assumed to be linear.

Linear expansion/contraction after repeated cycles of adsorption/ desorption

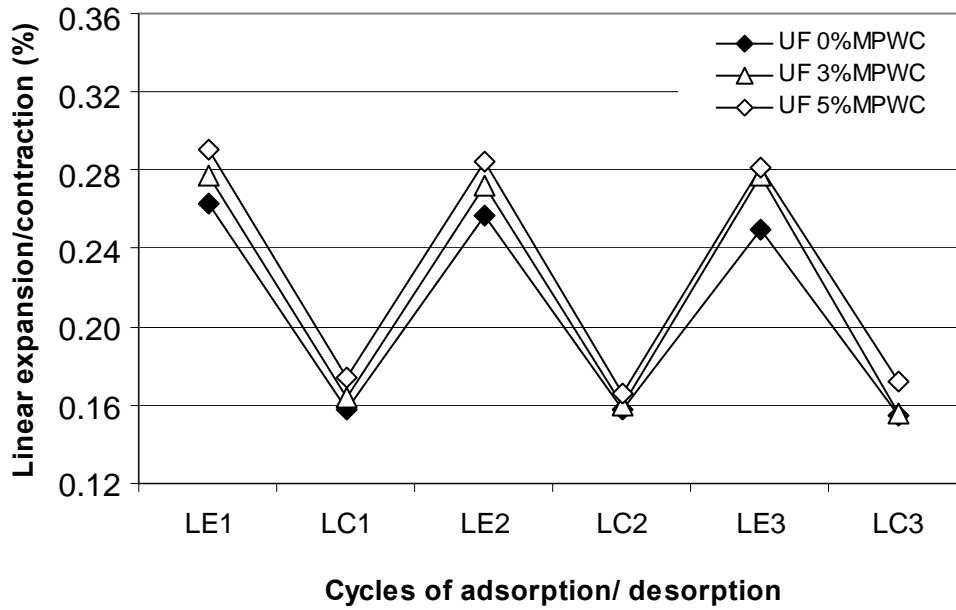
For linear expansion (LE), linear contraction (LC), thickness swelling (TSw) and thickness shrinkage (TSh) between 80 and 50 % RH, the repeated measures statistical analysis methodology (SAS OnlineDoc®, 1999) was used to verify if there are differences between the three cycles of adsorption and desorption. Figure 23 shows the linear expansion (LE) and linear contraction (LC) obtained for the three cycles of adsorption and desorption performed between 80 and 50 % RH for panels bonded with UF and MUF resin. Our results show that the fiber treatment with maleated polypropylene wax significantly increased LE between 80 and 50 % RH (Table 12). No significant difference was observed between the two resin types or between the three cycles of adsorption on the LE measurements. No interactions were observed between factors considered for LE measurements. All panels used for the three cycles between 50 and 80 % RH respected the maximum linear expansion values required by the ANSI A208.2-2002 standard.

For LC, statistical analysis showed a significant increase for panels produced from treated fibers at a probability level of 0.01 (Table 12). Also, resin type showed a significant impact on LC. In general, panels bonded with UF resin presented a higher linear contraction than those bonded with MUF resin as shown in Figure 23. Also, a significant difference was observed between the three cycles of desorption. In fact, for the third cycle, panels bonded with MUF resin showed lower linear contraction than for the first and second cycles. This also explains the significant interaction observed between resin type and cycle. Statistical analysis showed a highly significant interaction between resin type and MPWC. Panels produced from treated fibers and bonded with UF resin presented a higher LC than those produced from treated fibers and bonded with MUF resin.

Thickness swelling/shrinkage after repeated cycles of adsorption/ desorption

Figure 24 shows thickness swelling (TSw) and thickness shrinkage (TSh) for the three cycles of adsorption and desorption performed between 80 and 50 % RH. The TSw of the panels under adsorption conditions between 50 and 80 % RH were reduced by the fiber

A: UF resin



B : MUF resin

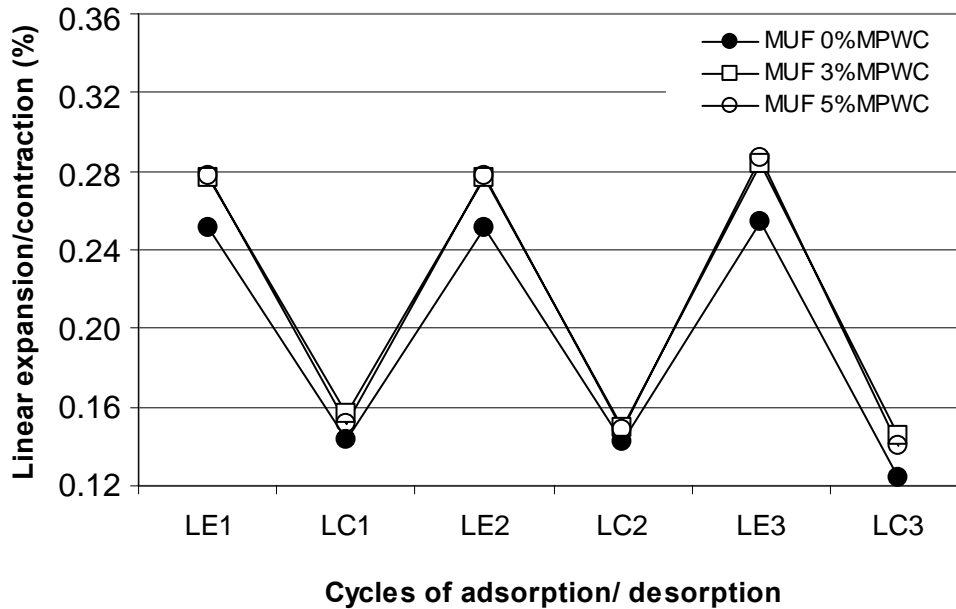


Figure 23 Linear expansion/ contraction for the three cycles of adsorption and desorption performed between 80 and 50 % RH for MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. A) MDF panels bonded with UF resin. B) MDF panels bonded with MUF resin.

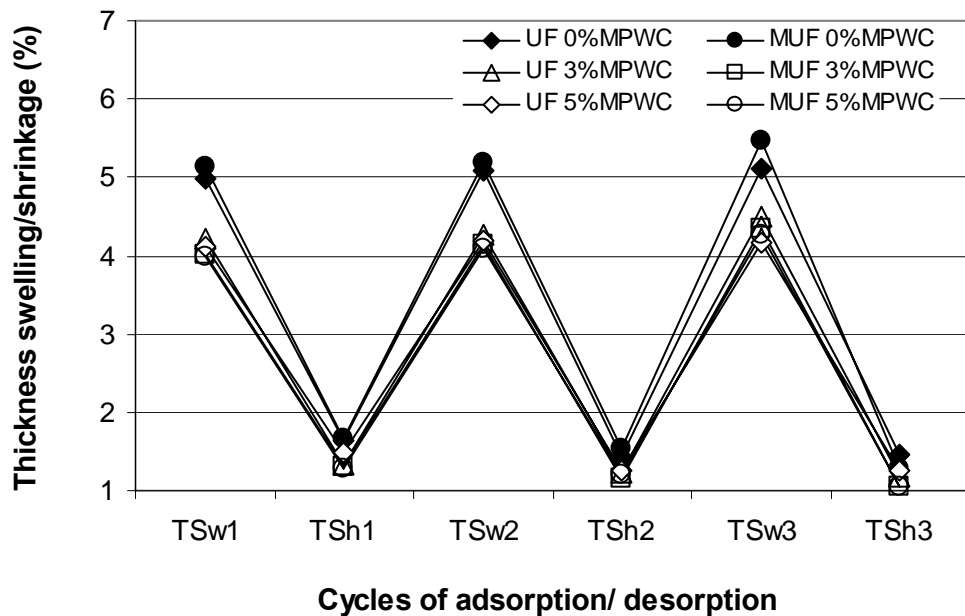


Figure 24 Thickness swelling/ shrinkage for the three cycles of adsorption and desorption performed between 80 and 50 % RH for MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.

treatment. A highly significant reduction of about 20 % was observed for panels produced from treated fibers independently of the maleated polypropylene wax content. These reductions were significant at a probability level of 0.01 (Table 12). These results are in agreement with those found for thickness swelling after water soaking. A significant increase of TSw can be observed at the third cycle of exposure at 80 % RH compared to the first cycle (Figure 24). The TSw of the first cycle was statistically similar to that of the second cycle and the TSw of the second cycle is similar to that of the third cycle. These results suggest that TSw increases slightly at each cycle. However, the panels produced from treated fibers maintain a lower TSw than panels produced from untreated fibers for the three cycles of adsorption. No effect of resin type was observed. No interaction was observed between the factors.

The TSh of the panels was reduced by the fibers treatment independently of the maleated polypropylene content (Figure 24). This reduction was statistically significant at a probability level of 0.01 (Table 12). Statistical analysis showed a significant difference

between the three cycles of desorption. In fact, TSh decreases with the progression in the RH cycles. This means that the panel does not return to its initial dimensions in the conditions used in this study. Also, resin type showed a significant impact on TSh. Indeed, the MUF resin presented a lower TSh than UF resin after three cycles of desorption. No significant interactions were found between the factors considered in this study. The results of thickness swelling/shrinkage show an improvement in the dimensional stability in thickness of the panels produced from treated fibers.

4.5.3 Effect of maleated polypropylene wax on panel mechanical properties

Specific modulus of rupture and modulus of elasticity

Table 13 presents the results of the mechanical properties of the panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. Table 14 presents the results of the analysis of variance (ANOVA) for the mechanical properties of MDF panels. The specific modulus of rupture (MOR_{specific}) and specific modulus of elasticity (MOE_{specific}) stand for the ratios $MOR/\text{sample density}$ and $MOE/\text{sample density}$, respectively. This relation was used to consider the impact of sample density on the static bending properties of the panels. Figure 25 shows the specific modulus of rupture and specific modulus of elasticity as a function of maleated polypropylene wax content and resin type. The statistical analysis showed a significant effect of MPWC on the static bending properties (MOR_{specific} and MOE_{specific}) at a probability level of 0.05 and 0.01 for specific MOR and specific MOE, respectively. In fact, an increase in the bending properties was observed following fiber treatment independently of MPWC (Table 13). These results are in agreement with those reported by Kazayawoko *et al.* (1999b), Myers *et al.* (1993), Krzysik and Youngquist (1991) and Krzysik *et al.* (1990) for wood-plastic composites, which showed an increase in static bending properties with the use of maleated polypropylene waxes. The resin type did not affect static bending properties. No interaction was found between resin type and MPWC.

Table 13 Results obtained for the mechanical properties, vertical density profiles and maximum temperatures of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.

Treatment	SD _{bending} (kg m ⁻³)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	MOR _{specific} (MPa m ³ kg ⁻¹)	MOE _{specific} (MPa m ³ kg ⁻¹)	IB (kPa)	D _{profile} (kg m ⁻³)			Maximum temperatures	
							D _{surface 1}	D _{core}	D _{surface 2}	T _{core} (°C)	T _{surface} (°C)
UF 0% MPWC	793 (26)	24.1 (3.3)	2466 (355)	0.030 B (0.003)	3.11 B (0.38)	720 B (127)	970 A (38)	713 A (30)	884 (51)	157 B (13)	191 B (1)
MUF 0% MPWC	779 (16)	20.9 (1.5)	2187 (72)	0.027 B (0.002)	2.81 B (0.08)	584 B (132)	949 A (34)	723 A (26)	884 (55)	162 A (24)	196 A (3)
UF 3% MPWC	762 (27)	24.6 (2.0)	2677 (281)	0.032 A (0.002)	3.51 A (0.26)	704 B (53)	971 A (27)	701 A (14)	935 (22)	157 B (17)	190 B (2)
UF 5% MPWC	784 (27)	24.5 (2.4)	2781 (319)	0.031 A (0.002)	3.55 A (0.35)	893 A (245)	939 A (15)	722 A (20)	888 (37)	154 B (8)	190 B (2)
MUF 3% MPWC	794 (15)	25.9 (2.0)	2870 (269)	0.033 A (0.002)	3.59 A (0.26)	584 B (117)	993 A (67)	685 A (43)	946 (63)	172 A (5)	194 A (3)
MUF 5% MPWC	771 (21)	24.5 (2.3)	2658 (235)	0.032 A (0.002)	3.44 A (0.23)	864 A (246)	1001 A (43)	726 A (23)	878 (23)	181 A (5)	197 A (4)

SD_{bending}: sample density for static bending tests. MOR: modulus of rupture. MOE: modulus of elasticity. MOR_{specific}: MOR divided by sample density. MOE_{specific}: MOE divided by sample density. IB: internal bond strength. D_{profile}: vertical density profile. D_{surface 1}: top surface density. D_{core}: core density. D_{surface 2}: bottom surface density. T_{core}: maximum core temperature obtained during hot pressing. T_{surface}: maximum surface temperature obtained during hot pressing. Standard deviation is given in brackets. Means with the same letter are not significantly different.

Table 14 Results of the analysis of variance - ANOVA (F values) for the mechanical properties, vertical density profiles and maximum temperatures of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.

Source of variation	Mechanical properties and Vertical density profile				Maximum temperatures		
	MOR _{specific}	MOE _{specific}	IB	D _{surface1}	D _{core}	T _{core}	T _{surface}
C x TMPW	8.48*	19.63**	5.23*	0.84 ^{NS}	0.67 ^{NS}	0.81 ^{NS}	0.32 ^{NS}
Resin type	0.68 ^{NS}	0.79 ^{NS}	0.64 ^{NS}	1.49 ^{NS}	0.00 ^{NS}	4.94*	18.74**
MPWC	4.50*	9.89**	11.10*	0.57 ^{NS}	3.20 ^{NS}	0.47 ^{NS}	0.83 ^{NS}
Resin type*MPWC	1.53 ^{NS}	0.81 ^{NS}	1.72 ^{NS}	1.94 ^{NS}	0.57 ^{NS}	0.83 ^{NS}	0.86 ^{NS}

C x TMPW: contrast between control panels and panels from treatment with maleated polypropylene wax. MPWC: maleated polypropylene wax content. NS: not significant. * significant at 0.05 probability level. ** significant at 0.01 probability level.

Internal bond strength

The internal bond (IB) strength showed an improvement following treatment at higher maleated polypropylene wax contents. Figure 26 shows the IB strength as a function of maleated polypropylene wax content and resin type. An increase of 24 and 48 % of IB was observed for panels treated with a 5 % MPWC and bonded with UF and MUF, respectively (Table 13). Higher improvement of the IB of panels produced from treated fibers and bonded with MUF resin can be explained by their higher core temperatures reached during hot pressing due to longer curing time established for MUF resin. Therefore, it seems that a higher maleated polypropylene wax content can eventually act as an additional resin improving the adhesion between fibers. Although there are differences between the nature of wood-plastic panels and MDF panels, our results can be compared with those found by many authors such as Kazayawoko *et al.* (1999b), Gatenholm *et al.* (1993), Krzysik and Youngquist (1991), Krzysik *et al.* (1990), and Takase *et al.* (1989). These authors found a better adhesion between wood and plastic with the use of maleated polypropylene wax. Therefore, our results suggest a better adhesion between the fibers themselves with the use of 5 % MPWC. The resin type did not affect the internal bond strength (Table 14). No interaction was found between the resin type and MPWC. Panels produced from untreated fibers and bonded with UF resin were classified in class 130 while those bonded with MUF were classified in class 120 according to the ANSI A208.2-2002 standard. Panels produced from fibers treated at 5 % of MPWC moved to class 140 for the two resins according to the ANSI A208.2-2002 standard.

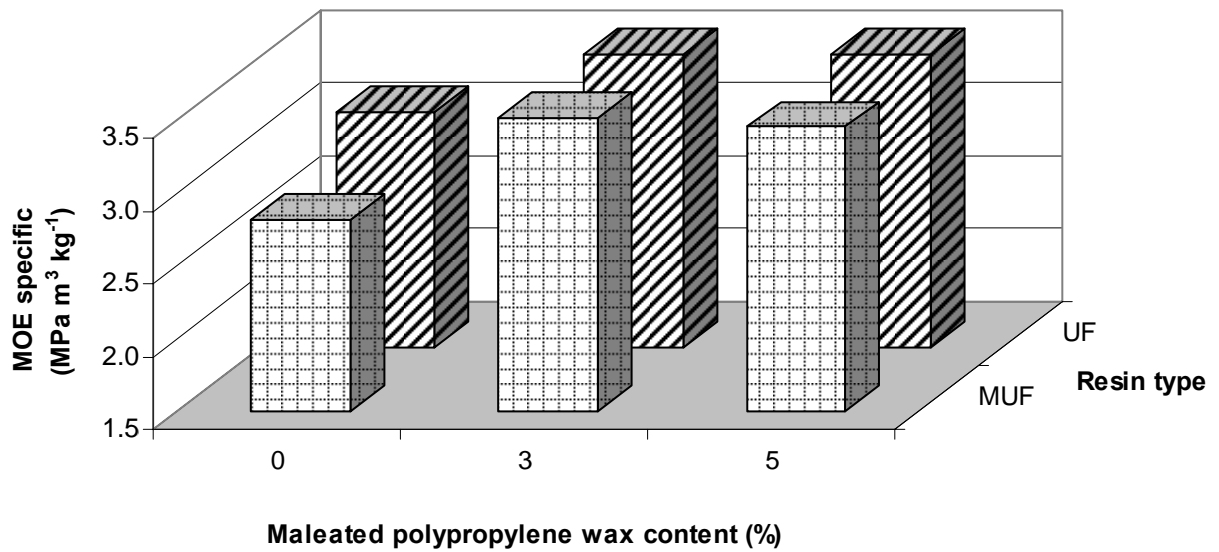
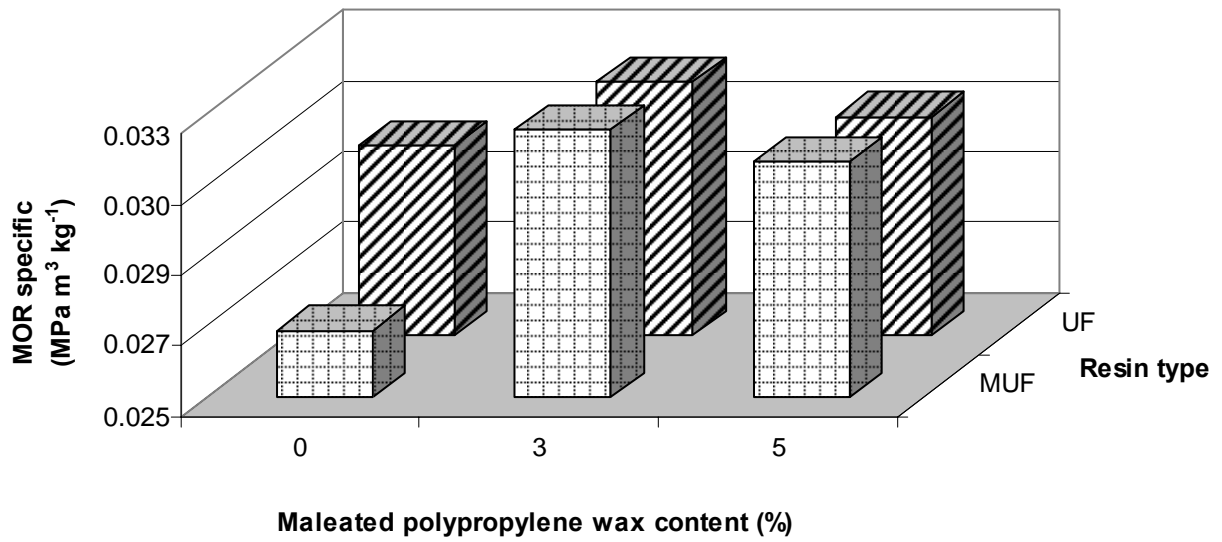


Figure 25 Specific modulus of rupture and specific modulus of elasticity as a function of maleated polypropylene wax content and resin type.

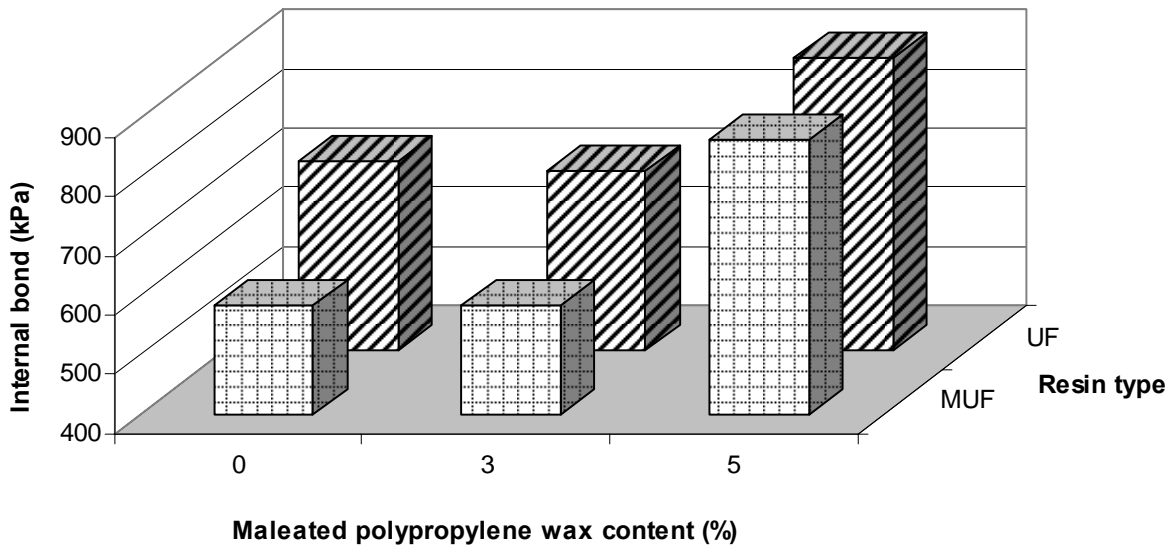


Figure 26 Internal bond strength as a function of maleated polypropylene wax content and resin type.

Table 13 presents the results of maximum core and surface temperatures obtained during the hot pressing of panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. The maximum core and surface temperatures were dependent on resin type and independent of the treatment with maleated polypropylene wax as shown in Table 14. The panels bonded with MUF resin reached higher core and surface temperatures during hot pressing than panels bonded with UF resin. This can be explained by longer curing time of panels bonded with MUF resin. Therefore, the greater improvement on the properties of the panels produced from treated fibers and bonded with MUF resin can be explained by this latter reason. Preliminary work showed that high temperatures are needed to reach the softening point of maleated polypropylene wax which explains the choice of the pressing parameters and panel thickness.

4.5.4 Effect of maleated polypropylene wax on the vertical density profile

Table 13 presents the results obtained for the vertical density profile of the panels. Table 14 presents the results obtained for the analysis of variance (ANOVA) of the vertical density profile. Figure 27 shows a typical vertical density profile of the panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. The bottom surface density (D_{surface2}) of the panels is lower than the top surface density (D_{surface1}) (Table 13). This phenomenon can be explained by the premature cure of the resin of the bottom surface of the mat because it is in contact with the hot press platen before the top surface. Therefore, to compare the surface density of untreated panels to that of treated panels, only the top surface density was considered in this study. The statistical analysis did not show a significant difference between the surface density of panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax and untreated fibers (Table 14). Moreover, the fibers treated with maleated polypropylene wax did not show a significant impact on the core density of MDF panels.

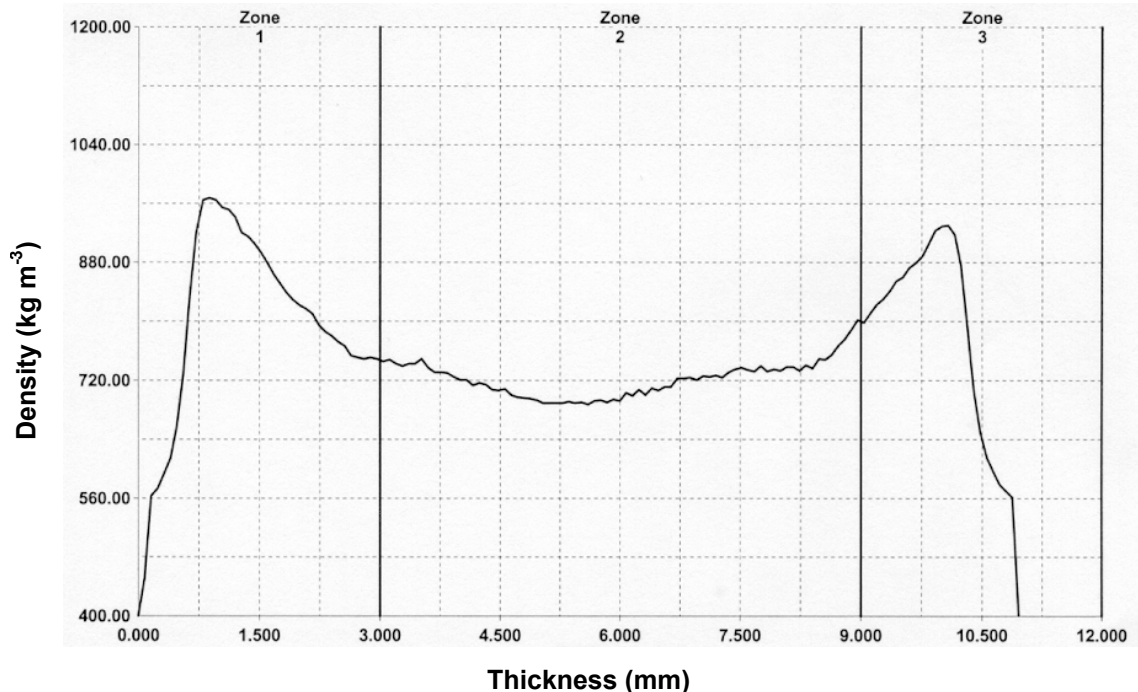


Figure 27 Typical vertical density profile of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. Zone 1: top surface density. Zone 2: core density. Zone 3: bottom surface density.

4.6 Conclusions

Fibers treated with maleated polypropylene wax can improve the dimensional stability of MDF panels without negative effects on their mechanical properties and vertical density profile. The following results were obtained:

1. Photomicrographs showed that maleated polypropylene wax forms agglomerates within the panels which characterizes its poor distribution. A better distribution could increase even more the dimensional stability of the MDF panels.

2. Thickness swelling and water absorption after water soaking decreased after treatment with maleated polypropylene wax.

3. Linear expansion/contraction in adsorption/desorption conditions between 80 and 50% RH increased following fiber treatment independently of maleated polypropylene wax content. Linear contraction was higher for panels bonded with UF resin compared to those bonded with MUF resin. Panels bonded with MUF resin showed a lower linear contraction at the third relative humidity cycle than that found for the first and second cycles.

4. Thickness swelling/shrinkage between 80 and 50% RH decreased after treatment with maleated polypropylene wax content. A significant difference was found between cycles for both thickness swelling and shrinkage. Thickness swelling increased at the third cycle. Thickness shrinkage decreased with the relative humidity cycles for all treatments. At the third cycle, resin type showed an impact on the thickness shrinkage for untreated panels. At this time, panels bonded with MUF resin showed lower thickness shrinkage than those bonded with UF resin.

5. The modulus of rupture and modulus of elasticity increased with the treatment independently of maleated polypropylene wax content.

6. Internal bond strength increased with a maleated polypropylene wax content of 5%. However, this increase was more evident for panels bonded with MUF resin than those bonded with UF resin.

7. The vertical density profile of MDF panels produced from untreated fibers was not statistically different from those produced from treated fibers.

8. Maximum surfaces and core temperature were higher for panels bonded with MUF resin than those bonded with UF resin. This phenomenon can explain the better performance of maleated polypropylene wax on the properties of panels bonded with MUF resin because a higher temperature favours the adhesion of maleated polypropylene wax on wood fibers.

To improve maleated polypropylene wax distribution and increase its performance on the properties of MDF panels, more studies are required to find better application techniques of maleated polypropylene wax. In a future work, a chemical analysis will be realized to check if the maleated polypropylene wax is chemically linked to the wood fibers.

CHAPITRE V : CHEMICAL MODIFICATION AND WETTING OF MDF PANELS PRODUCED FROM FIBERS TREATED WITH MALEATED POLYPROPYLENE WAX

5.1 Résumé

Des panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) ont été produits à partir de fibres traitées avec de la cire à base de polypropylène maléaté. Les objectifs de cette étude étaient de déterminer l'effet du traitement des fibres avec le polypropylène maléaté sur les angles de contact en avance et en retrait ainsi que sur l'absorption d'eau par capillarité des panneaux MDF par la méthode de Wilhelmy; de vérifier les réactions chimiques ayant lieu entre les fibres et le polypropylène maléaté à l'aide de la spectroscopie infrarouge et de vérifier s'il y avait des relations avec l'absorption d'eau du panneau. Trois teneurs en polypropylène maléaté (0, 3 et 5 %) et deux types d'adhésifs (urée-formaldéhyde et mélamine-urée-formaldéhyde) ont été considérés. Le traitement a augmenté l'angle de contact en avance pour les panneaux encollés avec l'adhésif urée-formaldéhyde. L'angle de contact en retrait des panneaux MDF produits à partir des fibres traitées avec le polypropylène maléaté à 5 % a aussi augmenté. L'absorption d'eau par capillarité a été réduite par le traitement indépendamment de la teneur en polypropylène maléaté. Des relations ont été observées entre l'absorption d'eau par capillarité et l'absorption d'eau après immersion. Des analyses chimiques réalisées par spectroscopie infrarouge n'ont pas détecté la présence de la réaction d'estérification entre les fibres de bois et les groupes anhydrides du polypropylène maléaté.

5.2 Abstract

Medium density fiberboard (MDF) was produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. The objectives of this study were to investigate the effect of fibers treatment with maleated polypropylene wax on the advancing and receding contact angle and wicking of MDF panels by the Wilhelmy plate method; to verify the chemical reactions occurring between fibers and maleated polypropylene wax by infrared spectroscopy, and to verify if there are relationships with the water absorption of panels. Three maleated polypropylene wax contents (0, 3 and 5 %) and two resin types (urea-formaldehyde and melamine-urea-formaldehyde) were considered in this study. Our results showed that the treatment increased the advancing contact angle of panels bonded with urea-formaldehyde resin. The receding contact angles of MDF panels produced from treated fibers with 5 % maleated polypropylene wax content were also increased by the treatment. Also, the wicking was reduced by the treatment independently of the maleated polypropylene wax content. Relationships were observed between the wicking and water absorption. Chemical analysis realized by infrared spectroscopy did not detect the presence of an esterification reaction between wood fibers and anhydride groups of the maleated polypropylene wax. Therefore, this suggests that an esterification reaction did not take place or that chemical modifications were so small that they are not visible by infrared spectroscopy.

5.3 Introduction

Medium density fiberboard (MDF) production has grown significantly throughout the world. MDF panels are used mainly for furniture manufacturing because they offer good machinability and mechanical performance. However, in several applications, a better dimensional stability would be beneficial. In a previous work, Garcia *et al.* (2005a) produced MDF panels from fibers treated with a powdered maleated polypropylene wax, commercially called Epolene E-43P. This treatment can change the hygroscopic nature of wood fibers and increase their water resistance resulting in more stable panels. Garcia *et al.* (2005a) found a reduction of 30 % in water absorption for panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax which resulted in a reduced thickness swelling of panels. A study realized by Matuana *et al.* (2001) showed evidence of esterification

reactions between maleated polypropylene wax and wood fibers from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. Kazayawoko *et al.* (1999a) used infrared spectroscopy to observe the reaction between maleated polypropylene wax and wood fibers. They used two types of wood material: bleached kraft pulp (BKP) and unbleached thermomechanical pulp (TMP). Their infrared spectroscopy analysis showed esterification reactions between BKP and maleated polypropylene wax. However, they did not observe clear differences between the spectra of treated and untreated TMP. Also, Kazayawoko *et al.* (1998) did not find evidence of esterification reactions between lignocellulosic materials (ALCELL lignin and Bleached kraft cellulose) and maleated polypropylene wax.

Fiber treatment with maleated polypropylene wax can change panel surface characteristics and therefore wetting properties. Contact angle analysis is widely used to measure the surface wetting characteristics of solid materials. This analysis is important to determine the adhesive and coating properties of wood and wood-based composite surfaces (Pétrissans *et al.*, 2003). There are various techniques to determine the contact angle. One of the most widely used is the goniometer method which measures the contact angle statically and optically. In this case, a drop of liquid is deposited on the sample surface and the contact angle is directly measured (Elbez, 1978). However, when the liquid probe is water, the observation of the drop becomes difficult because of its fast absorption in the material, especially in the case of wood-based materials (Pétrissans *et al.*, 2003). Another technique is the Wilhelmy plate method which consists of hanging up a sample on an electronic balance which measures the apparent change of sample weight during immersion in, and withdrawal from a liquid of known surface tension with controlled immersion depth and speed. The weight or force F is used for contact angle calculation as follows:

$$F = \cos \theta \sigma p - \rho A h g \quad (5.1)$$

where F is the force measured during the immersion in and withdrawal from a liquid (mN); θ is the contact angle between the liquid and the sample (degree); σ is the surface tension of the liquid (mN m⁻¹); p is the wetted perimeter or length of the plate (m); ρ is the liquid density (kg m⁻³); A is the cross-sectional area of the sample (m²); h is the

immersion depth (m) and g is the gravitational constant. F is plotted against the immersion depth h and a straight line is obtained where $-\rho Ag$ is the slope and $\cos\theta\sigma p$ is the intercept. Therefore, if the surface tension of the liquid and the perimeter of the sample are known, equation (5.1) can be solved by linear regression of such plots to determine $\cos\theta$ (Son and Gardner, 2004). The immersion in and withdrawal from a liquid determine the advancing and receding angles, respectively, as shown in Figure 28.

Some authors used the Wilhelmy method to measure wood wetting (Gardner *et al.*, 1991; Wålinder and Johansson, 2001; Wålinder and Ström, 2001). However, wood wetting measurements present problems caused by wood typical characteristics such as time dependence of the measurement, surface roughness, chemical heterogeneity, and hygroscopic nature which cause no linearity in the advancing contact angle curve. Wålinder and Ström (2001) used the first linear part of the F versus h relation situated between 0.5 and 2 mm of the immersion depth to get around this problem. The immersion speed is another important point during contact angle measurements. Faster immersion speeds are desired to reduce the wicking or water absorption by capillarity because there is less time for the absorption of the liquid. Wålinder and Ström (2001) used an immersion speed of 12 mm minute⁻¹ for solid wood wetting measurements and Pétrissans *et al.* (2003) used 6 mm minute⁻¹ up to a depth of 5 mm for heat-treated wood. Therefore, to include the wicking effect in the case of wood, equation (5.1) can be modified to:

$$F = \cos\theta\sigma p + F_{Wicking}(t) - \rho Ahg \quad (5.2)$$

where $F_{Wicking}(t)$ is the force due to wicking and absorption of the liquid at time t . Figure 29 shows a plot of the force F vs. immersion depth h during a test cycle when a wood veneer is immersed in, and withdrawn from, a liquid. No force is recorded until the sample touches the liquid. The stages (a-b) and (c-d) represent the advancing and receding curves, respectively. The intercepts F_A and F_R are obtained by linear regression of the advancing and receding curves, respectively. F_f is the final force or the weight of the absorbed liquid during a test cycle; it is equal to the term $F_{Wicking}(t)$ in equation (5.2) at the time after the rupture of the meniscus (at $h \approx 0$). The intercepts for the advancing

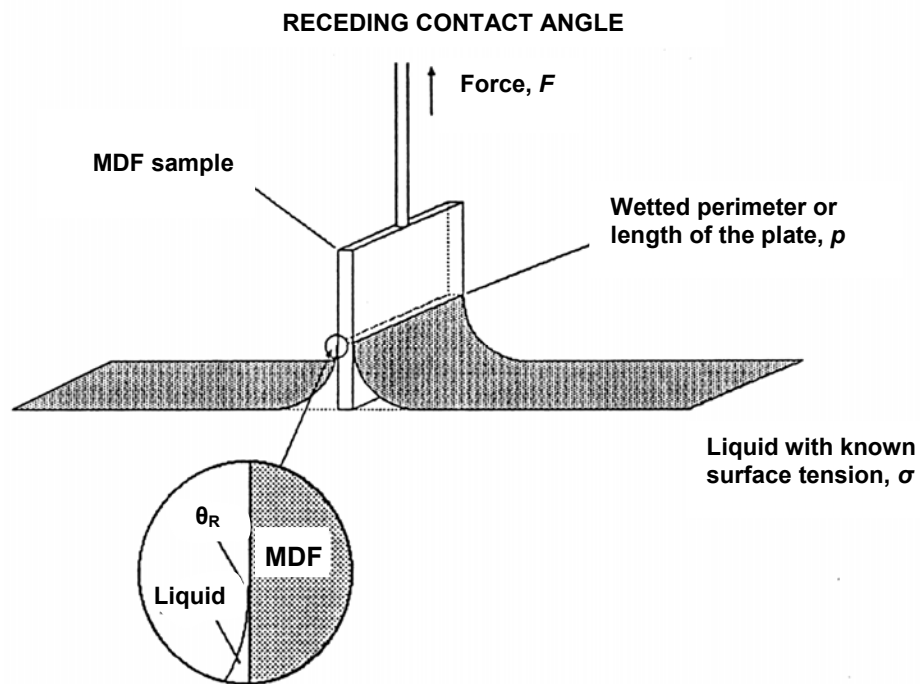
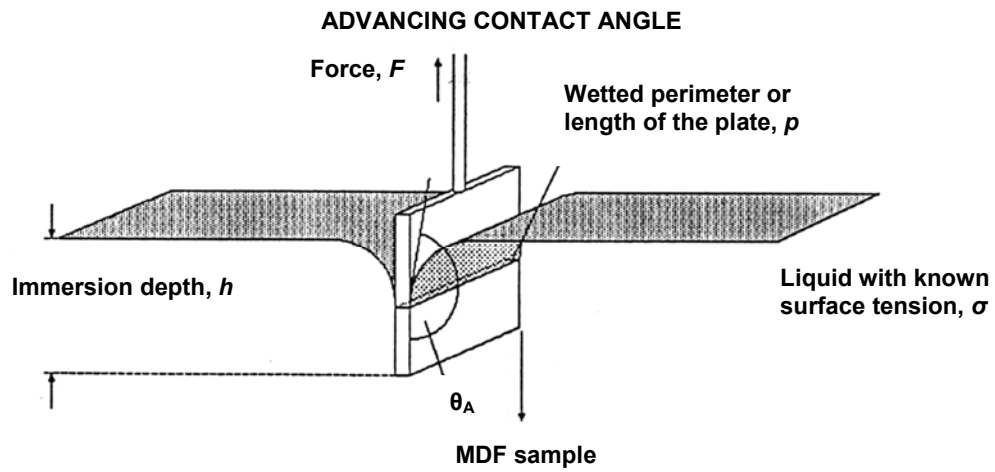


Figure 28 Immersion in and withdrawal from a liquid to advancing and receding contact angle measurements by the Wilhelmy plate method (adapted from KRÜSS GmbH, 1993).

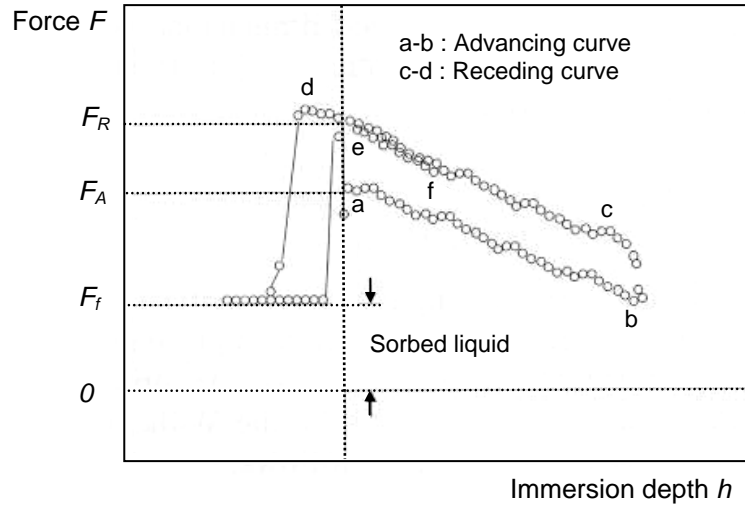


Figure 29 The Wilhelmy plate method illustrated by a schematic plot of the recorded force F versus immersion depth h during a test cycle when a wood veneer is immersed in and withdrawn from a liquid. F_A and F_R : force obtained by linear regression of advancing and receding curves, respectively. F_f : final force or weight of the absorbed liquid during a test cycle (adapted from Son and Gardner, 2004).

and receding curves are obtained by:

$$F_A = \cos \theta_A \sigma p \quad (5.3)$$

and

$$F_R = \cos \theta_R \sigma p + F_f \quad (5.4)$$

where θ_A is advancing contact angle and θ_R is receding contact angle. The stage (e-f) shows when the sample is immersed for the second time. In this case, the advancing and receding curves are approximately coincident, therefore there is no hysteresis, which means that $\theta_A = \theta_R = 0$ (Son and Gardner, 2004).

Gardner *et al.* (1991) measured the dynamic contact angle of red oak (*Quercus rubra*) and yellow-poplar (*Liriodendron tulipifera*) wood veneers. They analyzed the effects of wood elemental and chemical composition, surface roughness, absorption and capillarity, sample aging and immersion speed on wood wetting. The absorption and capillarity properties and the immersion speed are two variables that can be discussed together since

both are correlated. As expected, the advancing contact angle increased with an increase of the immersion speed and vice versa. Fresh wood surfaces showed a greater wetting by water than aged wood surfaces. These authors attributed these results to higher carbon concentration of the aged surface resulting in more hydrophobic properties than fresh wood surfaces. According to them, the high carbon percentages on the wood surfaces could be attributed to the migration of extractives to the surface during drying. Surface roughness is another variable affecting the contact angle measurements because it can alter the contact surface between the liquid and the solid. Gardner *et al.* (1991) found inconsistent data for advancing contact angle due to surface roughness of red oak wood veneers perpendicular to the grain direction. These results show that many factors play an important role during the measurements of contact angle in wood. Therefore, the interpretation of the results obtained with the Wilhelmy plate method must be done with care.

Few authors measured the contact angles of chemically modified wood. Using the goniometer method, Felix and Gatenholm (1991) showed that wood fibers treated with a maleated polypropylene wax became totally hydrophobic. Treated wood fibers showed contact angles of about 140°.

The objectives of the present study were 1) to investigate the effect of fibers treatment with maleated polypropylene wax on the advancing and receding contact angles, and wicking of MDF panels by the Wilhelmy plate method; 2) to determine if an esterification reaction between wood fibers and maleated polypropylene wax occurs by using infrared spectroscopy with attenuated total reflexion; and 3) to verify if there are relationships between these results and water absorption of panels.

5.4 Materials and methods

5.4.1 Fibers production and treatment

Wood chips, sawdust and shavings were supplied by Uniboard Canada Inc., MDF La-Baie, Ville-de-la-Baie, Québec, Canada. The raw material was composed of 90 % softwood fibers (black spruce (*Picea mariana* (Mill.) BPS), balsam fir (*Abies balsamea*

(L.) Mill.), jack pine (*Pinus banksiana* Lamb.) and 10 % white birch (*Betula papyrifera* Marshall) fibers. The chips were refined with a pressurized disc refiner and dryer available at Forintek Canada Corp., Eastern Laboratory, located in Québec City, Québec, Canada. The fiber size distribution obtained is presented in the work performed by Garcia *et al.* (2005a). MDF fibers were treated with a powdered maleated polypropylene wax, commercially named Epolene E-43P, from Eastman Chemical Products Inc., Kingsport, Tennessee, USA. The maleated polypropylene wax was composed of 99 % polypropylene and 1 % maleic anhydride. Its physical and chemical properties are presented in the work performed by Garcia *et al.* (2005a). The maleated polypropylene wax was mixed with MDF fibers in a rotary-drum blender at room temperature before resin blending.

5.4.2 MDF panels preparation

MDF panels measuring 560 x 460 x 11 mm with a target panel density of 800 kg m⁻³ were manufactured using a 600 x 600 mm Becker & van Hüllen™ hot press available at the Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec City, Québec, Canada. MDF panels were bonded with two types of resin: liquid urea-formaldehyde (UF) from Neste Resin Canada Inc., Ste-Thérèse, Québec, Canada, and liquid melamine-urea-formaldehyde (MUF) from Borden Chemicals Canada Inc., Ville de Laval, Québec, Canada, at resin solids contents of 14 and 12 % (based on the oven-dry weight of the fibers), respectively. The MUF resin contained 16 % melamine. Both resins were catalyzed with a 30 % NH₄Cl solution until pH 7.0 and 8.0 for UF and MUF, respectively. The panels bonded with UF resin were pressed at a press platen temperature of 200°C for a total press closing time of 2:00 minutes with a curing time of 3:30 minutes and a press opening time of one minute which resulted in a total press cycle of 6:30 minutes. The panels bonded with MUF resin were manufactured in similar conditions, except for a curing time of 5:30 minutes (because of the longer gel time of MUF resin) resulting in a total press cycle of 8:30 minutes. The panels were conditioned at 20 ± 3°C and 65 ± 1 % RH for approximately one week.

The factorial design used in this project included two factors: resin type (urea-

formaldehyde and melamine-urea-formaldehyde) and maleated polypropylene wax content (0, 3 and 5 %). The six treatment combinations and three replications resulted in a total of 18 panels.

5.4.3 Measurement of MDF panels wettability by the Wilhelmy plate method

Samples of 36 x 11 x 3.5 mm were cut from the MDF panels produced. Contact angle and wicking measurements were realized by the Wilhelmy plate method using a Tensiometer K14 with a KRÜSS Processor. The liquid probe used for the measurements was distilled water at 20°C with a surface tension of 72.80 mN m⁻¹ and a density of 998 kg m⁻³. In our measurements, we used an immersion speed of 4.5 mm minute⁻¹ and an immersion depth of 2 mm. Before contact angle measurements, a balance calibration was realized by using the Wilhelmy platinum metallic plate. The force F was automatically recorded and contact angles were calculated as described by Son and Gardner (2004). The wicking was determined from the final force or the weight of the absorbed liquid during the wetting test. Four samples were cut from each of the three panels produced for each treatment run.

5.4.4 Chemical analysis of MDF panels by infrared spectroscopy

Samples of panels produced from untreated fibers and others produced from fibers treated with maleated polypropylene wax were tested by infrared spectroscopy in order to verify if esterification reaction between fibers and maleated polypropylene wax occurred and could be detected. A Magna-IR 760 spectrometer from Nicolet available at Centre de recherche en sciences et ingénierie des macromolécules (CERSIM), Université Laval was used for this analysis. The attenuated total reflexion (ATR) method with one reflexion was used for MDF samples. Zinc selenide was used as a reference substance. The infrared spectra of MDF panels produced from untreated fibers and those produced from fibers treated with maleated polypropylene wax were recorded with a resolution of 4 cm⁻¹ and 200 scans for each spectrum.

5.5 Results

5.5.1 Effect of fiber treatment with maleated polypropylene wax on the contact angles and wicking of MDF panels

Table 15 presents the contact angles of panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax obtained by the Wilhelmy plate method. Table 16 presents the results of analysis of variance (ANOVA) obtained for the contact angles of the panels.

Advancing contact angle

Figure 30 shows the advancing contact angle of the panels as a function of maleated polypropylene wax content (MPWC) and resin type. Statistical analysis showed no significant effect of the treatment and resin type on the advancing contact angle but a significant interaction was observed between resin type and MPWC at a probability level of 0.05 (Table 16). Indeed, the advancing contact angle of the panels bonded with MUF resin did not show significant difference due to the fibers treatment (Table 15). On the other hand, the panels bonded with UF resin showed a significant increase of the advancing contact angle with the treatment (Table 15). This last result may be due to the fact that MUF resin is more hydrophobic than UF resin. Therefore, the treatment shows a decrease only in the wetting properties of the panels bonded with UF resin. If the advancing contact angle increases, the wetting properties decrease which means that the surface of the MDF panels produced from treated fibers and bonded with UF resin is more hydrophobic than that of MDF panels produced from untreated fibers and bonded with UF resin. These results show that the treatment may improve the dimensional stability of the panels but on the other hand could cause problems for the adhesion and coating of panel surfaces if a hydrophilic surface is required.

Table 15 Contact angles and wicking of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax obtained by the Wilhelmy plate method.

Treatment	Resin type	MPWC (%)	Advancing CA (°)		Receding CA (°)		Wicking _(t) (g)	
			Means	Differences of LSM*	Means	Differences of LSM	Means	Differences of LSM
Control	UF	0	72.7 (3.8)	C	75.8 (3.7)	B	1.12x10 ⁻² (0.0011)	A
	MUF	0	79.6 (6.3)	B	78.2 (4.0)	B	1.21x10 ⁻² (0.0013)	A
Powdered maleated polypropylene wax (Epolene E-43P)	UF	3	80.3 (8.8)	AB	80.0 (4.5)	AB	6.17x10 ⁻³ (0.0025)	B
		5	79.1 (5.7)	AB	82.0 (2.4)	A	3.08x10 ⁻³ (0.0015)	B
	MUF	3	75.2 (7.1)	BC	76.9 (5.5)	AB	2.84x10 ⁻³ (0.0017)	B
		5	77.9 (8.0)	BC	79.2 (4.9)	A	3.88x10 ⁻³ (0.0022)	B

UF: urea-formaldehyde resin. MUF: melamine-urea-formaldehyde. MPWC: maleated polypropylene wax content. Advancing CA: advancing contact angle. Receding CA: receding contact angle. Wicking_(t): wicking and absorption of the liquid at time *t*. LSM: least squares means. Standard deviation is given in brackets. * Means with the same letter are not significantly different.

Table 16 Results of analysis of variance – ANOVA (F values) for the contact angles and wicking of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.

Source of variation	Advancing CA	Receding CA	Wicking _(t)
C x TMPW	1.58 ^{NS}	5.28*	79.97**
Resin type	0.02 ^{NS}	1.31 ^{NS}	0.48 ^{NS}
MPWC	0.87 ^{NS}	4.05*	40.52**
Resin type*MPWC	5.40*	2.94 ^{NS}	2.95 ^{NS}

C x TMPW: contrast between control panels and panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. MPWC: maleated polypropylene wax content. NS: not significant. * significant at 0.05 probability level. ** significant at 0.01 probability level.

Receding contact angle

Statistical analysis by contrast between control panels and panels produced from treated fibers showed a significant difference on the receding contact angle at a probability level of 0.05 (Table 16). Figure 31 shows the receding contact angle of the panels as a function of maleated polypropylene wax content and resin type. Also, MPWC showed a significant effect on receding contact angle at a probability level of 0.05. Receding contact angles of the panels produced from fibers treated with 5 % MPWC were statistically different from those of untreated panels (Table 15).

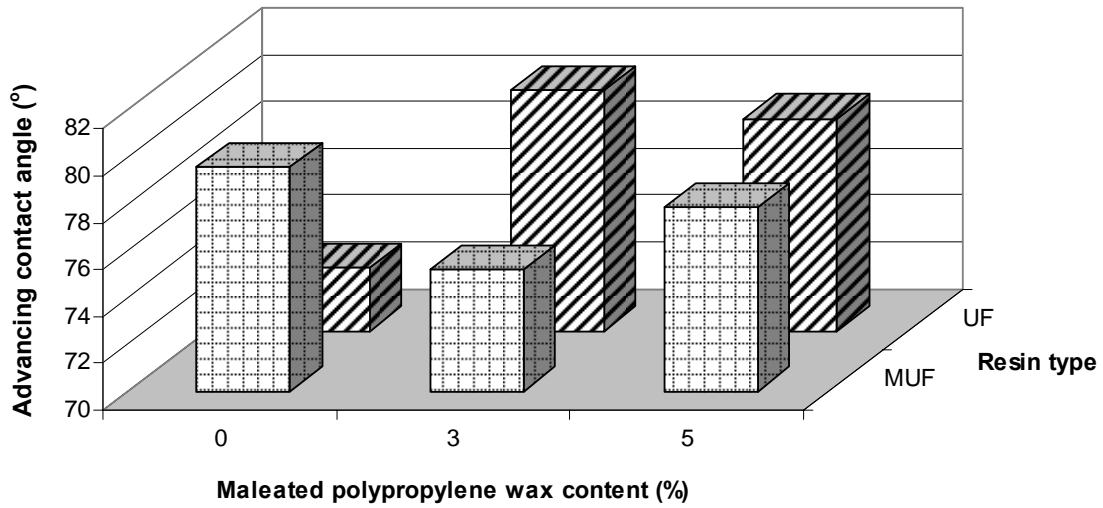


Figure 30 Advancing contact angle of MDF panels as a function of maleated polypropylene wax content and resin type.

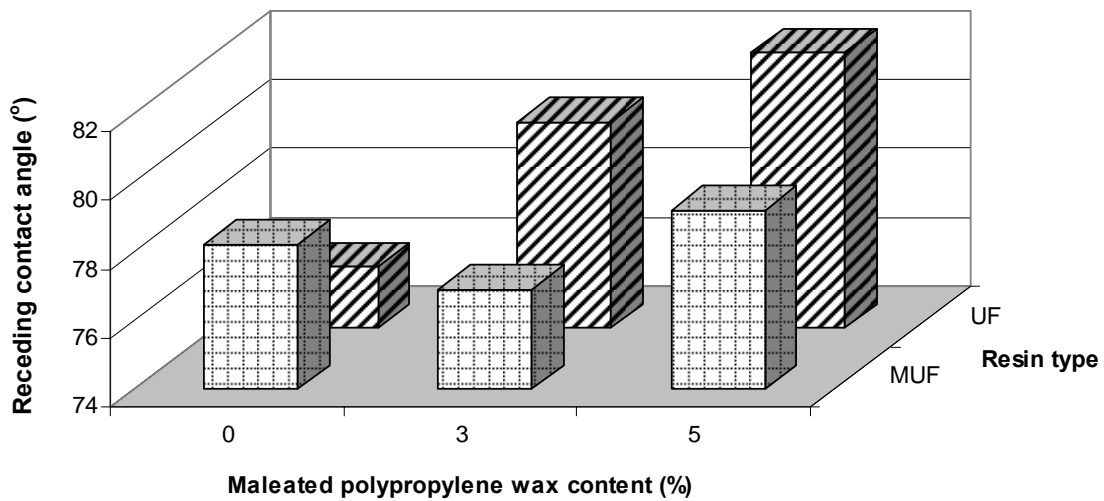


Figure 31 Receding contact angle of MDF panels as a function of maleated polypropylene wax content and resin type.

Our results of contact angles are similar to those found by Felix and Gatenholm (1991) who found an increase of the contact angle of wood fiber treated with maleated polypropylene wax. However, it is important to mention that the conditions and methods used by these authors were different from those considered in this study, therefore the comparison must be made with care.

No relationships were found between contact angles and the results obtained by Garcia *et al.* (2005a) for water absorption of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. The results found by Garcia *et al.* (2005a) showed a significant decrease in water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax, independently of the MPWC (3 or 5 % MPWC) and of the resin type (UF or MUF resin). For water absorption after 24 hours water soaking, a significant interaction was found between resin type and MPWC with a more important decrease on water absorption of panels produced from treated fibres and bonded with MUF resin (Garcia *et al.*, 2005a). The results found in the present study showed interactions between resin type and MPWC for advancing contact angle which increased significantly for panels produced from treated fibers and bonded with UF resin. For receding contact angles, a significant difference was found only for panels produced from fibers treated with 5 % maleated polypropylene wax.

Wicking

Table 15 presents the results obtained for the wicking of the panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax by Wilhelmy plate method. Table 16 presents the results of analysis of variance (ANOVA) obtained for the wicking of the panels. The fiber treatment showed a highly significant effect on the wicking of MDF panels at a probability level of 0.01 (Table 16). The wicking or instantaneous absorption of water is much lower in the presence of maleated polypropylene wax independently of the resin uses. Figure 32 shows the wicking of the panels as a function of MPWC. An average reduction of the wicking of about 59 % for panels bonded with UF resin and of 73 % for panels bonded with MUF resin was observed. The difference between 3 and 5 % of maleated polypropylene wax was not significant (Table 15). Therefore, fiber treatment

with maleated polypropylene wax has an important impact on water absorption by capillarity which may suggest an improvement of the dimensional stability of MDF panels. On the other hand, this could harm the coating of panels when hydrophilic surfaces are required. These results are in agreement with results of water absorption after water soaking as found by Garcia *et al.* (2005a) for MDF panels treated with maleated polypropylene wax which showed an improvement in the dimensional stability, in thickness direction, of MDF panels with an average reduction of about 30 % in water absorption. Figures 33 and 34 show the relationship between wicking and water absorption after 2 and 24 hours water soaking after Garcia *et al.* (2005a), respectively. Figure 33 shows that the wicking increases with an increase of water absorption for panels produced from treated fibers but the wicking is more stable with an increase of water absorption for control panels. Also, the relationship between wicking and water absorption decreases with the water soaking time (Figure 34). These last results show that the wicking test which measures surface characteristics can not be replaced by the standard water absorption test (with longer water immersion time), to determine the dimensional stability of the panels.

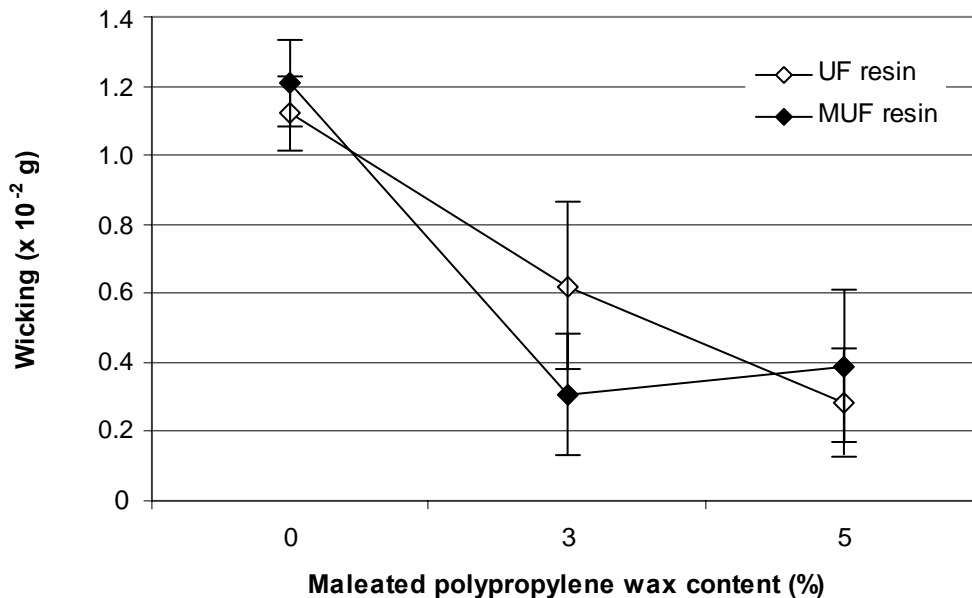


Figure 32 Wicking of MDF panels as a function of maleated polypropylene wax content.

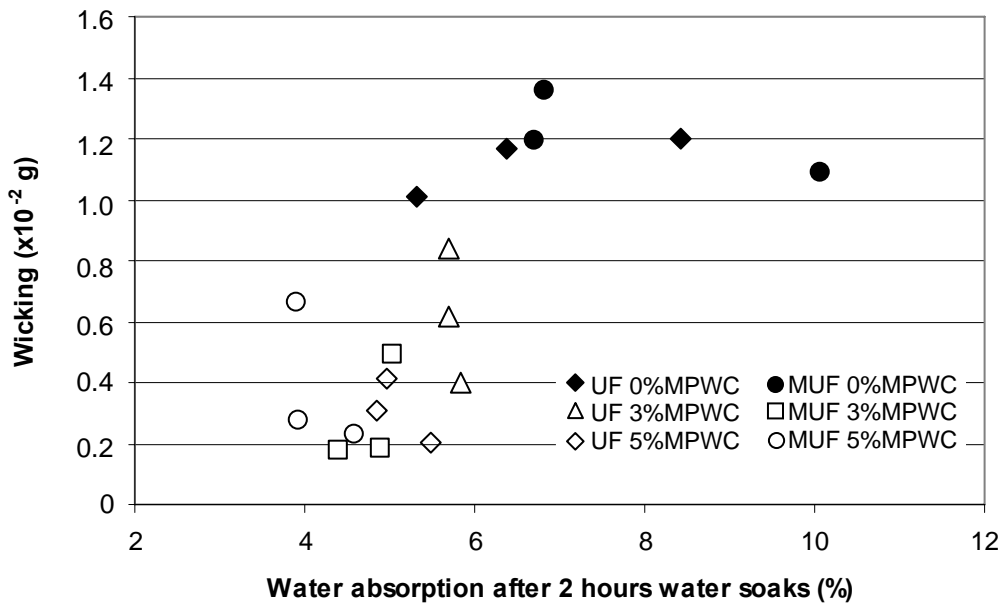


Figure 33 Relationship between wicking and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.

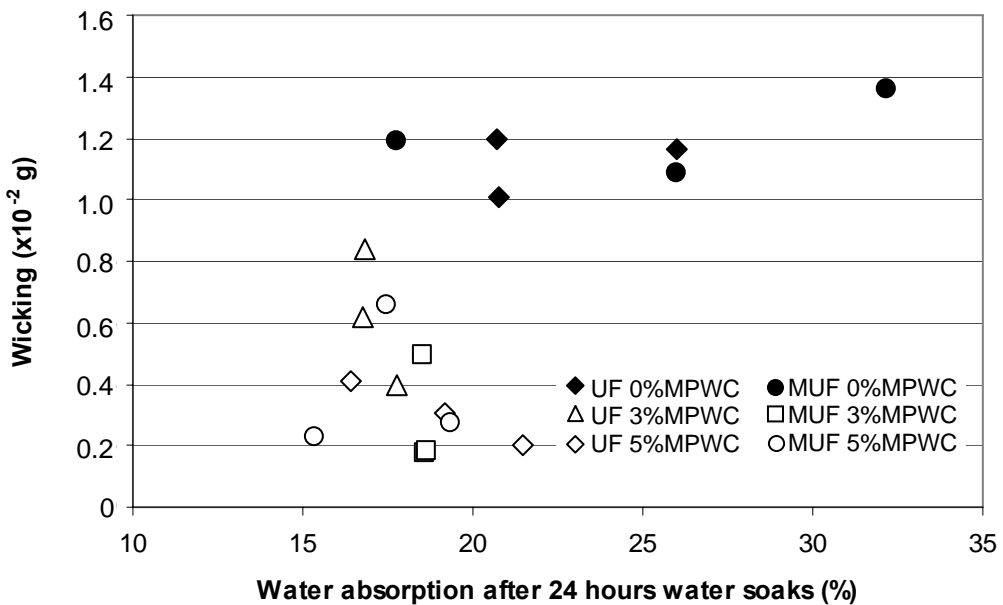


Figure 34 Relationship between wicking and water absorption after 24 hours water soaking of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax.

5.5.2 Chemical analysis of panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax by infrared spectroscopy

The infrared spectra of panels produced from untreated fibers and those produced from fibers treated with maleated polypropylene wax are presented in Figure 35. Figures 35A and 35B show the spectra of panels produced from untreated fibers bonded with MUF and UF resins, respectively. Figures 35D and 35E show the spectra of panels produced from treated fibers bonded with MUF and UF resins, respectively. According to Solomons (1997), the absorption bands situated between 1630 and 1780 are associated with C=O bonds. Therefore, in the case of MDF panels, the absorption bands near 1730 cm^{-1} may be associated with carbonyl (C=O) stretching vibrations of acetyl groups in hemicelluloses, carbonyl group aldehyde in lignin and extractives and/or to carbonyl (C=O) stretching vibrations of carboxyl groups in hemicelluloses, lignin and also of esters in lignin and extractives as described by Kazayawoko *et al.* (1999a) and Khan *et al.* (1993) for wood-plastic composites. An increase on the absorption band at this region can suggest the occurrence of an esterification reaction between fiber and maleated polypropylene wax. Our results show no difference on the C=O stretching of panels produced from untreated fibers from those produced from treated fibers. Absorption bands between 3000 and 3600 cm^{-1} are associated with O-H bonds of hemicelluloses and cellulose (Khan *et al.*, 1993). A decrease of absorption bands in this region would suggest that hydroxyl groups of cell wall polymers of wood were replaced by anhydrides groups of maleated polypropylene wax. Our results showed no evident difference between panels produced from untreated fibers from those produced from treated fibers. The appearance of a vibration at 2950 cm^{-1} was observed on the spectrum of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax (Figures 35D and 35E). Solomons (1997) states that absorption bands between 2853 and 2962 cm^{-1} are associated with C-H stretching. Therefore, the emergence of this vibration at 2950 cm^{-1} (Figures 35D and 35E) may be attributed to long chains of the maleated polypropylene wax as showed on the spectrum of pure maleated polypropylene wax (Figure 35C). These results suggest that the esterification reaction between hydroxyl groups of cell wall polymers of wood fibers and anhydride groups of maleated polypropylene has not occurred or the esterification reaction between them was so weak that it is not visible with infrared

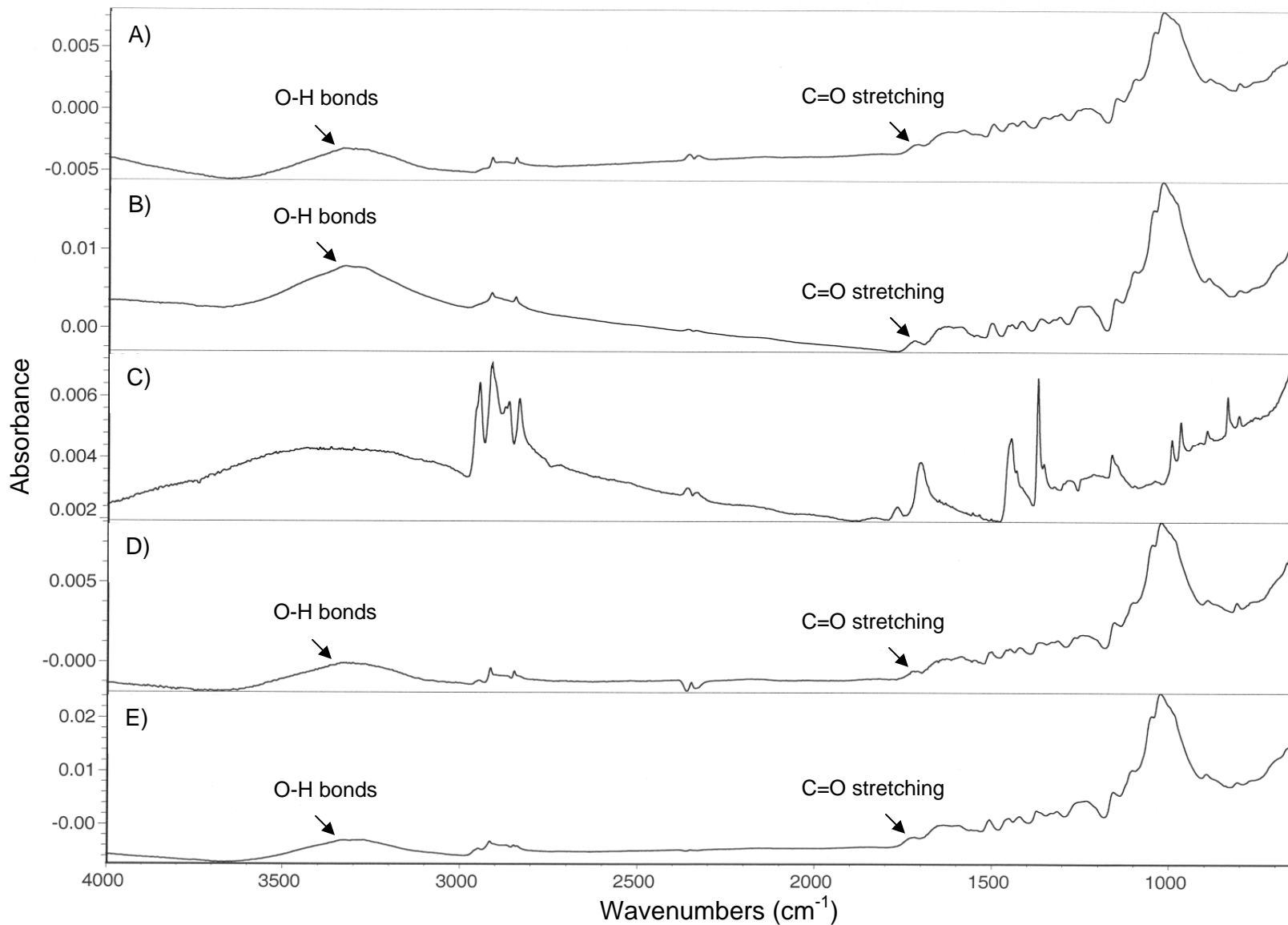


Figure 35 Infrared spectra of MDF panels. A) and B) MDF panels produced from untreated fibers, bonded with MUF and UF resins, respectively. C) Pure maleated polypropylene wax. D) and E) MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax, bonded with MUF and UF resins, respectively.

spectroscopy. Therefore, no correlations could be established between the physical characteristics of MDF panels and its chemical analysis.

5.6 Conclusions

The following conclusions can be made from this study:

1. A significant interaction was observed between resin and maleated polypropylene wax for advancing contact angle at a probability level of 0.05. Indeed, the advancing contact angle of MDF panels bonded with MUF resin did not show significant difference while MDF panels bonded with UF resin showed a significant increase on the advancing contact angle after treatment. This may be explained by the fact that MUF resin is more hydrophobic than UF resin.

2. The fibers treatment with maleated polypropylene wax showed an increase of the receding contact angle of MDF panels. Statistical analysis showed a significant difference between MDF panels produced from untreated fibers and those produced from fibers treated with 5% maleated polypropylene wax content. These differences were significant at probability level of 0.05.

3. The increase of contact angles could be a problem for adhesion and coating of the surfaces of the panels produced from treated fibers when hydrophilic surfaces are required.

4. The fibers treatment showed a highly significant effect on the wicking of MDF panels. A reduction of the wicking of about 59 % for panels bonded with UF resin and of 73 % for panels bonded with MUF resin was observed independently of maleated polypropylene wax content. These reductions were highly significant at a probability level of 0.01. This means that MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax absorb less water by capillarity than those produced from untreated fibers.

5. The wicking test can not be replaced by the standard test such as water absorption to determine the dimensional stability of the panels.

6. Chemical analysis realized by infrared spectroscopy did not detect the presence of esterification reaction between hydroxyl groups of cell wall polymers of wood fibers and anhydride groups of maleated polypropylene wax. It suggests that esterification reaction did not occur or the reaction was weak and not visible by infrared spectroscopy. Therefore, no correlations could be established between physical characteristics of MDF panels and chemical analysis.

CHAPITRE VI : DIMENSIONAL STABILITY OF MDF PANELS PRODUCED FROM HEAT-TREATED FIBERS

6.1 Résumé

Les objectifs de cette étude sont d'améliorer la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) par le traitement des fibres à haute température, et de vérifier l'impact du traitement sur les propriétés mécaniques ainsi que sur le profil de masse volumique des panneaux. Des panneaux MDF ont été produits à partir de fibres non traitées et de fibres traitées à deux températures différentes (150 et 180°C) pendant 15, 30 et 60 minutes. Les résultats ont montré une importante réduction du gonflement en épaisseur et de l'absorption d'eau après immersion dans l'eau pour les panneaux produits à partir des fibres traitées. La dilatation et la contraction linéaire n'ont pas changé avec le traitement. Le gonflement en épaisseur après des cycles répétés d'adsorption et de désorption a augmenté alors que le retrait en épaisseur dans les mêmes conditions n'a pas changé. Le retour élastique des panneaux exposés à des cycles répétés d'adsorption et de désorption n'a pas été amélioré par le traitement. Les analyses statistiques n'ont pas montré de différences significatives pour le module de rupture, le module d'élasticité et la cohésion interne des panneaux suite au traitement à haute température. Aucun effet significatif n'a été trouvé pour le profil de masse volumique des panneaux suite au traitement.

6.2 Abstract

The objectives of this study were to improve the dimensional stability of medium density fiberboard (MDF) by heat treatment and to determine the effects of the treatment on the mechanical properties and vertical density profile of the panels. MDF panels were produced from untreated fibers and fibers treated at two different temperatures (150 and 180°C) for 15, 30 and 60 minutes. Our results show an important reduction of thickness swelling and water absorption after water soaking for panels produced from heat-treated fibers. Linear expansion and contraction were not improved by the treatment. Thickness swelling after repeated cycles of adsorption and desorption increased while thickness shrinkage in the same conditions was not changed by the treatment. The springback of the panels after repeated cycles of adsorption and desorption was not improved by the treatment. Statistical analyses did not show significant differences on the modulus of rupture, modulus of elasticity and internal bond strength of the panels following heat treatment. No significant effect was found for vertical density profile of panels following heat treatment.

6.3 Introduction

Heat treatment has been recognized as a process that improves wood performance on several aspects. Wood that has been “retified” or “torrified” by this process exhibits improved water repellency, reduced shrinkage and swelling, darker colour, persistent odor, higher decay resistance, lowering of extractives content, lower equilibrium moisture content and increased thermal insulating capacity (Kamdern *et al.*, 2002; Viitaniemi and Jämsä, 1994). In fact, when wood is heated, principally in the absence of air, in adequate conditions of time and temperature, there is a loss of some water of constitution and breakdown of other products which explains the improvement in dimensional stability (Alberta Research Council, 1987; Stamm, 1964). Indeed, water between hydroxyl groups on two adjacent cellulose chains is eliminated by heat treatment and ether linkages are formed (Stamm, 1964).

Heat treatment causes a chemical degradation by oxidation or hydrolysis of hemicelluloses, cellulose and lignin. The presence of air or an oxidant during the

treatment can accelerate the degradation of wood components. Retification of solid wood involves exposure to temperatures between 180 and 280°C for time periods that vary between 15 minutes and 24 hours depending on the process, wood species, sample size, wood moisture content and desirable physical and mechanical properties. Rowell *et al.* (2002) attributed the dimensional stability improvement of heat-treated wood to the following chemical changes: 1) partial degradation of the hemicelluloses to simple sugars; 2) degradation of the hemicelluloses and part of the cellulose to furans, which polymerize under heating to form water-insoluble polymers; 3) thermal softening of the cell wall matrix, principally the lignin fraction; 4) hemicellulose degradation to produce volatile breakdown products; 5) crosslinking between carbohydrate polymers or between lignin and carbohydrate polymers; and 6) increase in cellulose crystallinity. Also, the better dimensional stability can be attributed to migration of extractives to wood surfaces.

Chemical analysis of heat-treated wood and wood-based composites has been realized to quantify the eventual chemical modifications occurring with the thermal treatment. Hsu *et al.* (1989) observed the chemical composition of heat-treated waferboards at 240°C and of untreated waferboards. The Klason lignin and carbohydrate contents (cellulose and hemicelluloses) of heat-treated waferboards were not different from those of untreated waferboards. Therefore, these authors state that the principal effect of heat treatment can not be attributed to chemical modifications but to physical changes. A more detailed work realized by Bourgois *et al.* (1989) showed a substantial increase of the Klason lignin percentage of pine wood with an increase of heat treatment temperature from 210°C to 270°C. These authors also observed an increase of the decomposition of pentosans with an increase in temperature. Results of chemical analysis obtained by Rowell (1988) show a reduction of hemicelluloses content of pine solid wood heated in the absence of air at 280 to 350°C for 10 to 20 minutes. Scanning electron micrographs showed smooth spots on the surface of the cell wall, probably caused by lignin. Also, scanning electron micrographs showed a significant deterioration of the cell wall. This work confirms the degradation of the wood components during heat treatment. Kollmann and Fengel (1965) mention that the improved dimensional stability of retified wood is caused by a degradation of the hemicelluloses, the most hygroscopic polymeric component of wood as well as by a formation of water insoluble polymers. This is in

agreement with Rowell *et al.* (2002). Kamdem *et al.* (2002) studied heat-treated wood of maritime pine, spruce, beech and poplar species. They noted that the lignin content of retified wood was higher than that of untreated wood. This can be attributed to the loss of hemicelluloses or fragile pentoses and hexoses during heat treatment. The increase in lignin content does not imply the formation of lignin during the process but the reduction of other wood components. The increase in lignin content was higher for beech than for softwood. According to these authors, the explanation for this phenomenon is speculative, although it is known that hardwood pentoses are more unstable than softwood hexoses.

In the case of wood-based composites, heat treatment has been applied both to wood particles before panel manufacturing and to the final product after panel manufacturing. For example, Rowell *et al.* (1995) treated aspen fibers to 200°C at a pressure of 16 kPa for 4 minutes. They observed a darkening color of the fibers without concurrent physical damage to the fibers. Also, their results showed an important reduction in thickness swelling of low density fiberboards (LDF) produced from the heat-treated fibers. The authors attributed these results in part to the oxidation of wood surfaces and bulk which become more hydrophobic. Tomek (1966) subjected oak particles to heat treatment for short time intervals (1 to 8 minutes) and at several temperatures (230 to 300°C). He obtained optimum results with particleboards produced from particles treated at 260°C for 4 minutes. Particleboards produced from treated particles showed a reduction of 33 % in water absorption and 45 to 50 % in thickness swelling after 24 hours water soaking.

Hsu *et al.* (1989) treated waferboards of various thicknesses at 240°C for different time periods. Following hot pressing, waferboards were loaded into a heated press and the press was closed to carry on the post-hot pressing heat treatment of the panels. They observed an important reduction in the thickness swelling of heat-treated waferboards even for short treatment periods. Thickness swelling after 24 hours water soaking was reduced by about 62 to 66 % for waferboards with thicknesses of 7.9, 11.1 and 19.1 mm and respective heat treatment times of 2.67, 4.16 and 10.50 minutes. Water absorption after 24 hours water soaking of the heat-treated waferboards was decreased by 49, 40 and

52 % for waferboards 7.9, 11.1 and 19.1 mm thick, respectively.

Heat treatment can have an important impact on the mechanical properties of wood-based composites. Hsu *et al.* (1989) report that heat-treated waferboards at 240°C had a similar or slightly increased modulus of elasticity and internal bond strength, compared to untreated panels. However, these authors observed a slight decrease of the modulus of rupture under the same conditions. Geibler (1983) found a reduction in the mechanical properties of wood-based composites after heat treatment but also obtained a reduction in formaldehyde emissions. Lehmann (1964) found a reduction of 50 % in the modulus of rupture, of 20 % in the modulus of elasticity and of 50 % in the internal bond strength for particleboards derived from Douglas-fir. On the other hand, Tomek (1966) produced particleboards from heat-treated fibers and his results showed an increase of 20 % in the modulus of rupture which is at the opposite as reported by other authors. These different results can be attributed to different heat treatment conditions and, to different densities and conditions of panels manufacturing.

The objectives of the present study were 1) to improve the dimensional stability of MDF panels by heat treatment of fibers and 2) to determine the effects of the heat treatment on the mechanical properties and vertical density profile of the MDF panels.

6.4 Materials and Methods

6.4.1 Fiber production and heat treatment

Wood chips, sawdust and shavings were supplied by Uniboard Canada Inc. (MDF La-Baie, Ville-de-la-Baie, Québec, Canada). The raw material was composed of 90 % softwood fibers obtained from black spruce (*Picea mariana* (Mill.) BPS), balsam fir (*Abies balsamea* (L.) Mill.) and jack pine (*Pinus banksiana* Lamb.); the remaining 10 % of the fibers was obtained from white birch (*Betula papyrifera* Marshall). The chips were refined with a pressurized disc refiner and dryer available at Forintek Canada Corp., Eastern Laboratory, located in Québec City, Québec, Canada. The fiber size distribution obtained is presented in the work performed by Garcia *et al.* (2005a). Fibers were treated at a variety of high temperature settings under continuous vacuum (98 kPa) for different

time periods specified in Table 17. Heat treatment was performed in a 50 x 45 cm ISOTEMP® vacuum oven, model 285A from Fisher Scientific. The initial moisture content of the fibers was between 5 and 6 %. The temperature considered in this study represents the temperature of the fibers which was measured by a thermocouple placed within the fiber container.

6.4.2 MDF panels preparation

The MDF panels were manufactured using a 600 x 600 mm Becker & van Hüllen™ hot press available at the Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec City, Québec, Canada. Panel dimensions were 350 x 250 x 11 mm, with a target panel density of 770 kg m⁻³. The initial fiber moisture content was 5 %. Water was added to the fibers to reach 14 % mat moisture content. The panels were bonded with liquid urea-formaldehyde (UF) from Dynea Canada Ltd., Ste-Thérèse, Québec, Canada with a solid resin content of 14 % (based on the oven-dry weight of the fibers). The UF resin was catalyzed with a 30 % NH₄Cl solution, which was added until a pH of 7.0 was reached. Panels were pressed at a press platen temperature of 200°C for a press closing time of 1:45 minutes, a curing time of 3:00 minutes and a press opening time of one minute resulting in a total press cycle of 5:45 minutes. The panels were conditioned at 20 ± 3°C and 65 ± 1 % relative humidity for approximately one week before the physical and mechanical properties tests.

The three factors chosen in the experimental design were treatment type (control and heat treatment), fibers temperature (150 and 180°C) and heat treatment time (15, 30 and 60 minutes). The six treatment combinations of temperature and time, together with the control were replicated four times, which resulted in a total of 28 panels. Two replicates were used to assess physical properties measurements while the other two replicates were used for mechanical properties and vertical density profile measurements. The samples were taken at the same place in the panel following a template. The experimental design used is presented in Table 17.

Table 17 Experimental design to MDF panels produced from heat-treated fibers.

Treatment type	Fibers temperature (°C)	Heat treatment time (minutes)	Treatment
Control	20 (room temperature)	0	Control
Heat treatment	150	15	150°C 15 min
		30	150°C 30 min
		60	150°C 60 min
	180	15	180°C 15 min
		30	180°C 30 min
		60	180°C 60 min

6.4.3 Determination of physical and mechanical properties

Physical (thickness swelling, water absorption and linear expansion) and mechanical properties (modulus of rupture, modulus of elasticity and internal bond strength) of MDF panels were tested according to the American National Standards Institute (ANSI) standard for Medium Density Fiberboard (MDF) for Interior Applications (ANSI A208.2-2002) and American Society for Testing and Materials standard ASTM D1037-96a.

The mechanical properties measurements included static bending (modulus of rupture - MOR and modulus of elasticity - MOE) and internal bond strength (IB) tests. MOR and MOE values were obtained from an average of two 314 x 75 mm samples and IB from an average of four 50 x 50 mm samples for each panel. The mechanical tests were performed according to the ANSI A208.2-2002 standard.

Thickness swelling (TS), water absorption (WA) and linear expansion (LE) were determined according to the ANSI A208.2-2002 and ASTM D1037-96a standards. TS and WA after water soaking were obtained from an average of two 150 x 150 mm samples for each panel.

In addition to standard physical tests (TS, WA and LE), linear expansion/contraction (LE/LC), thickness swelling/shrinkage (TSw/TSh) and springback (Spb) were measured

following three cycles of water vapour adsorption/desorption between 50 and 80 % RH. The relative humidity conditions were obtained using a climate chamber, model SH27 from Envirotronics®. Linear expansion/contraction, thickness swelling/shrinkage, and springback values after RH cycles were obtained from an average of two 150 x 75 mm samples for each panel. Linear contraction (LC), thickness shrinkage (TSh) and springback (Spb) were calculated as follows:

$$LC = \frac{L_{80initial} - L_{50final}}{L_{80initial}} \times 100 \quad (6.1)$$

where LC = linear contraction between 80 and 50 % RH (%); $L_{80initial}$ = sample length at equilibrium of 80 % RH after the first cycle (mm); $L_{50final}$ = final sample length after re-conditioning to 50 % RH (mm).

$$TSh = \frac{T_{80initial} - T_{50final}}{T_{80initial}} \times 100 \quad (6.2)$$

where TSh = thickness shrinkage between 80 and 50 % RH (%); $T_{80initial}$ = sum of three thickness measurements taken at 25, 50 and 75 % of sample length at equilibrium of 80 % RH after the first cycle (mm); $T_{50final}$ = sum of three thickness measurements taken at 25, 50 and 75 % of sample length after re-conditioning to 50 % RH (mm).

$$Spb_{(x)} = \frac{T_{80(x)} - T_{50(x)}}{T_{50initial}} \times 100 \quad (6.3)$$

where $Spb_{(x)}$ = springback after the RH cycle x (%); $T_{80(x)}$ = sum of three thickness measurements taken at 25, 50 and 75 % of sample length at the equilibrium of 80 % RH after cycle x (mm); $T_{50(x)}$ = sum of three thickness measurements taken at 25, 50 and 75 % of sample length at the equilibrium of 50 % RH after the cycle x (mm); $T_{50initial}$ = sum of three thickness measurements taken at 25, 50 and 75 % of sample length after conditioning to 50 % RH before exposure to 80 % RH (mm).

6.4.4 Evaluation of the vertical density profile

Vertical density profiles were determined from IB samples with a QMS X-ray density profiler, Model QDP-01X. The surface density was obtained from the maximum density point and the core density was obtained from the minimum density point of each respective zone of the vertical density profile. Zone 1 gives the top surface density profile (D_{surface1}) while zone 2 and 3 give the core density profile (D_{core}) and the bottom surface density profile (D_{surface2}), respectively.

6.5 Results

6.5.1 Effect of heat treatment on the physical properties

Thickness swelling after water soaking

Table 18 presents the results obtained for thickness swelling and water absorption after water soaking of the panels produced from heat-treated fibers. Table 19 presents the results of the analysis of variance (ANOVA) for the panels physical properties. Figure 36 shows the thickness swelling (TS) of the panels after 2 and 24 hours water soaking as a function of treatment type. The heat treatment of fibers showed a highly significant impact on TS after 2 hours water soaking at a probability level of 0.01 (Table 19). Heat treatment of fibers at 150°C for 15 and 30 minutes resulted in a reduction of 60 % of TS after 2 hours water soaking while the treatment at 150°C for 60 minutes and those at 180°C resulted in reductions of 76 and 82 % of TS after 2 hours water soaking, respectively. The TS after 24 hours water soaking also showed an important reduction after heat treatment (Table 18). These reductions were highly significant at a probability level of 0.01 (Table 19). Heat treatments at 150°C and at 180°C for 15 minutes resulted in a reduction of 27 % in TS after 24 hours water soaking. The heat treatment of fibers at 180°C for 30 and 60 minutes resulted in a reduction of 46 % in TS after 24 hours water soaking. Our results for TS after 24 hours soaking showed reductions similar to those found by Tomek (1966) for particleboards produced from heat-treated particles. All panels exceeded the maximum thickness swelling values (1.5 mm) required by the ANSI A208.2-2002 standard for panel thickness smaller than 15 mm. This can be explained by the important edge effect due to the small size of the panels produced in this study.

Table 18 Results obtained for thickness swelling and water absorption after water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.

Treatment	TS (%)				WA (%)			
	2 h		24 h		2 h		24 h	
	Means	Differences of LSM*	Means	Differences of LSM	Means	Differences of LSM	Means	Differences of LSM
Control	34.2 (1.5)	A	38.7 (0.9)	A	118.9 (0.6)	A	131.7 (1.0)	A
150°C 15 min	14.2 (0.3)	B	28.5 (1.3)	B	59.3 (3.9)	B	97.0 (0.1)	AB
150°C 30 min	13.1 (0.0)	B	28.8 (0.4)	B	57.9 (0.2)	B	105.6 (3.4)	AB
150°C 60 min	8.1 (0.9)	C	29.4 (6.8)	B	23.0 (7.3)	C	101.9 (27.8)	AB
180°C 15 min	6.6 (0.5)	CD	25.7 (2.9)	B	15.4 (1.1)	CD	89.9 (31.4)	B
180°C 30 min	5.7 (0.3)	D	24.2 (1.1)	BC	16.9 (3.2)	CD	102.8 (2.8)	AB
180°C 60 min	6.3 (0.7)	CD	17.6 (1.2)	C	12.4 (0.7)	D	44.5 (0.2)	C

TS: thickness swelling after 2 and 24 hours water soaking. WA: water absorption after 2 and 24 hours water soaking. LSM: least squares means. Standard deviation is given in brackets. * Means with the same letter are not significantly different.

Table 19 Results of the analysis of variance - ANOVA (F values) for the physical properties of the MDF panels produced from heat-treated fibers.

Source of variation	TS		WA		LE/LC		TSw/TSh		Spb
	2h	24h	2h	24h	LE	LC	TSw	TSh	
Treatment	368.13**	9.62**	263.35**	5.42*	2.82 ^{NS}	2.01 ^{NS}	9.44**	1.27 ^{NS}	2.95 ^{NS}
Cycle	-	-	-	-	15.63**	4.09*	3.16 ^{NS}	21.34**	7.96**
Treatment*Cycle	-	-	-	-	1.32 ^{NS}	1.22 ^{NS}	3.42 ^{NS}	10.26**	2.31 ^{NS}

TS: thickness swelling after 2 and 24 hours water soaking. WA: water absorption after 2 and 24 hours water soaking. LE/LC: linear expansion/ contraction after the three cycles of adsorption and desorption between 50 and 80 % RH. TSw/TSh: thickness swelling/ shrinkage after the three cycles of adsorption and desorption between 50 and 80 % RH. Spb: springback after RH cycling. NS: not significant. * significant at 0.05 probability level. ** significant at 0.01 probability level.

Water absorption after water soaking

Figure 37 shows the water absorption (WA) of the panels after 2 and 24 hours water soaking as a function of treatment type. The fiber heat treatment showed a highly significant effect on the WA after 2 hours water soaking of the panels (Table 19). The heat treatment of fibers at 150°C for 15 and 30 minutes showed a reduction on the WA after 2 hours water soaking of 51 % while the treatment at 150°C for 60 minutes resulted

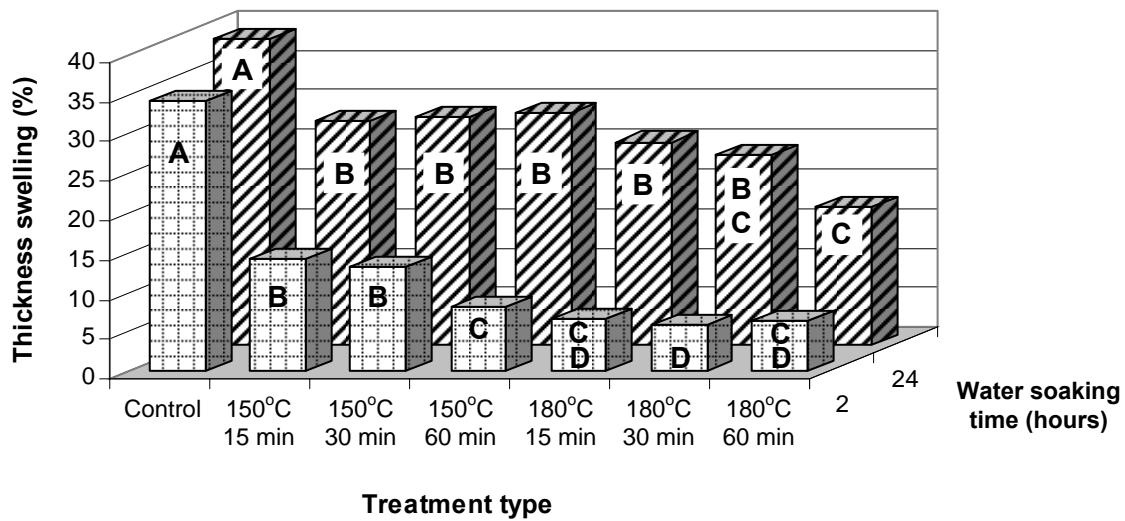


Figure 36 Thickness swelling of MDF panels after 2 and 24 hours water soaking as a function of treatment type.

in a reduction of 81 % (Table 18). For the three time treatment durations, heat treatment at 180°C resulted in a reduction of 87 % in TS after 2 hours water soaking. These reductions were significant at a probability level of 0.01 (Table 19). Significant reductions also were found for WA after 24 hours water soaking at a probability level of 0.05 (Table 19). The panels produced from heat-treated fibers at 150°C for all time periods and at 180°C for 30 minutes were not statistically different from the untreated panels (Table 18). However, the treatments at 180°C for 15 and 60 minutes resulted in reductions of 32 % and 66 % in WA after 24 hours water soaking, respectively. Our results showed greater reductions in water absorption of MDF panels produced from heat-treated fibers than those found by Tomek (1966) with particleboards treated at more severe temperatures (230 to 300°C) and for shorter times (1 to 8 minutes). These important reductions on water absorption of MDF panels show that the fibers become less hygroscopic following the heat treatment, principally for the treatment at 180°C for 60 minutes. Therefore panels produced from heat-treated fibers have a reduced thickness swelling when exposed to wet environments.

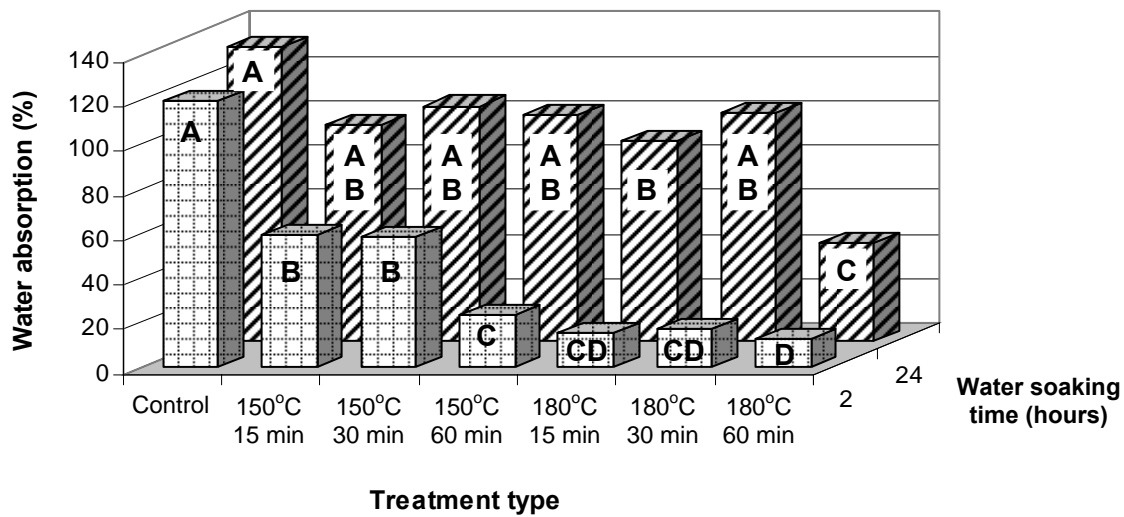


Figure 37 Water absorption of MDF panels after 2 and 24 hours water soaking as a function of heat treatment type.

Linear expansion/contraction after repeated cycles of adsorption/ desorption

The repeated measures statistical analysis methodology (SAS OnlineDoc®, 1999) was used for linear expansion (LE), linear contraction (LC), thickness swelling (TSw), thickness shrinkage (TSh) and springback (Spb) between 80 and 50 % RH to verify possible differences between the three cycles of adsorption and desorption. Table 20 presents the results obtained for the physical properties after repeated cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH. Figure 38 shows the LE/LC for the three cycles of adsorption and desorption between 80 and 50% RH. Statistical analysis did not show significant difference between panels produced from untreated and heat-treated fibers for LE and LC (Table 19). However, a significant difference was observed between the cycles of adsorption and desorption. These differences were significant at probability levels of 0.01 and 0.05 for LE and LC, respectively (Table 19). Table 21 shows the statistical differences found between the three RH cycles. The LE of the third cycle was different from the first and second cycles while the first and the second cycles

Table 20 Results obtained for the physical properties after repeated cycles of adsorption and desorption of the MDF panels produced from heat-treated fibers.

Treatment	LE/LC (%)						TSw/TSh (%)						Spb (%)		
	LE ₁	LC ₁	LE ₂	LC ₂	LE ₃	LC ₃	TSw ₁	TSh ₁	TSw ₂	TSh ₂	TSw ₃	TSh ₃	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
Control	0.215 A (0.011)	0.166 A (0.030)	0.204 A (0.029)	0.161 A (0.026)	0.200 A (0.026)	0.149 A (0.009)	4.13 C (0.33)	1.43 A (0.22)	3.80 C (0.10)	1.61 A (0.29)	3.75 C (0.19)	1.81 A (0.39)	1.49 A (0.23)	1.35 A (0.26)	1.50 A (0.25)
150°C 15 min	0.220 A (0.013)	0.155 A (0.011)	0.218 A (0.018)	0.153 A (0.006)	0.210 A (0.011)	0.151 A (0.005)	4.09 C (0.18)	1.48 A (0.18)	4.15 C (0.11)	1.37 AB (0.14)	4.05 C (0.16)	1.41 AB (0.21)	1.54 A (0.19)	1.48 A (0.09)	1.43 A (0.24)
150°C 30 min	0.229 A (0.015)	0.149 A (0.008)	0.233 A (0.014)	0.146 A (0.005)	0.230 A (0.014)	0.140 A (0.004)	4.22 BC (0.14)	1.51 A (0.11)	4.22 BC (0.18)	1.33 AB (0.16)	4.34 BC (0.14)	1.42 AB (0.24)	1.57 A (0.11)	1.39 A (0.12)	1.61 A (0.14)
150°C 60 min	0.249 A (0.022)	0.154 A (0.008)	0.251 A (0.020)	0.151 A (0.010)	0.244 A (0.016)	0.154 A (0.013)	4.79 AB (0.10)	1.57 A (0.11)	4.93 AB (0.24)	1.33 AB (0.11)	4.94 AB (0.24)	1.30 B (0.18)	1.65 A (0.12)	1.53 A (0.13)	1.51 A (0.09)
180°C 15 min	0.248 A (0.021)	0.170 A (0.000)	0.245 A (0.017)	0.169 A (0.003)	0.230 A (0.018)	0.171 A (0.006)	5.34 A (0.43)	1.49 A (0.05)	5.58 A (0.39)	1.28 AB (0.06)	5.60 A (0.34)	1.19 B (0.07)	1.57 A (0.06)	1.59 A (0.07)	1.51 A (0.13)
180°C 30 min	0.241 A (0.013)	0.163 A (0.010)	0.234 A (0.009)	0.160 A (0.008)	0.229 A (0.017)	0.159 A (0.013)	4.43 BC (0.04)	1.38 A (0.02)	4.61 BC (0.11)	1.38 AB (0.02)	4.58 BC (0.07)	1.10 B (0.11)	1.44 A (0.03)	1.41 A (0.10)	1.30 A (0.08)
180°C 60 min	0.253 A (0.016)	0.166 A (0.011)	0.256 A (0.011)	0.159 A (0.003)	0.241 A (0.015)	0.164 A (0.008)	5.10 A (0.40)	1.53 A (0.03)	5.30 A (0.40)	1.25 B (0.07)	5.25 A (0.55)	1.14 B (0.07)	1.61 A (0.03)	1.52 A (0.08)	1.35 A (0.12)

LE/LC: linear expansion/ contraction for the three cycles of adsorption/ desorption between 50 and 80 % RH. LE₁, LE₂ and LE₃: linear expansion after the first, second and third cycle, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. LC₁, LC₂ and LC₃: linear contraction after the first, second and third cycle, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. TSw/TSh: thickness swelling/ shrinkage for the three cycles of adsorption/ desorption between 50 and 80 % RH. TSw₁, TSw₂ and TSw₃: thickness swelling after the first, second and third cycle, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. TSh₁, TSh₂ and TSh₃: thickness shrinkage after the first, second and third cycle, respectively, with reference to the dimension at the first cycle. Spb: springback for the three cycles of adsorption/desorption between 50 and 80 % RH. Standard deviation is given in brackets. Means with the same letter are not significantly different.

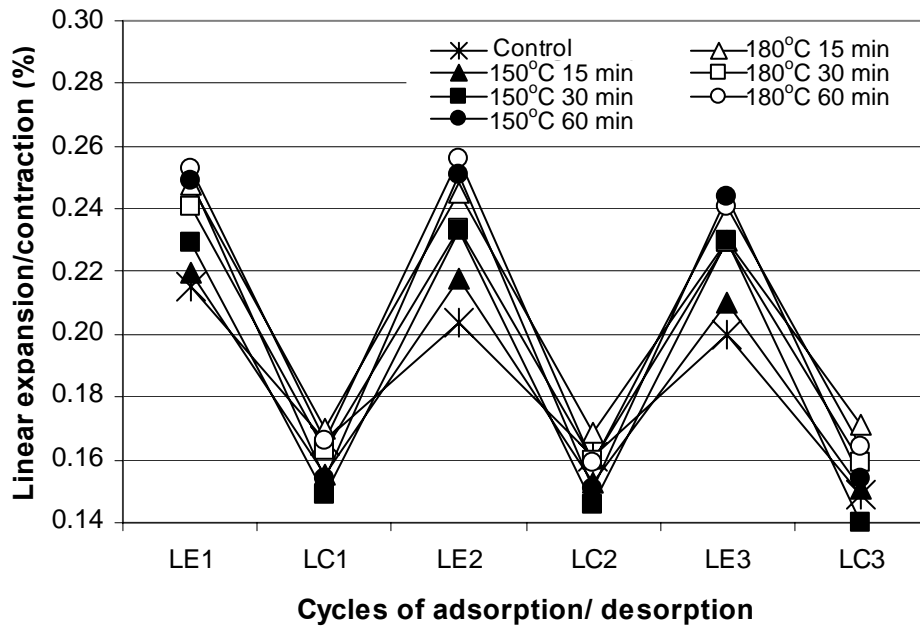


Figure 38 Linear expansion/contraction for the three cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH for MDF panels produced from heat-treated fibers.

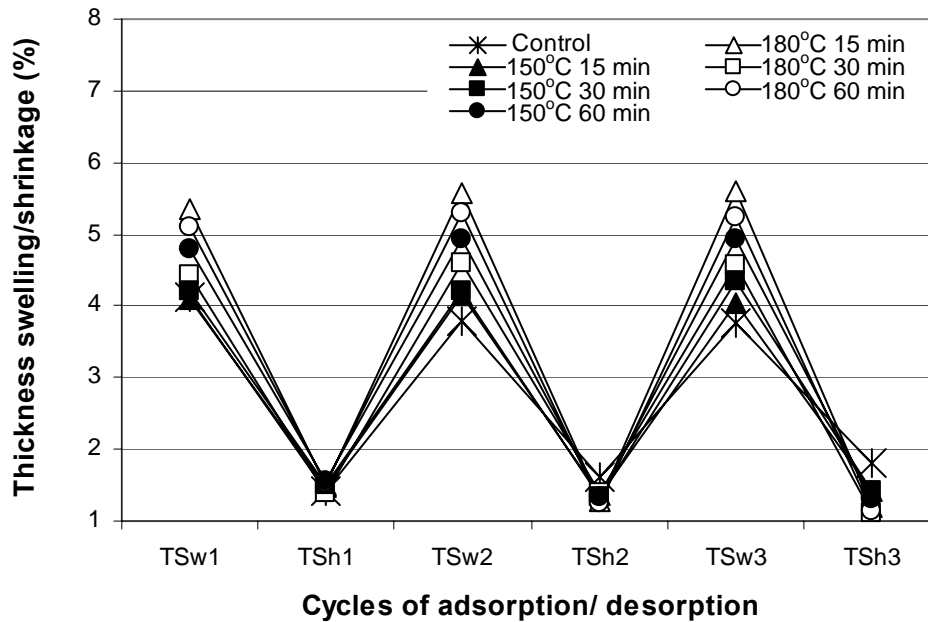


Figure 39 Thickness swelling/shrinkage for the three cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH for MDF panels produced from heat-treated fibers.

were not different between themselves (Table 21). In fact, in some cases, LE was lower at the third cycle (Figure 38). The LC of the first cycle was not different from the second cycle but it was different from the third cycle while the second and third cycles were not different between themselves (Table 21). In fact, in some cases, LC was lower at the third cycle which means that the panels underwent a deformation and they did not return to their initial dimension (Figure 38). No interactions were observed between cycle and treatment for LE or LC (Table 19). All panels respected the maximum linear expansion values required by the ANSI A208.2-2002 standard for panel thickness smaller than 15 mm. No data were found in the literature about linear expansion and contraction of wood-based composites produced from heat-treated fibers.

Table 21 Statistical analysis (F values) between the three RH cycles for linear expansion/contraction, thickness swelling/shrinkage and springback of MDF panels produced from heat-treated fibers.

Source of variation	LE	LC	TSw	TSh	Spb
Cycle 1 x cycle 2	1.04 ^{NS}	1.90 ^{NS}	-1.88 ^{NS}	6.39**	3.32**
Cycle 1 x cycle 3	5.28**	2.80*	-1.14 ^{NS}	4.59**	3.58**
Cycle 2 x cycle 3	4.24**	0.90 ^{NS}	0.56 ^{NS}	1.35 ^{NS}	0.26 ^{NS}

LE/LC: linear expansion/ contraction after the three cycles of adsorption and desorption between 50 and 80 % RH. TSw/TSh: thickness swelling/ shrinkage after the three cycles of adsorption and desorption between 50 and 80 % RH. Spb: springback after RH cycling. NS: not significant. * significant at 0.05 probability level. ** significant at 0.01 probability level.

Thickness swelling/shrinkage after repeated cycles of adsorption/ desorption

Statistical analysis showed a highly significant effect of the heat treatment on TSw after repeated cycles of adsorption and desorption between 50 and 80 % RH (Table 19). Figure 39 shows thickness swelling (TSw) and thickness shrinkage (TSh) for the three cycles of adsorption and desorption performed between 80 and 50 % RH. In fact, panels produced from heat-treated fibers at 150°C for 60 minutes and those at 180°C for 15 and 60 minutes showed a higher TSw than panels produced from untreated fibers (Table 20). These differences were significant at a probability level of 0.01 (Table 19). For the other treatment conditions, the panels produced from heat-treated fibers showed similar TSw than those produced from untreated fibers (Table 20). No significant differences were found between the three RH cycles (Table 21) and no interactions were observed between cycle and treatment (Table 19).

For TSh after repeated cycles of desorption and adsorption between 50 and 80 % RH, statistical analysis showed a highly significant effect of cycle and an interaction between cycle and treatment at a probability level of 0.01 (Table 19). The TSh of the first cycle was different from the second and third cycles while the second and third cycles were not different between themselves (Table 21). At the first cycle, no significant differences in TSh were found between panels produced from untreated fibers and those produced from treated fibers (Table 20). At the second cycle, a significant difference was observed between panels produced from untreated fibers and panels produced from fibers treated at 180°C for 60 minutes (Table 20). At the third cycle, significant differences were observed between panels produced from untreated fibers and those produced from fibers treated at 150°C for 60 minutes and all combinations of the 180°C group (Table 20). This means that untreated panels contracted more than treated panels with repeated cycles of desorption. These results suggest that MDF panels produced from heat-treated fibers can increase the TSw and decrease the TSh with repeated cycles of adsorption and desorption when fibers are heat-treated at more severe conditions of temperature. However, the results show that heat treatment did not have a significant effect on springback (Spb) (Table 19). Figure 40 shows the Spb of the panels after the three cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH as a function of treatment type. A highly significant difference was found for cycle (Table 19). The Spb of the panels after the first cycle was different from the second and third cycles at a probability level of 0.01 while the second and the third cycles were not different (Table 21). In fact, in some cases, the Spb of the panels was higher at the first cycle (Figure 40).

The results for TS after water soaking (Table 18) and TSw after exposure at repeated cycles of adsorption and desorption between 50 and 80 % RH (Table 20) showed opposite effects of the heat treatment on the dimensional stability of MDF panels. The heat treatment of fibers improved the TS of the panels after water soaking but it did not improve the TSw of the panels after exposure at RH repeated cycles. This can be explained by the short time of exposure of panels for water soaking versus the long time of exposure of panels after repeated cycles of RH. This means that the heat treatment can improve the thickness swelling of MDF panels when they have faster water absorption for short time but not when they have slower humidity adsorption for long time.

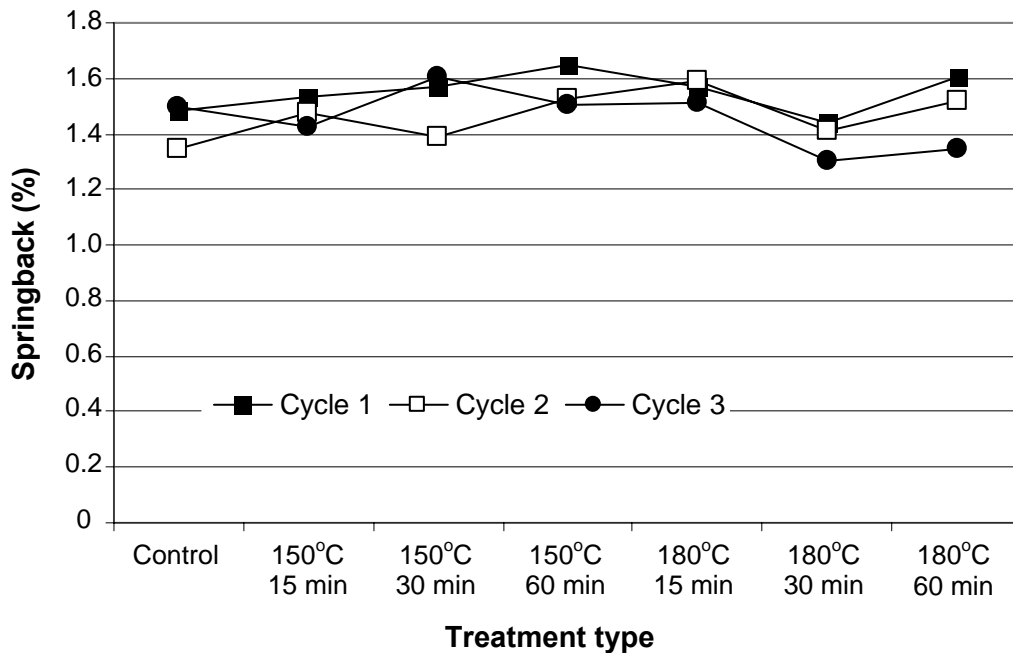


Figure 40 Springback of MDF panels for the three cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH as a function of treatment type.

6.5.2 Effect of heat treatment on panel mechanical properties

Modulus of rupture and modulus of elasticity

Table 22 presents the results obtained for the mechanical properties of the panels produced from heat-treated fibers. Table 23 presents the results of the analysis of variance (ANOVA) for the mechanical properties of the panels. Figures 41 and 42 show the modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE) as a function of treatment type, respectively. Statistical analysis showed no significant effect of heat treatment on the static bending properties (Table 23). However, the heat treatment of fibers seems to decrease the MOR as shown in Figure 41. The decreased MOR can be explained by wood degradation following the heat treatment, which imparted a darkened colour and weight loss to the fibers. On the other hand, MOE seems to increase following the heat treatment (Figure 42). Although statistical analysis did not show significant differences on static bending properties following heat treatment, our results agree with those found by Hsu *et al.* (1989), who observed slight increases in the modulus of elasticity and slight decreases in the modulus of rupture for waferboards heat-treated at

Table 22 Results obtained for the density and moisture content of MDF panel samples for static bending tests, mechanical properties and vertical density profiles of the MDF panels produced from heat-treated fibers.

Treatment	D _{bending} (kg m ⁻³)	MC _{bending} (%)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	IB (kPa)	D _{profile} (kg m ⁻³)		
						D _{surface 1}	D _{core}	D _{surface 2}
Control	714 A (1.5)	6.3 A (0.1)	15.8 A (0.8)	1440 A (18)	291 A (23)	864 A (13)	701 A (9)	816 A (17)
150°C 15 min	713 A (3.8)	5.6 BC (0.3)	13.1 A (1.2)	1766 A (47)	240 A (8)	825 A (23)	638 A (20)	764 A (42)
150°C 30 min	719 A (1.5)	5.4 BC (0.1)	14.4 A (0.3)	1655 A (35)	288 A (10)	831 A (47)	649 A (11)	826 A (4)
150°C 60 min	720 A (18.5)	5.9 AB (0.4)	13.0 A (4.3)	1783 A (544)	262 A (76)	813 A (56)	703 A (1)	780 A (65)
180°C 15 min	714 A (21.6)	5.2 C (0.1)	11.7 A (0.8)	1882 A (130)	228 A (47)	820 A (67)	691 A (49)	743 A (31)
180°C 30 min	699 A (1.5)	5.5 BC (0.2)	10.3 A (0.9)	2244 A (24)	183 A (7)	745 A (1)	673 A (17)	746 A (25)
180°C 60 min	706 A (9.5)	5.4 BC (0.3)	11.9 A (1.1)	1985 A (164)	323 A (43)	770 A (7)	696 A (10)	757 A (19)

D_{bending}: sample density of static bending tests. MC_{bending}: moisture content of MDF panel samples for static bending tests. MOR: modulus of rupture. MOE: modulus of elasticity. IB: internal bond strength. D_{profile}: vertical density profile. D_{surface 1}: top surface density. D_{core}: core density. D_{surface 2}: bottom surface density. Standard deviation is given in brackets. Means with the same letter are not significantly different.

Table 23 Results of the analysis of variance - ANOVA (F values) for the density and moisture content of MDF panel samples for static bending tests, mechanical properties and vertical density profiles of the MDF panels produced from heat-treated fibers.

Source of variation	D_{bending}	MC_{bending}	Mechanical properties and vertical density profile					
			MOR	MOE	IB	D_{surface1}	D_{core}	D_{surface2}
Treatment	0.84 ^{NS}	6.52*	1.93 ^{NS}	2.62 ^{NS}	2.87 ^{NS}	2.11 ^{NS}	2.84 ^{NS}	1.87 ^{NS}

D_{bending} : sample density of static bending tests. MC_{bending} : moisture content of MDF panel samples for static bending tests. MOR: modulus of rupture. MOE: modulus of elasticity. IB: internal bond strength. $D_{\text{surface 1}}$: top surface density. D_{core} : core density. $D_{\text{surface 2}}$: bottom surface density. NS: not significant. * significant at 0.05 probability level.

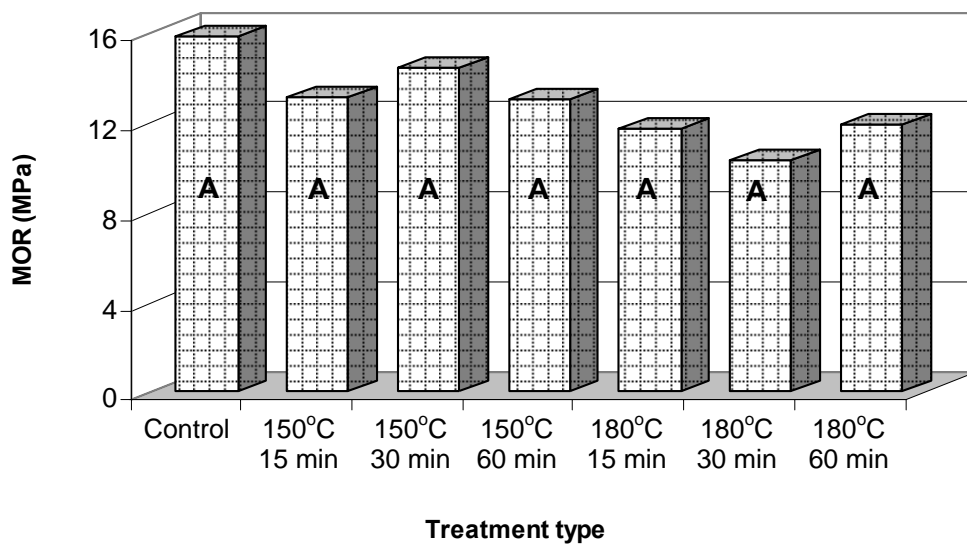


Figure 41 Modulus of rupture of MDF panels as a function of treatment type.

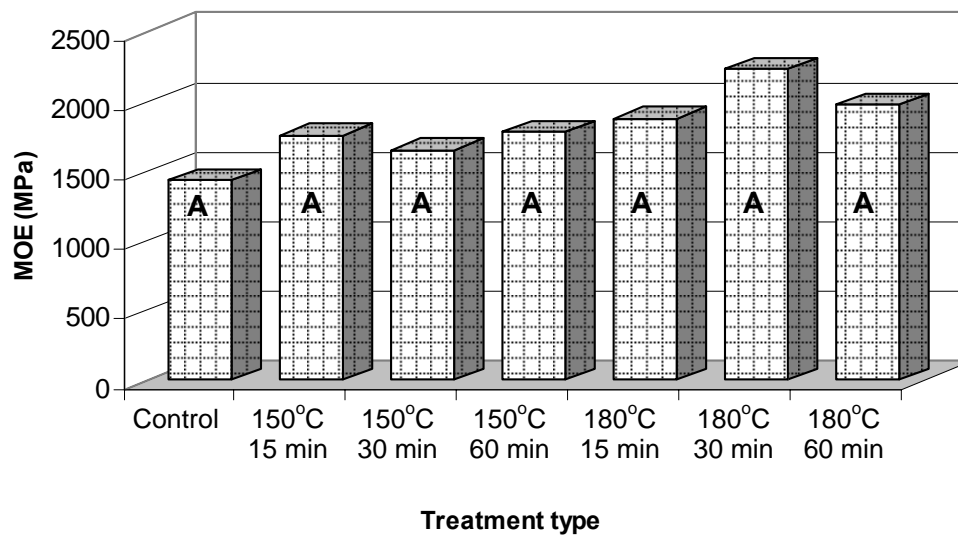


Figure 42 Modulus of elasticity of MDF panels as a function of treatment type.

240°C. Other authors also found a decrease on the modulus of rupture of particleboards (Lehmann, 1964). It is important to mention that only two repetitions were realized in this study because of the difficulty to treat large volumes of fibers. The number of repetitions can explain the not significant differences found for static bending properties by statistical analysis. For some treatments, the panels reached the minimum MOR values required by the ANSI A208.2-2002 standard for panel thickness smaller than 15 mm, while panels reached the minimum MOE values for all treatments.

Internal bond strength

Figure 43 shows the internal bond strength (IB) as a function of treatment type. Statistical analysis showed no significant effect of heat treatment on IB of the panels (Table 23). However, in some cases, the heat treatment results in a decrease on the IB of the panels produced from heat-treated fibers as shown in Figure 43. The decrease in IB can be explained by the more hydrophobic surfaces of fibers, which reduce the adhesion and penetration of the UF resin. As mentioned for bending properties, the number of repetitions can explain the no significant results for IB. The panels did not reach the minimum internal bond strength values required by the ANSI A208.2-2002 standard for panel thickness smaller than 15 mm, with the exception of the treatment at 180°C for 60 minutes. Although heat treatment did not result in a significant decrease of IB, our results are in agreement with those found by Lehmann (1964) for Douglas-fir particleboards, where a reduction of 50 % internal bond strength was observed.

6.5.3 Effect of the heat treatment on the vertical density profile

Table 22 presents the results obtained for the vertical density profile of the panels produced from heat-treated fibers. Table 23 presents the results of analysis of variance (ANOVA) for the vertical density profile of the panels. Figure 44 shows a typical vertical density profile of the panels produced from heat-treated fibers. The bottom surface density (D_{surface2}) of the panels is lower than the top surface density (D_{surface1}) (Table 22). This phenomenon can be explained by the premature curing of the resin on the bottom surface of the mat, which is in contact with the hot press platen before the top surface. Therefore, to compare the surface density of untreated panels with that of the treated

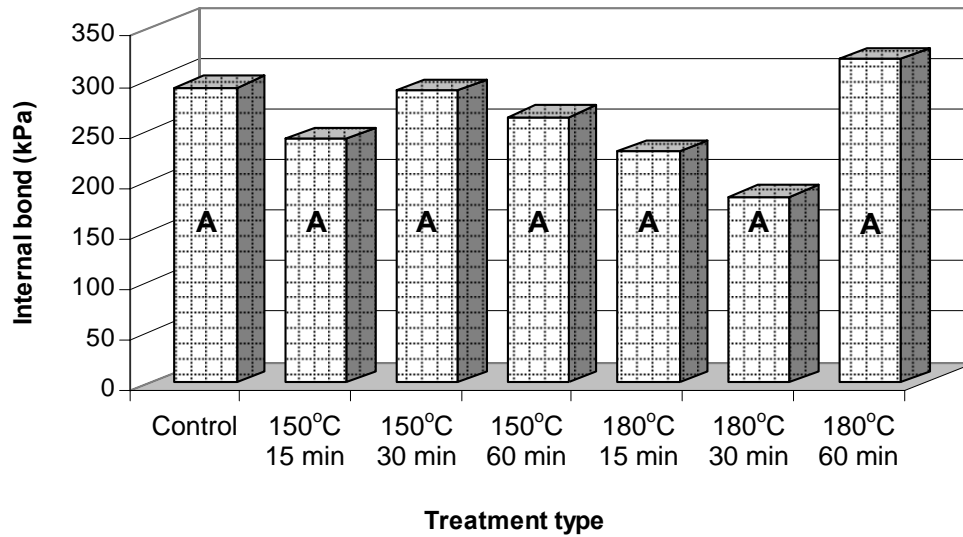


Figure 43 Internal bond strength of MDF panels as a function of treatment type.

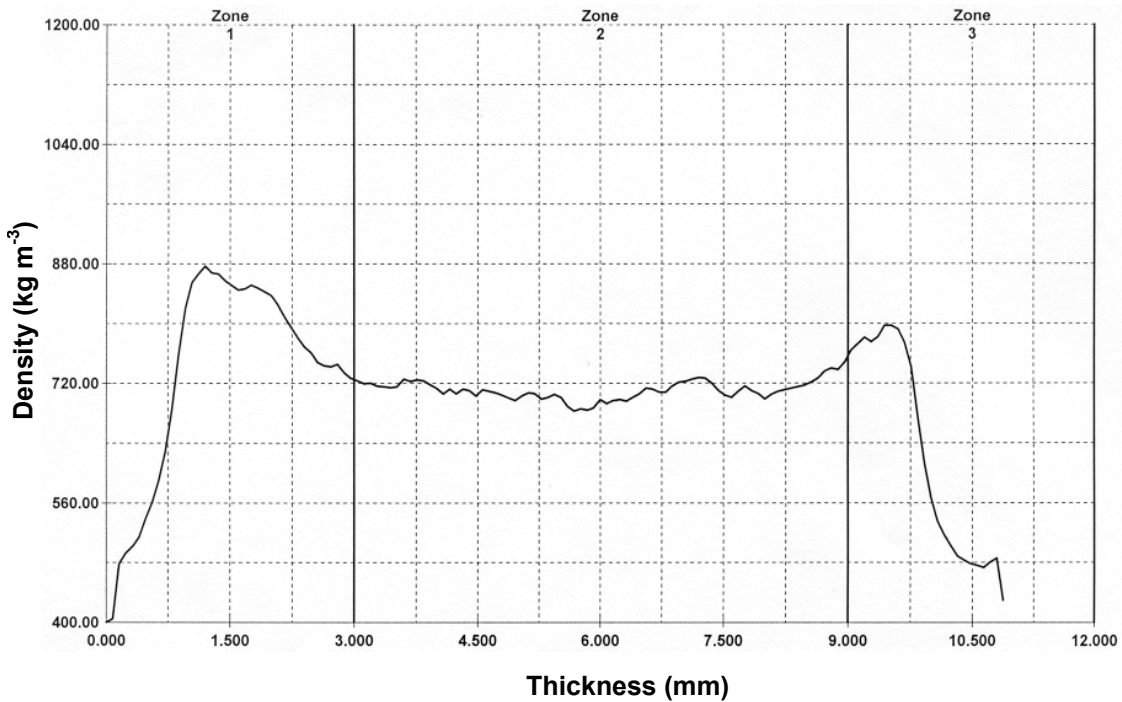


Figure 44 Typical vertical density profile of MDF panels produced from heat-treated fiber. Zone 1: top surface density. Zone 2: core density. Zone 3: bottom surface density.

panels, only the top surface density was considered in this study. The effect of heat treatment on top density was not statistically significant as shown in Table 23. Nevertheless, in some cases, MDF panels produced from heat-treated fibers seem to have a lower density at top surfaces (D_{surface1}) than those panels produced from untreated fibers (Table 22).

Statistical analysis showed no significant effect of heat treatment on core density (Table 23). However, the heat treatment seems to decrease the core density of the panels in some cases (Table 22). Although no significant differences were found in the core or surface densities of panels, the vertical density profile of MDF panels became more flat following heat treatment. Panels with flatter vertical density profile and lower surface density can have an important impact on the static bending properties. Also, lower core density can result in a reduction of internal bond strength. This can explain, partially, the decrease of the modulus of rupture and internal bond strength of MDF panels produced from heat-treated fibers although the effects on mechanical properties were not statistically significant.

6.6 Conclusions

The heat treatment of fibers can reduce the hygroscopic characteristics of MDF panels without reducing the mechanical properties or change the vertical density profile of the panels in the conditions considered in this study. The following results were obtained:

1. Thickness swelling after water soaking showed highly significant reductions following heat treatment. The treatment caused reductions from 60 to 82 % and from 27 to 46 % in thickness swelling after 2 and 24 hours water soaking, respectively, depending of the temperature and time conditions.

2. Water absorption was reduced by the heat treatment. Reductions from 51 to 87 % were observed in water absorption after 2 hours water soaking depending of the temperature and time conditions. For water absorption after 24 hours water soaking, these reductions were between 32 and 66 %. These results show that heat treatment reduce the hygroscopicity of MDF panels.

3. Generally, thickness swelling and water absorption decreased with the increase of temperature and duration of the treatment. Therefore, the treatment at 180°C for 60 minutes was the most performing for both tests.

4. Linear expansion and contraction after repeated cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH showed no significant difference caused by the treatment. However, significant differences were observed between the cycles.

5. Thickness swelling after repeated cycles of adsorption and desorption between 80 and 50 % RH was increased following the heat treatment under the most severe temperature conditions. Indeed, panels produced from heat-treated fibers at 150°C for 60 minutes and those at 180°C for 15 and 60 minutes showed a higher thickness swelling after repeated RH cycles than panels produced from untreated fibers. Thickness shrinkage showed no significant impact following heat treatment however a significant interaction was observed between cycle and heat treatment.

6. Springback after repeated cycles of adsorption and desorption showed no significant difference due to heat treatment.

7. Heat treatment showed no significant effects on static bending properties and internal bond strength of the panels.

8. No significant differences were found for surface and core density of the panels following heat treatment. Nevertheless, vertical density profiles of the panels produced from heat-treated fibers were flatter than those produced from untreated fibers, with lower densities at the surfaces or at the core of the panels.

CHAPITRE VII : CHEMICAL MODIFICATION AND WETTING OF MDF PANELS PRODUCED FROM HEAT-TREATED FIBERS

7.1 Résumé

Les objectifs de cette étude étaient 1) de déterminer l'effet du traitement des fibres sur les angles de contact en avance et en retrait ainsi que sur l'absorption d'eau par capillarité des panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) par la méthode de Wilhelmy, 2) de vérifier s'il y avait des relations entre les propriétés de mouillage et l'absorption d'eau après immersion dans l'eau des panneaux, et 3) de déterminer les modifications de la composition des surfaces de fibres traitées à haute température par des analyses de spectroscopie des photoélectrons (ESCA). Des fibres ont été traitées à deux températures différentes (150 et 180°C) pendant 15, 30 et 60 minutes. Les résultats ont montré une augmentation des angles de contact en avance et en retrait des panneaux MDF suite au traitement. Une augmentation des angles de contact a été observée avec une réduction de l'absorption d'eau. L'absorption d'eau par capillarité a été réduite. L'absorption d'eau par capillarité a augmenté avec l'augmentation de l'absorption d'eau. Les analyses de spectroscopie des photoélectrons ont montré une légère réduction du ratio O/C avec l'augmentation de la température ainsi qu'un changement du ratio C1/C2 avec le traitement.

7.2 Abstract

The objectives of the present study were 1) to investigate the effect of treatment on the advancing and receding contact angles and wicking of medium density fiberboard (MDF) by the Wilhelmy plate method; 2) to verify if there are relationships between wetting properties and water absorption after water soaking of the panels; and 3) to determine the modifications in surface composition of heat-treated fibers by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Fibers were treated at two different temperatures (150 and 180°C) for 15, 30 and 60 minutes. Our results show an increase of advancing and receding contact angles of MDF panels following heat treatment. An increase of contact angles was observed with the decrease of water absorption. The wicking was reduced by the treatment by about 70 % within the 150°C group and 80 % within the 180°C group. The wicking increases with the increase of water absorption. The X-ray photoelectron spectroscopy analysis showed a slight decrease of the O/C ratio and changes of C1/C2 ratio following heat treatment.

7.3 Introduction

Heat treatment can improve water repellency and increase the dimensional stability of wood (Viitaniemi and Jämsä, 1994). Heat-treated wood, known as retified or torrifed wood, has been studied and employed in Europe where various processes have been patented. A recent work performed by Garcia *et al.* (2005b) showed that medium density fiberboard (MDF) is more hydrophobic when using heat-treated fibers.

Chemical analysis of heat-treated wood and wood-based composites has been realized to characterize the eventual chemical modifications occurring following thermal treatment. Several authors have used X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to examine chemically modified wood-fiber surfaces. Park *et al.* (2004), Matuana *et al.* (2001), Kazayawoko *et al.* (1999b), Kazayawoko *et al.* (1998) and Felix and Gatenholm (1991) used XPS analysis to observe the surface chemistry of rice husk particles, wood fiber and different lignocellulosic materials treated with maleated polypropylene. This analysis allows to observe the functional groups and the elemental composition of the surface of the sample to a depth of about 0.1-1 nm (Andrade, 1985; Briggs and Seah, 1990).

According to USDA (1999), the exposition of wood surface to high temperature can cause surface inactivation. An inactivated wood surface can cause adhesion problems because of the interference with wetting, flow, and penetration of adhesive and also interfere with the cure and resulting cohesive strength of the adhesive. Sernek *et al.* (2004) used X-ray photoelectron spectroscopy to determine the surface inactivation of two wood species (yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) and southern pine (*Pinus taeda*)) following high temperature drying. Their results showed that wood drying at temperatures between 160 and 180°C caused modifications in surface composition. For yellow poplar, the O/C ratio remained constant up to a drying temperature of 150°C and decreased for temperatures of 175 and 200°C. For southern pine, the effect of high temperature drying was more pronounced, showing a lower O/C ratio than yellow poplar. In the latter case, the O/C ratio remained constant up to a drying temperature of 100°C and decreased for temperatures of 150, 175 and 200°C. Generally, the O/C ratio decreased, and C1/C2 ratio increased when wood was exposed to drying temperatures of 200°C. Wood surfaces can present three or four peaks of C1s carbon components. According to Young *et al.* (1982), the C1 carbon component represents carbon-carbon (C-C) and carbon-hydrogen (C-H), the C2 carbon component represents the single carbon-oxygen (C-O), the C3 carbon component represents the carbonyl groups (C=O) and the carbon atoms bonded to two oxygen atoms (O-C-O), and the C4 carbon components represents the carbon atoms bonded to double and single oxygen (O=C-O). Kazayawoko *et al.* (1999b) state that most of the C1 carbon can be attributed to aliphatic and aromatic carbons of lignin and extractives. The C2 carbon is associated to primary and secondary alcohols of lignin and extractives. The C3 carbon is associated to aliphatic and aromatic ethers in lignin and extractives and also to carbonyl groups (in esters, aldehydes, ketones or carboxylics) in lignin and extractives. The C4 carbon can be associated to esters and carboxylic acids in lignin and extractives. Hsu *et al.* (1989) observed no change on chemical composition of waferboards following heat treatment at 240°C. They stated that the main impact of heat treatment was not chemical modifications but rather physical changes.

Physical and chemical treatments change the hygroscopic characteristics of wood but it can also change its surface characteristics and therefore its wetting properties. Contact

angle analysis is widely used to measure the surface wetting characteristics of solid materials. This analysis can be used to determine the gluing and coating properties of wood and wood-based composite surfaces (Pétrissans *et al.*, 2003). Many authors used the Wilhelmy plate method to measure the contact angle of wood and wood veneers (Son and Gardner, 2004; Wålinder and Johansson, 2001; Wålinder and Ström, 2001; Gardner *et al.*, 1991). However, few authors measured the wetting of chemically modified wood. Pétrissans *et al.* (2003) measured the advancing contact angle of heat-treated wood by the Wilhelmy plate method. They treated pine (*Pinus sylvestris*), spruce (*Picea karst*), beech (*Fagus sylvatica*) and poplar (*Populus nigra*) wood at 240°C for 8 hours under nitrogen by the HTT Thermique (French Society) process in an industrial oven of 16 m³ capacity. The results of advancing contact angle obtained for four wood species showed a large impact of heat treatment. Differences of 16.2, 85.8, 44.7, and 62.4 degrees were observed between treated and untreated beech, poplar, spruce and pine wood, respectively. In general, the advancing contact angle increased after heat treatment, which means that heat-treated wood became more hydrophobic. Sernek *et al.* (2004) measured the contact angle of yellow poplar and southern pine following high temperature drying (50 to 200°C). For both species, the contact angle of the water drop increased with drying temperature. For yellow poplar, the contact angle increased from 59.5 to 77.5 degrees for drying temperatures of 50 and 200°C, respectively. For southern pine, the contact angle increased from 83.6 to 98.9 degrees for drying temperatures of 50 and 200°C, respectively. The surface of southern pine was more hydrophobic than that of yellow poplar since the contact angle was statistically higher for southern pine. This can be explained by a higher amount and more hydrophobic extractives of southern pine.

The objectives of the present study were 1) to verify the effect of heat treatment on the advancing and receding contact angles and wicking of MDF panels by the Wilhelmy plate method; 2) to verify if there are relationships between these properties and water absorption after water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers; and 3) to determine the modification in surface composition of heat-treated fibers by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

7.4 Materials and methods

7.4.1 Fiber production and heat treatment

Wood chips, sawdust and shavings were supplied by Uniboard Canada Inc. (MDF La-Baie, Ville-de-la-Baie, Québec, Canada). The raw material was composed of 90 % softwood fibers (black spruce (*Picea mariana* (Mill.) BPS), balsam fir (*Abies balsamea* (L.) Mill.) and jack pine (*Pinus banksiana* Lamb.)) and 10 % white birch (*Betula papyrifera* Marshall) fibers. The chips were refined with a pressurized disc refiner and dryer available at Forintek Canada Corp., Eastern Laboratory, located in Québec City, Québec, Canada. The fiber size distribution obtained is presented in the work performed by Garcia *et al.* (2005a). Fibers were treated at a variety of high temperature settings under continuous vacuum (98 kPa) for different time periods. Heat treatment was performed in a 50 x 45 cm ISOTEMP® vacuum oven, model 285A from Fisher Scientific. The initial moisture content of the fibers was between 5 and 6 %. The temperature considered in this study represents the temperature of the fibers which was measured by a thermocouple placed within the fiber container.

7.4.2 MDF panels preparation

The MDF panels measuring 350 x 250 x 11 mm were manufactured using a 600 x 600 mm Becker & van Hüllen™ hot press available at the Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec City, Québec, Canada. The target panel density was 770 kg m⁻³. The initial fiber moisture content was 5 %. Water was added to the fibers to reach 14 % mat moisture content. The panels were bonded with a commercial liquid urea-formaldehyde (UF) resin from Dynea Canada Ltd., Ste-Thérèse, Québec, Canada with a solid resin content of 14 % (based on the oven-dry weight of the fibers). The resin was catalyzed with a 30 % NH₄Cl solution, added until a pH of 7.0 was reached. Panels were hot-pressed at 200°C for a press closing time of 1:45 minutes, a curing time of 3:00 minutes and a press opening time of one minute resulting in a total press cycle of 5:45 minutes. The panels were conditioned at 20 ± 3°C and 65 ± 1 % relative humidity for approximately one week before testing.

The three parameters chosen in the experimental design were treatment type (control and

heat treatment), fiber temperature (150 and 180°C) and heat treatment time (15, 30 and 60 minutes). The six treatment combinations and one control with two replicates resulted in a total of 14 panels.

7.4.3 Measurement of MDF panels wettability by the Wilhelmy plate method

Samples of 36 x 11 x 3.5 mm were cut from MDF panels. Contact angle and wicking measurements were realized by the Wilhelmy plate method using a Tensiometer K14 with a KRÜSS Processor. The liquid probe used for the measurements was distilled water at 20°C with a surface tension of 72.80 mN m⁻¹ and a density of 998 kg m⁻³. In our measurements, we used an immersion speed of 4.5 mm min⁻¹ and an immersion depth of 2 mm. Before contact angle measurements, a balance calibration was realized by using the Wilhelmy platinum metallic plate. The force F was automatically recorded and contact angles were calculated as described by Son and Gardner (2004). The wicking was determined from the final force or the weight of the absorbed liquid during the wetting test. Four samples were cut from each of the two panels produced for each treatment run.

7.4.4 Surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

An Axis-Ultra X-ray photoelectron spectrometer from KRATOS was used to provide elemental and chemical data of untreated and heat-treated fibers of the longer heat treatment for both temperatures. Therefore, only the fibers treated at 150°C for 60 minutes and at 180°C for 60 minutes were compared with the untreated fibers. One sample for each of the three treatments was measured by XPS analysis. High resolution spectra were recorded with an aluminium monochromatic source at 300 W potential and nominal energy resolution of 0.5 eV with an incident angle of 30°. These high resolution spectra were used for chemical analysis. The quantitative elemental analyses of untreated and heat-treated fibers were obtained by the same source with 160eV. The choice of only three treatments for XPS analysis was justified by the high cost of this kind of analysis. No statistical analysis was carried because of the small number of samples.

7.5 Results

7.5.1 Effect of heat treatment on the contact angles and wicking of MDF panels

Table 24 presents the advancing and receding contact angles and wicking of the panels produced from heat-treated fibers obtained by the Wilhelmy plate method. Table 25 presents the results of the analysis of variance (ANOVA) obtained for the advancing and receding contact angles and wicking of the panels produced from heat-treated fibers.

Table 24 Contact angles and wicking of MDF panels produced from heat-treated fibers obtained by the Wilhelmy plate method.

Treatment	Temperature (°C)	Time (minutes)	Advancing CA (°)		Receding CA (°)		Wicking _(t) (g)	
			Means	Differences of LSM	Means	Differences of LSM	Means	Differences of LSM
Control	20*	0	70.5 (3.6)	C	16.5 (13.3)	E	7.89x10 ⁻² (0.0082)	A
		15	79.8 (8.8)	AB	58.4 (4.9)	D	2.44x10 ⁻² (0.0013)	B
	150	30	81.3 (4.9)	A	63.1 (4.0)	CD	2.28x10 ⁻² (0.0013)	C
		60	80.4 (5.4)	AB	66.3 (4.6)	BC	2.39x10 ⁻² (0.0021)	BC
		15	76.2 (8.0)	BC	69.6 (4.4)	AB	1.65x10 ⁻² (0.0012)	D
		180	30	80.6 (5.9)	AB	70.1 (3.3)	A	1.57x10 ⁻² (0.0007)
60	85.1 (11.4)		A	67.2 (8.6)	AB	1.43x10 ⁻² (0.0033)	E	

* room temperature. Advancing CA: advancing contact angle. Receding CA: receding contact angle. Wicking_(t): wicking and absorption of the liquid at time *t*. LSM: least squares means. Standard deviation is given in brackets. Means with the same letter are not statistically different.

Table 25 Results of analysis of variance – ANOVA (F values) for the contact angles and wicking of MDF panels produced from heat-treated fibers.

Source of variation	Advancing CA	Receding CA	Wicking _(t)
Treatment	4.57**	15.75**	54.33**

Advancing CA: advancing contact angle. Receding CA: receding contact angle. Wicking_(t): wicking and absorption of the liquid at time *t*. ** significant at 0.01 probability level.

Advancing and receding contact angles

Figure 45 presents the advancing and receding contact angles of MDF panels as a function of treatment type. Statistical analysis showed a highly significant increase of the advancing and receding contact angles for the panels produced from heat-treated fibers at a probability level of 0.01 (Table 25). Receding contact angles increased much more than advancing contact angles (Figure 45). Receding contact angles increased by 41.9 to 53.6 degrees while advancing contact angle increased by 5.7 to 14.6 degrees depending of the heat treatment conditions (Table 24). Our results agree with results of water absorption after water soaking found by Garcia *et al.* (2005b) which showed a decrease of water absorption with improvement of thickness swelling of MDF panels produced from heat-treated fibers in the same conditions. Water absorption was reduced by 50 to 90 % and by 25 to 66 % after 2 and 24 hours water soaking, respectively (Garcia *et al.*, 2005b). Figures 46 and 47 show the relationship between water absorption after 2 hours water soaking and advancing and receding contact angles, respectively. Figures 48 and 49 show the relationship between water absorption after 24 hours water soaking and advancing and receding contact angles, respectively. The results show increased contact angles and decreased water absorption following heat treatment which demonstrate a reduction of the hygroscopicity of MDF panels produced from heat-treated fibers. The results of advancing contact angles can be compared with those found by Pétrissans *et al.* (2003) for solid woods treated at 240°C for 8 hours under nitrogen which showed an important increase of advancing contact angles with the heat treatment. However, our results showed a lower variation between panels produced from untreated and heat-treated fibers than those found by Pétrissans *et al.* (2003) for untreated and heat-treated wood. This can be explained by the lower treatment temperatures used in our study and also by the fact that the hot pressing process is also a heat treatment. Therefore, even the untreated fibers were given a heat treatment due to the hot pressing. The advancing contact angle values for the panels obtained in our study are similar to those found by Sernek *et al.* (2004) for southern pine following high temperature drying (from 50 to 200°C). The increase of contact angles following heat treatment shows that the heat-treated fibers became less hygroscopic which may improve the dimensional stability of MDF panels but on the other hand could cause problems for the adhesion and coating of panel surfaces if an

hydrophilic surface is required. No data were found about receding contact angle of heat-treated wood or wood-based composites.

Wicking

Figure 50 presents the wicking of MDF panels as a function of treatment type. The heat treatment showed a highly significant effect on the wicking of the panels at a probability level of 0.01 (Table 25). In fact, the heat treatment showed a reduction on the wicking of about 70 % within the 150°C group and 80 % within the 180°C group (Figure 50). These results agree with the results of water absorption after water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers in the same conditions of temperature and time (Garcia *et al.*, 2005b). Figures 51 and 52 show the relationship between wicking and water absorption after 2 and 24 hours water soaking, respectively. Figure 51 shows that the wicking increases with the increase of water absorption after 2 hours water soaking and the panels become more and more hydrophobic with the increase of temperature and time

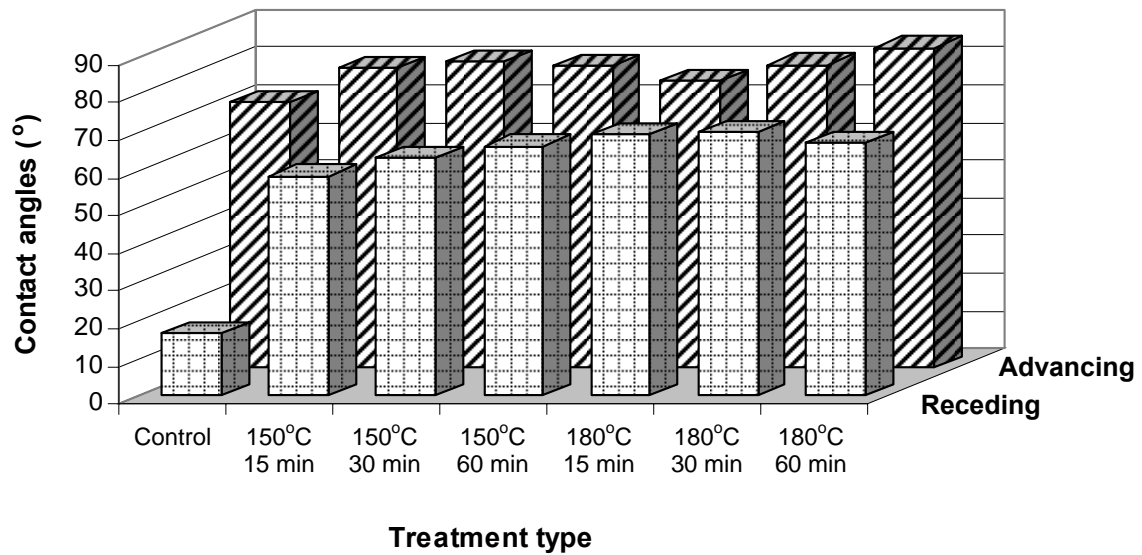


Figure 45 Advancing and receding contact angles of MDF panels as a function of treatment type.

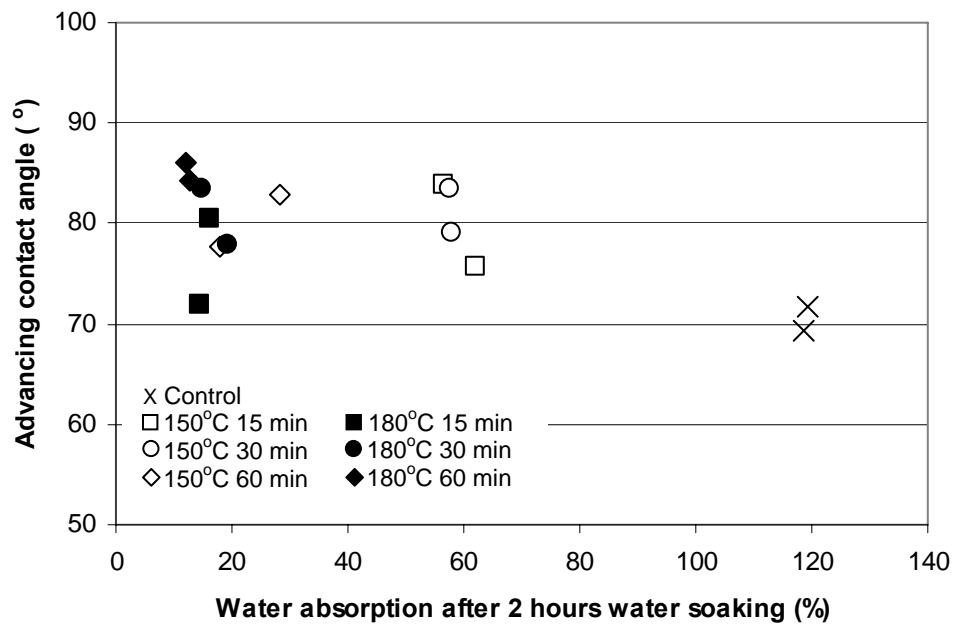


Figure 46 Relationship between advancing contact angle and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.

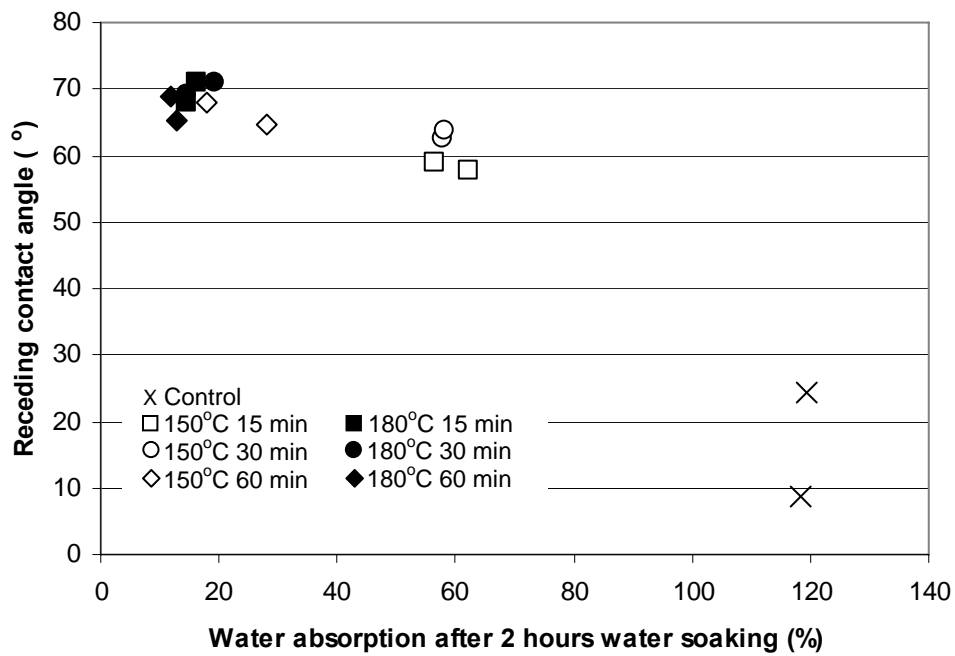


Figure 47 Relationship between receding contact angle and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.

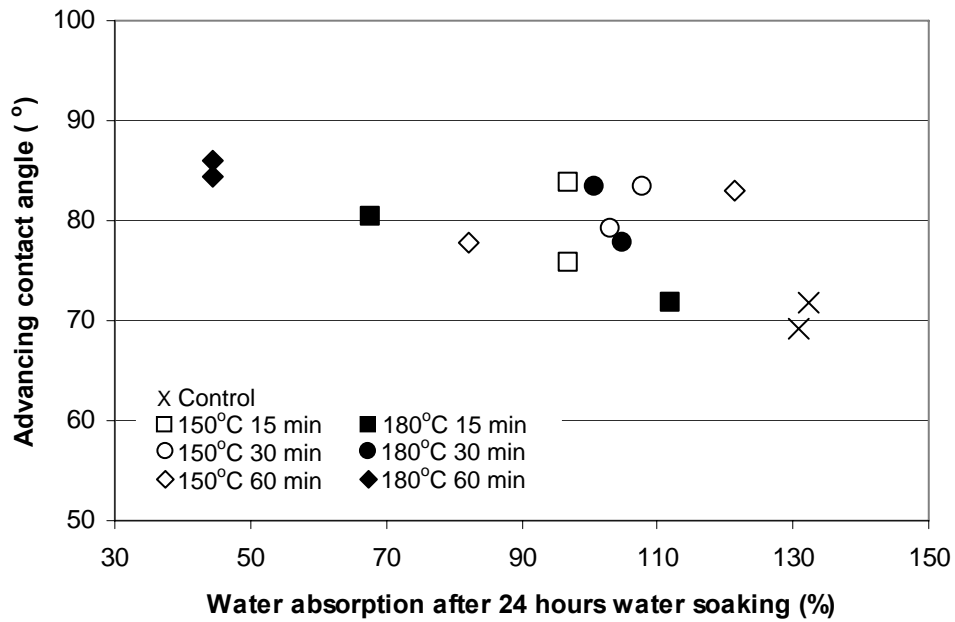


Figure 48 Relationship between advancing contact angle and water absorption after 24 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.

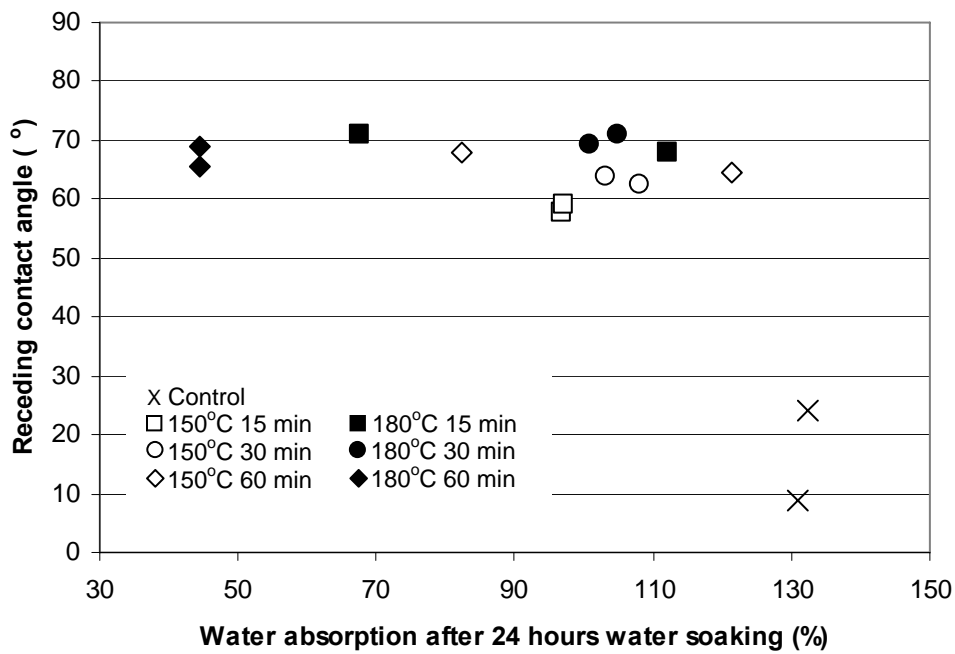


Figure 49 Relationship between receding contact angle and water absorption after 24 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.

of the fiber heat treatment. Figure 52 shows that the water absorption after 24 hours increases gradually with the decrease of temperature and time of the fiber heat treatment while the wicking is similar between panels produced from heat-treated fibers and greatest for control panels. The treatment at 180°C for 15 and 30 minutes have similar water absorption than the treatment at 150°C for all time periods (Figure 52). The panels produced from fibers treated at 180°C for 60 minutes have the lowest wicking and water absorption after 24 hours water soaking while the untreated panels have the greatest wicking and water absorption after 24 hours water soaking (Figure 52). These last results suggest that heat treatment modifies the fiber surfaces and gradually reaches the bulk of fibers which absorbs the overall amount of water. These last results show that the wicking test which measures surface characteristics cannot replace the standard water absorption test (with longer water immersion time) to determine the dimensional stability of the panels.

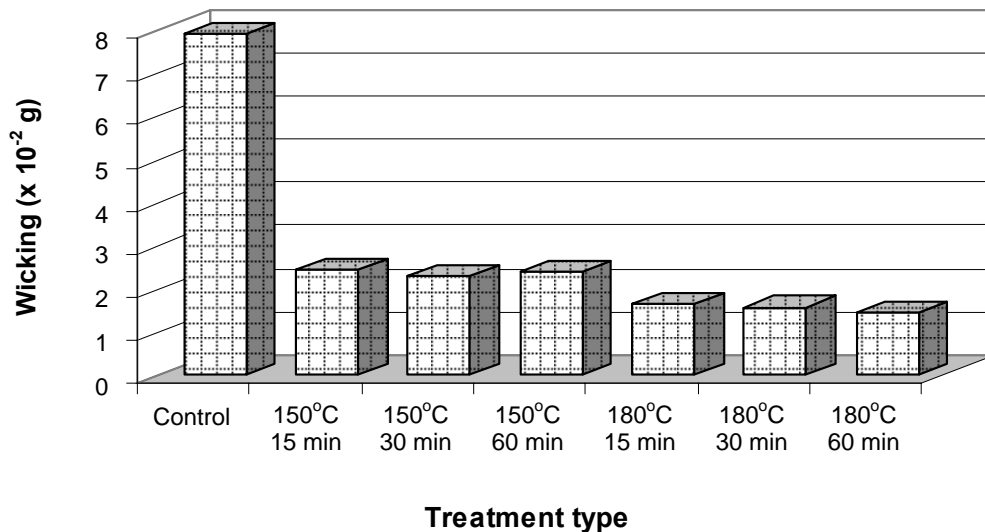


Figure 50 Wicking of MDF panels as a function of treatment type.

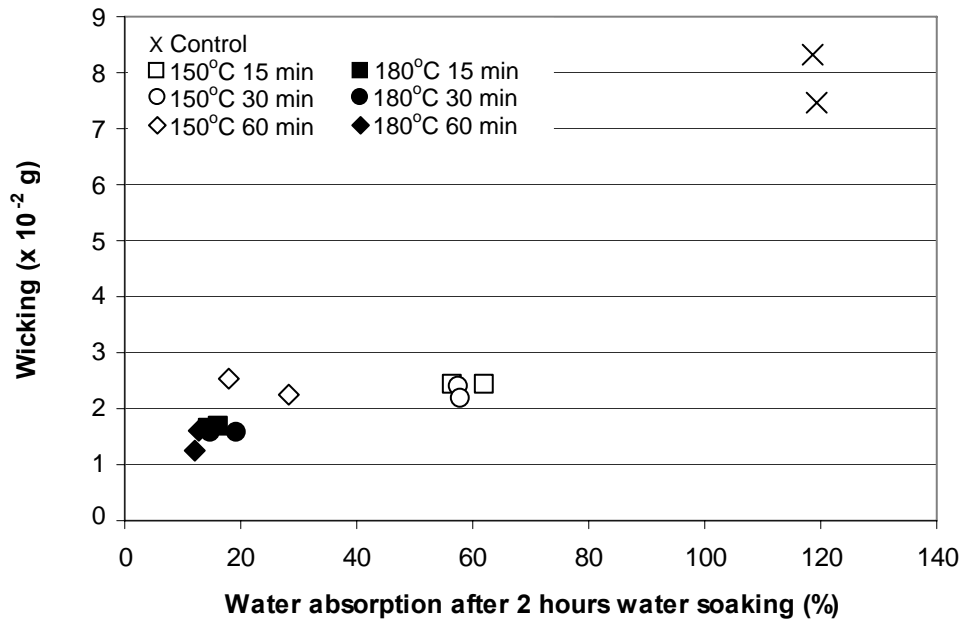


Figure 51 Relationship between wicking and water absorption after 2 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.

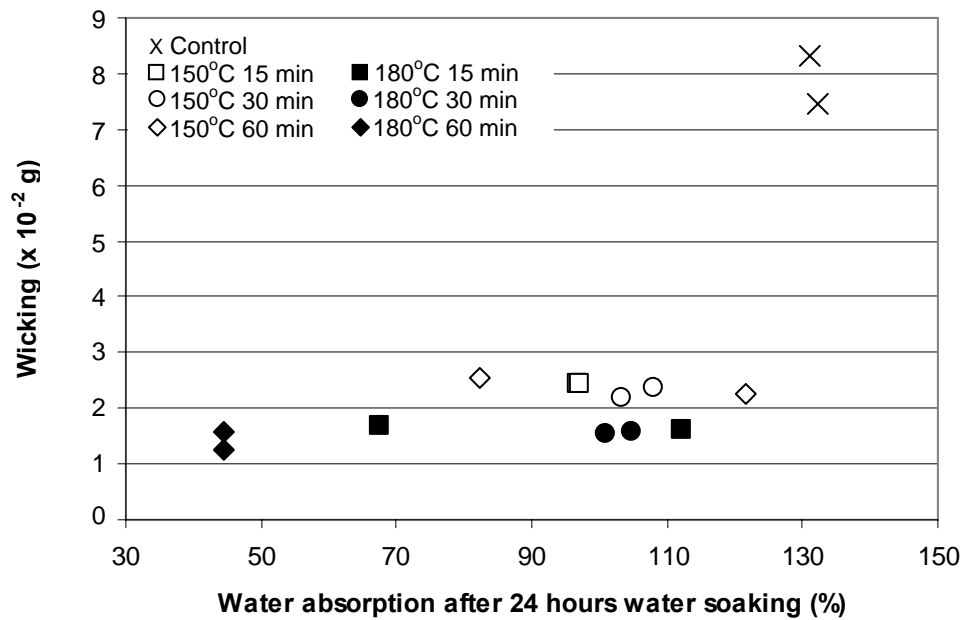


Figure 52 Relationship between wicking and water absorption after 24 hours water soaking of MDF panels produced from heat-treated fibers.

7.5.2 Effect of heat treatment on the surface composition of MDF fibers

Table 26 presents the results of surface composition of heat-treated fibers obtained by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. The results of elemental analysis represent the apparent concentrations in atomic percentage of carbon (C), oxygen (O), nitrogen (N) and calcium (Ca) (Table 26). These concentrations are qualified as apparent because they are calculated under the hypothesis that the sample is homogeneous which is not the case for wood fibers. The wood fibers also present hydrogen atoms but it is not detectable by the XPS analyses. The results show a weak modification of the elemental composition of fibers following heat treatment. The oxygen to carbon ratio (O/C ratio) shows a slight decrease with increasing treatment temperature, suggesting a modification of the fibers surface composition (Table 26). However, the number of elemental analysis in our study did not allow to realize statistical analysis. Therefore, we could not determine if these results are statistically different. Nevertheless, our results are in agreement with those found by Sernek *et al.* (2004) which found a decrease of the O/C ratio of yellow poplar and southern pine wood with an increase of drying temperature from 156 to 187°C.

The chemical analysis of carbon, C1s spectra, indicates the presence of four peaks of carbon atoms for untreated and heat-treated fibers. Figures 53, 54 and 55 show the C1s spectra of untreated fibers and heat-treated fibers at 150°C for 60 minutes and 180°C for 60 minutes, respectively. The chemical analyses indicate a slight difference or no change in the chemical of carbon. The C1/C2 ratio obtained for wood fiber decreased with the heat treatment when compared with the untreated fiber (Table 26). However, when the two heat treatments are compared between themselves, the C1/C2 ratio increased with the increase of the temperature from 150°C to 180°C. The inconsistency of these last results can be explained by the heterogeneity of the fibers because of the mix between hardwood (white birch) and softwood species (black spruce, balsam fir and jack pine); and by the heterogeneity of the heat treatment caused by the temperature gradient reached within the vacuum oven. Statistical analysis could not be realized because of the low number of samples. Therefore, we could not determine if these results were statistically different. Sernek *et al.* (2004) found an increase of C1/C2 ratio of yellow poplar for drying

temperatures greater than 156°C but they did not find significant differences in the C1/C2 ratio of southern pine with similar drying temperature. Moreover, the results found by Sernek *et al.* (2004) for the comparison of the average C1/C2 ratios between both wood species showed that all the C1/C2 ratios of yellow poplar were lower than those for southern pine. The same authors explained the decrease of O/C ratio and the increase of C1/C2 ratio on the heat-treated wood surface by the migration of extractive and the deposition of hydrocarbonaceous particles. The increase of C1/C2 ratio with the treatment can also be explained by the reduction of hydroxyl groups which are responsible for water absorption by cell wall polymers.

For the chemical analysis of oxygen, O1s spectra, a decomposition of components with three peaks was used because three oxygen types can be observed on the spectra of wood fiber (Table 26). The O2 oxygen component, majority component, can be associated to single carbon-oxygen (C-O) which is also majority in the C1s spectra. The O1 and O3 oxygen component can be associated to C=O and O-C=O, respectively. However, there are no systematic quantitative agreements with the C1s components as shown in Table 27. A quantitative agreement must show an equal ratio for the intensity associated to the same links. These results show that the differences between the components of untreated and heat-treated fibers are probably not significant. Therefore, the heat treatment realized in this study did not cause an important modification on the wood fiber surfaces. No data were found in the literature about O1s spectra for heat-treated wood or wood-based composites.

The results found for carbon and oxygen suggest that the changes brought by the heat treatment are more physical than chemical or that the XPS analysis is not sensitive to these changes. These results are in agreement with those found by Hsu *et al.* (1989) which showed no change on chemical composition of waferboards following heat treatment at 240°C.

Table 26 Surface composition of heat-treated fibers determined by X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS).

Treatment type	Fibers temperature (°C)	Heat treatment time (minutes)	Elements (%)				Carbon components C1s (%)				Oxygen components O1s (%)			Ratios	
			C	O	N	Ca	C1	C2	C3	C4	O1	O2	O3	O/C	C1/C2
Control	20*	0	80.7	19.1	0.2	0.0	59.0	33.8	3.4	3.8	2.2	95.7	2.1	0.237	1.75
Heat Treatment	150	60	81.2	18.8	0.0	0.0	50.4	43.7	2.8	3.1	2.0	91.7	6.3	0.232	1.15
	180	60	81.1	18.5	0.3	0.1	53.6	39.2	4.0	3.2	3.2	88.7	8.1	0.228	1.37

* room temperature.

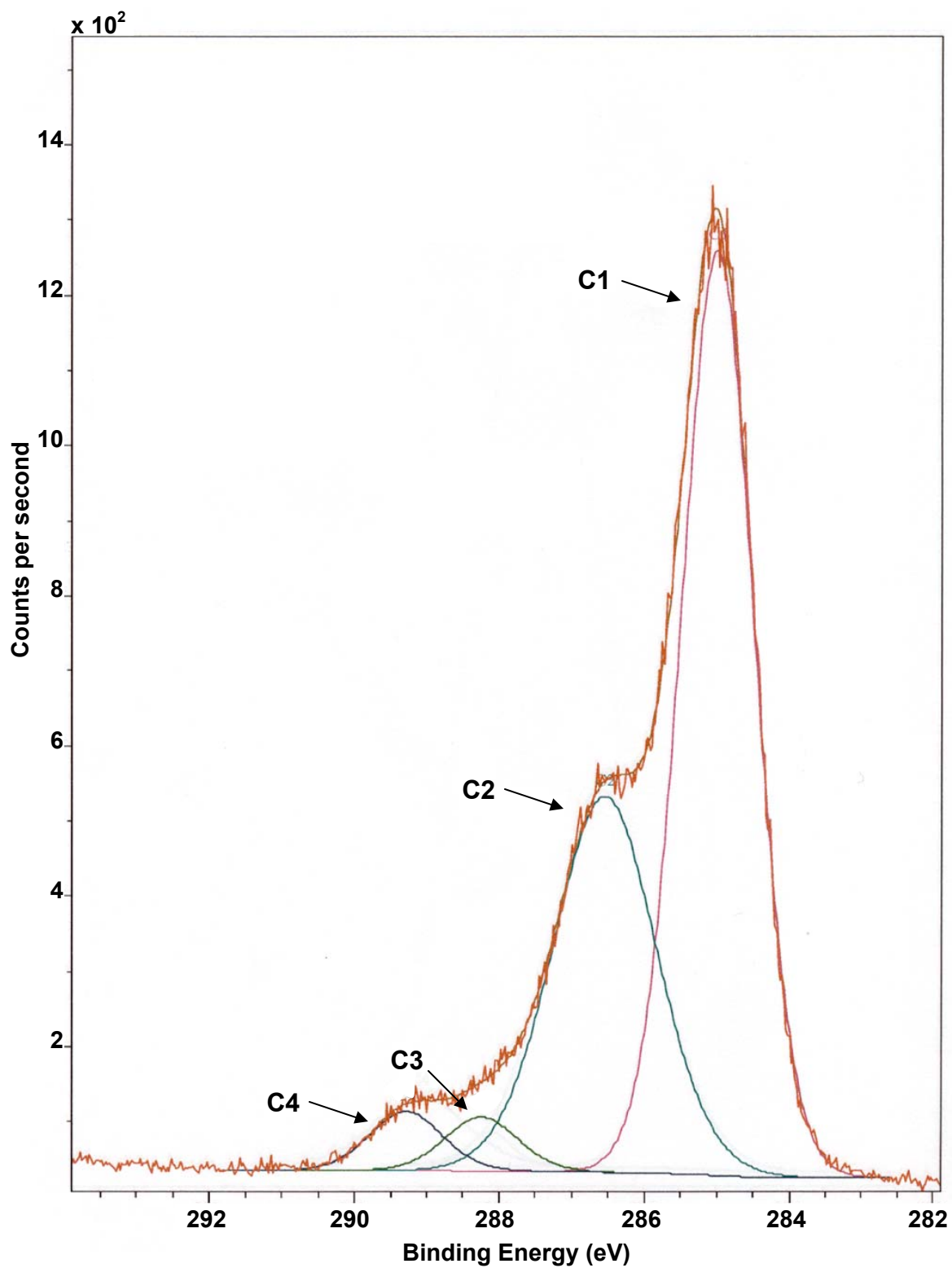


Figure 53 Curve fits of carbon C1s peaks of untreated fibers.

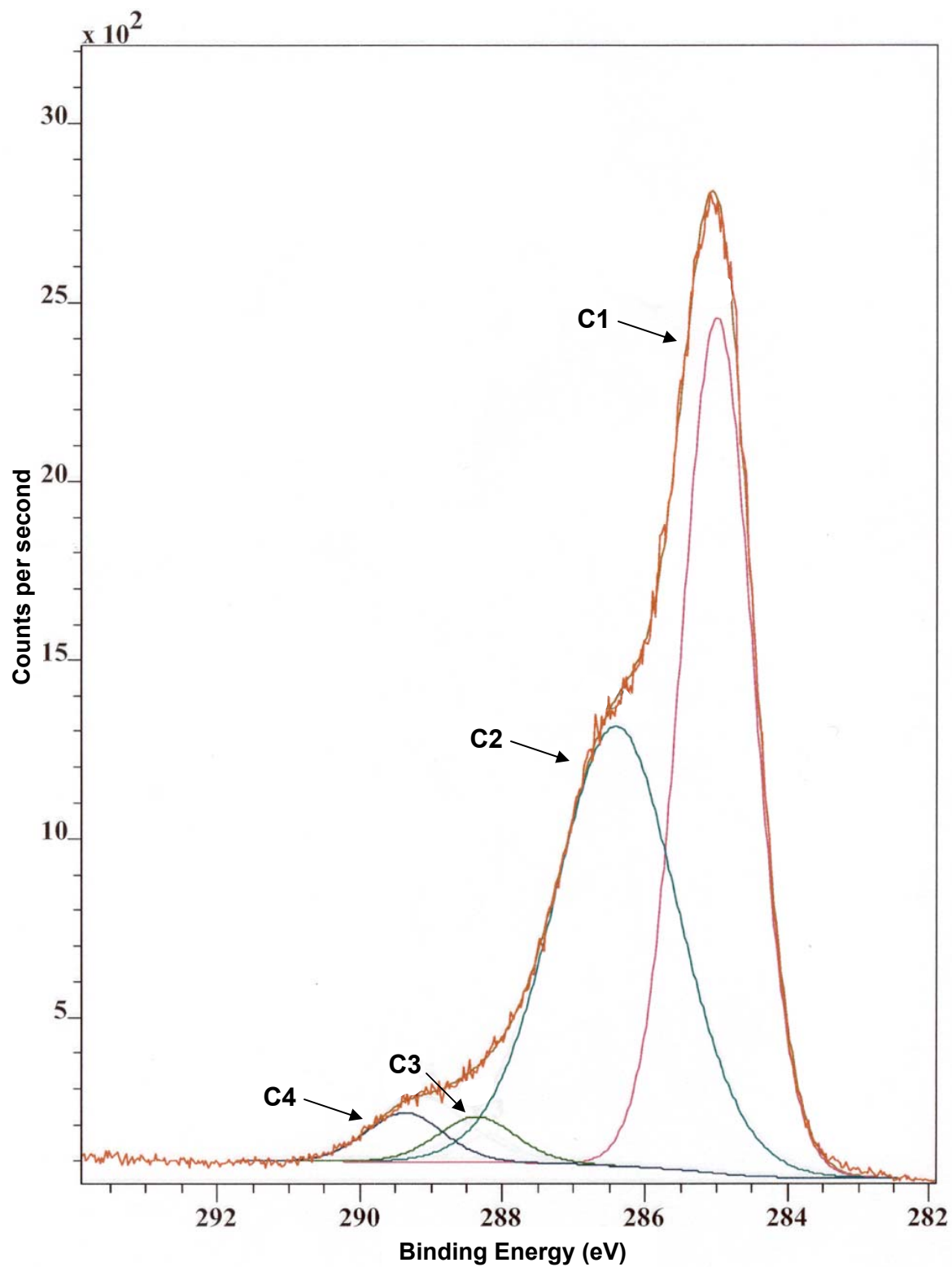


Figure 54 Curve fits of carbon C1s peaks of heat-treated fiber at 150°C for 60 minutes.

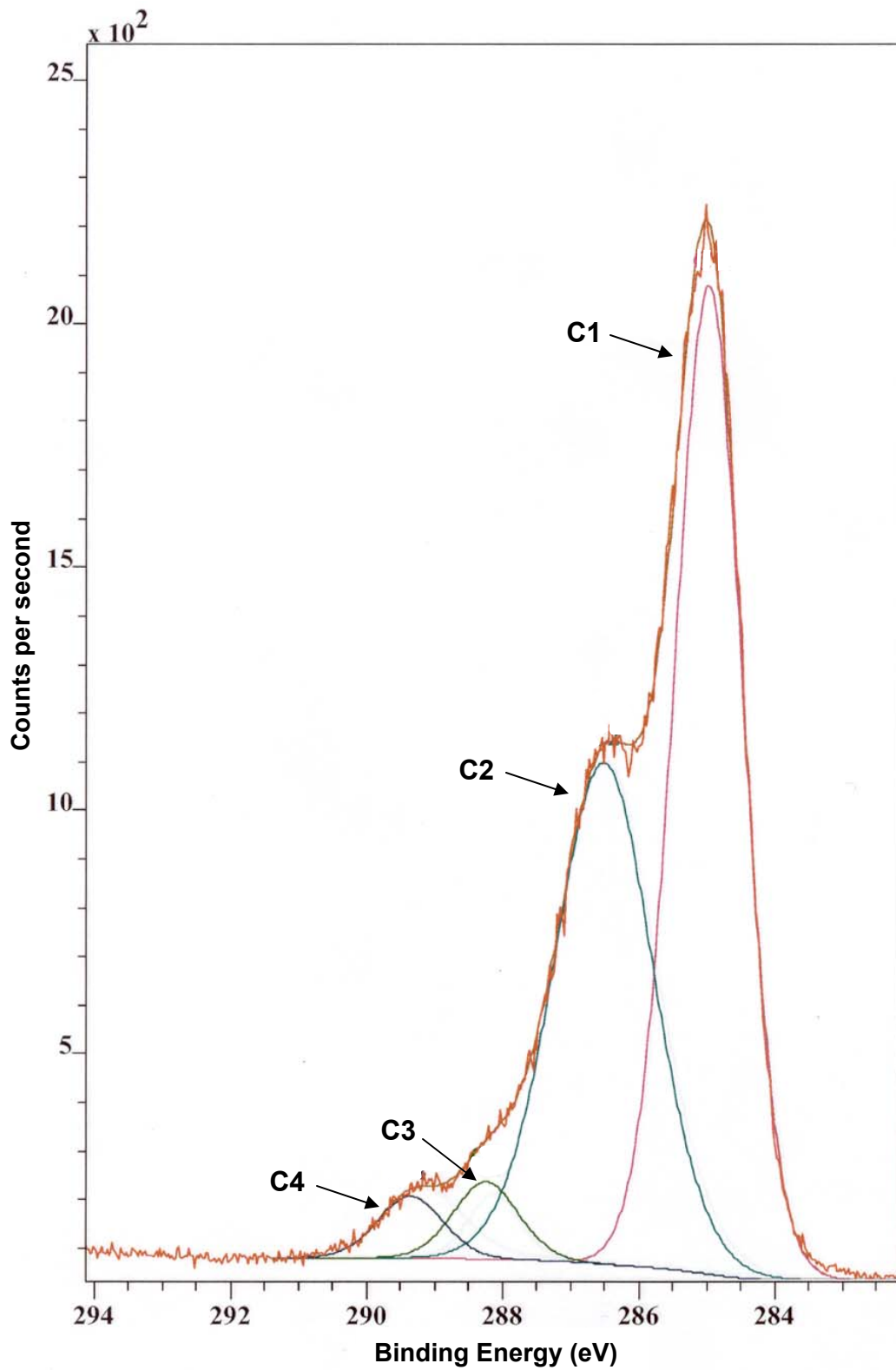


Figure 55 Curve fits of carbon C1s peaks of heat-treated fiber at 180°C for 60 minutes.

Table 27 Quantitative ratios of carbons, C1s, and oxygens, O1s, components of heat-treated fibers determined by X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS).

Treatment type	Fibers temperature (°C)	Heat treatment time (minutes)	C=O/C-O		O-C=O/C-O	
			Carbon	Oxygen	Carbon	Oxygen
			C3/C2	O1/O2	C4/C2	O3/O2
Control	20*	0	0.10	0.02	0.11	0.02
	150	60	0.06	0.02	0.07	0.07
	180	60	0.10	0.04	0.08	0.09

* room temperature.

7.6 Conclusions

The results found in the present study allow to draw the following conclusions:

1. The heat treatment of fibers increased the advancing and receding contact angles of MDF panels at a probability level of 0.01. Receding contact angle increased by 41.9 to 53.6 degrees while advancing contact angle increased by 5.7 to 14.6 degrees depending of the heat treatment conditions. The results showed an increase of contact angles with the decrease of water absorption.

2. The heat treatment showed a highly significant effect on the wicking of MDF panels at a probability level of 0.01. The results showed a reduction of wicking by about 70 % within the 150°C group and 80 % within the 180°C group. A relationship was observed between wicking and water absorption which showed an increase of wicking with the increase of water absorption.

3. The results of contact angles and wicking show that the heat treatment modifies the fiber surfaces with the increase of temperature and time resulting in more hydrophobic panels.

4. The X-ray photoelectron spectroscopy analyses suggest a slight modification of the surface composition of heat-treated fibers. The results show a slight decrease of the O/C ratio, and of the C1/C2 ratio when compared to untreated fibers and a slight increase of the C1/C2 ratio when fibers treated at 150°C and at 180°C are compared. However, statistical analysis could not be performed because of the low number of samples.

5. The inconsistent results obtained by X-ray photoelectron spectroscopy can be explained by the heterogeneity of the fibers because of the mix between hardwood (white birch) and softwood species (black spruce, balsam fir and jack pine) and by the heterogeneity of the heat treatment caused by the temperature gradient obtained within the vacuum oven.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le principal objectif de cette étude a été d'améliorer la stabilité dimensionnelle des panneaux MDF par des traitements physico-chimiques ainsi que de déterminer l'impact des traitements sur les propriétés mécaniques, le profil de masse volumique et les propriétés de mouillage des panneaux. Pour atteindre cet objectif, trois traitements physico-chimiques ont été choisis : l'estérification des fibres, l'addition de polypropylène maléaté aux fibres et le traitement des fibres à haute température.

Le traitement d'estérification de fibres a été réalisé avec 5 % d'anhydride maléique à 120°C pendant 60 et 120 minutes. Les résultats ont montré une réduction significative, au seuil de 0,05, du gonflement en épaisseur et de l'absorption d'eau après 2 heures d'immersion dans l'eau indépendamment du temps de réaction. Ces réductions ont été de 55 % pour le gonflement en épaisseur et 50 % pour l'absorption d'eau après 2 heures d'immersion dans l'eau suite au traitement d'estérification. Toutefois, ces différences n'étaient plus significatives après 24 heures d'immersion dans l'eau. La dilatation et la contraction linéaire après des cycles répétés d'humidité relative n'ont pas montré de différences significatives avec le traitement. Toutefois, on a trouvé une différence significative entre les cycles ainsi qu'une interaction entre le cycle et le traitement. En général, la dilatation linéaire a augmenté pendant que la contraction linéaire a diminué avec l'évolution des cycles. Le gonflement et le retrait en épaisseur après des cycles répétés d'humidité relative n'ont pas été affectés par l'estérification des fibres. Ces résultats montrent que le traitement d'estérification entraîne un retard de l'absorption d'eau et alors une réduction du gonflement en épaisseur après une courte période d'immersion dans l'eau. Cependant, l'estérification des fibres, dans les conditions utilisées dans cette étude, ne donne pas de résultats satisfaisants pour l'amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux MDF après des périodes plus longues d'immersion

dans l'eau ou d'exposition à des cycles répétés d'humidité relative. Une fois constaté que le traitement d'estérification n'avait pas d'effets importants sur les propriétés physiques des panneaux MDF, l'impact du traitement sur les propriétés mécaniques et sur le profil de masse volumique des panneaux n'a pas été déterminé.

L'angle de contact en retrait a augmenté pendant que l'absorption d'eau par capillarité a diminué avec le traitement d'estérification indépendamment du temps de réaction. L'angle de contact en avance n'a pas changé avec le traitement d'estérification. Ces résultats montrent que l'estérification a rendu les surfaces des fibres plus hydrophobes ce qui a augmenté la répulsion à l'eau pour une courte période de temps.

L'addition du polypropylène maléaté aux fibres a montré une importante amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux dans la direction de leur épaisseur, en plus d'avoir un effet positif sur les propriétés mécaniques et aucun effet sur le profil de masse volumique des panneaux. Toutefois, ce traitement a montré un effet négatif sur la stabilité dimensionnelle dans le plan du panneau.

Dans ce traitement, les panneaux MDF ont été produits avec deux types d'adhésifs (urée-formaldéhyde – UF et mélamine-urée-formaldéhyde – MUF) et avec trois concentrations de polypropylène maléaté (0, 3 et 5 %). Les résultats ont montré des réductions de 44 et 54 % pour le gonflement en épaisseur après 2 heures d'immersion dans l'eau pour les panneaux traités et encollés avec l'UF et la MUF, respectivement. Les panneaux traités ont montré une réduction d'environ 38 % pour le gonflement en épaisseur après 24 heures d'immersion dans l'eau, indépendamment du type d'adhésif et de la concentration de polypropylène maléaté. L'absorption d'eau a été réduite de 19 à 43 % et de 20 à 40 % pour les panneaux encollés avec l'UF et la MUF après 2 et 24 heures d'immersion dans l'eau, respectivement. La dilatation linéaire en conditions d'adsorption à 80 % HR a augmenté d'environ 10 % avec le traitement des fibres. La contraction linéaire a augmenté avec le traitement et elle a été plus grande pour les panneaux encollés avec l'adhésif UF. En plus, la contraction linéaire des panneaux produits à partir des fibres traitées et non traitées et encollées avec la MUF a diminué après le troisième cycle d'humidité relative. Ceci veut dire qu'après le troisième cycle, les panneaux encollés

avec la MUF ont subi une déformation plus importante ne retournant pas à leur dimension originale. Le gonflement en épaisseur en conditions d'adsorption à 80 % HR a montré une réduction significative d'environ 20 % avec le traitement des fibres. Le gonflement en épaisseur après des cycles répétés d'humidité relative a été plus grand après le troisième cycle lorsque comparé au premier cycle d'humidité relative. Ceci montre que les panneaux MDF subissent des changements dimensionnels importants après le troisième cycle d'humidité relative. Le retrait en épaisseur a été plus petit pour les panneaux produits avec le polypropylène maléaté. Les panneaux encollés avec la MUF ont eu un retrait en épaisseur plus petit que celui des panneaux encollés avec l'UF. En plus, le retrait en épaisseur a diminué avec l'évolution des cycles d'humidité relative ce qui montre encore une fois un changement graduel dans le plan perpendiculaire des panneaux soumis à des conditions d'adsorption et de désorption avec l'évolution des cycles.

Le module de rupture et le module d'élasticité ont augmenté de 11 et 19 %, respectivement avec le traitement indépendamment de la concentration de polypropylène maléaté. La cohésion interne a augmenté de 35 % avec le traitement à 5 % de polypropylène maléaté.

Les photomicrographies ont montré la formation d'agglomérats de polypropylène maléaté à l'intérieur des panneaux MDF, ce qui caractérise sa mauvaise distribution. L'utilisation des méthodes d'application du polypropylène maléaté plus efficaces pourrait améliorer sa dispersion à l'intérieur du panneau et éventuellement augmenter sa contribution à l'amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux MDF.

L'angle de contact en avance et en retrait et l'absorption d'eau par capillarité des panneaux MDF ont montré des changements significatifs avec le traitement des fibres avec le polypropylène maléaté. Les résultats ont montré que le traitement a augmenté l'angle de contact en avance pour les panneaux encollés avec l'UF. L'angle de contact en retrait des panneaux MDF produits à partir de fibres traitées avec 5 % de polypropylène maléaté a augmenté. En plus, l'absorption d'eau par capillarité a réduit suite au traitement indépendamment de la teneur en polypropylène maléaté. Une réduction moyenne de 66 %

pour l'absorption d'eau par capillarité a été observée avec le traitement, celle-ci étant significative au seuil de 0,01. Les résultats obtenus par la méthode de Wilhelmy montrent encore une fois que le traitement des fibres avec le polypropylène maléaté a un effet positif sur les propriétés physiques des panneaux MDF, ce qui améliore la stabilité dimensionnelle de ceux-ci. Par contre, l'augmentation de l'angle de contact et la réduction de l'absorption d'eau par capillarité pourront éventuellement causer des problèmes d'adhésion et de revêtement des surfaces des panneaux lorsqu'une surface plus hydrophile est exigée.

Des analyses chimiques réalisées par la spectroscopie infrarouge n'ont pas détecté la présence de la réaction d'estérification entre les fibres de bois et les groupes anhydrides du polypropylène maléaté, ce qui suggère que la réaction d'estérification n'a pas eu lieu ou qu'elle a entraîné des modifications chimiques tellement peu nombreuses que celles-ci sont invisibles à la spectroscopie infrarouge.

De façon générale, on conclut que l'utilisation du polypropylène maléaté dans la fabrication des panneaux MDF entraîne une modification physique laquelle donne une plus grande résistance à l'eau et des meilleures propriétés mécaniques aux panneaux sans augmenter la consommation d'énergie et sans réaliser de grands changements dans le procédé de fabrication des panneaux MDF. Toutefois, la fabrication des panneaux MDF avec le polypropylène maléaté présente le désavantage d'exiger de hautes températures au centre de l'ébauche lors du pressage à chaud afin d'atteindre le point de fusion du polypropylène maléaté tel que constaté pendant les essais préliminaires.

Le traitement des fibres à haute température a été réalisé avec deux températures différentes (150 et 180°C) pendant 15, 30 et 60 minutes. Les résultats ont montré une réduction importante de l'hygroscopie des panneaux MDF avec le traitement. Le gonflement en épaisseur après immersion dans l'eau a montré des réductions hautement significatives pour les conditions utilisées dans cette étude. Ces réductions ont été de 60 à 82 % et de 27 à 46 % pour les gonflements en épaisseur après 2 et 24 heures, respectivement, dépendant des conditions de température et de temps d'exposition à une certaine température. L'absorption d'eau après 2 heures d'immersion dans l'eau a montré

des réductions entre 51 et 87 % dépendant de la température et du temps d'exposition à une certaine température. L'absorption d'eau après 24 heures d'immersion dans l'eau a montré des réductions de 32 et 66 % pour les panneaux produits à partir de fibres traitées à 180°C pendant 15 et 60 minutes, respectivement. Généralement, le gonflement en épaisseur et l'absorption d'eau après immersion dans l'eau ont été réduits avec l'augmentation de la température et du temps d'exposition à la chaleur. Donc, le traitement à 180°C pendant 60 minutes a été le plus performant pour ces deux tests. Toutefois, le traitement à haute température a eu un effet différent sur les propriétés physiques après des cycles répétés d'adsorption et de désorption. Le traitement n'a pas montré d'effets significatifs sur la dilatation ou la contraction linéaire. Le gonflement en épaisseur après des cycles répétés d'adsorption et de désorption, d'une durée d'environ 50 jours pour le test complet, a augmenté suite aux traitements à 150°C pendant 60 minutes et à 180°C pendant 15 et 60 minutes alors que le retrait en épaisseur dans les mêmes conditions d'adsorption et de désorption n'a pas changé après le premier cycle (environ 20 jours après le début du test). Cependant, le retrait en épaisseur a diminué graduellement avec le traitement et l'évolution des cycles d'humidité relative, ce qui montre que les panneaux produits à partir des fibres traitées ont eu une déformation dimensionnelle plus importante par rapport aux panneaux contrôle avec l'évolution des cycles. Malgré cela, le retour élastique du panneau après un cycle complet d'adsorption et désorption n'a pas montré un effet significatif suite au traitement. Ces résultats nous suggèrent que le traitement à haute température peut améliorer les propriétés physiques dans le plan perpendiculaire des panneaux MDF lorsque ceux-ci sont soumis à des conditions d'absorption d'eau rapide à court terme (24 heures) mais pas à des conditions d'adsorption et de désorption d'humidité plus lente et à long terme (environ 50 jours). Toutefois, il est important de remarquer que les tests réalisés dans les conditions de cycles répétés d'humidité relative sont non normalisés et que le traitement à haute température a amélioré la stabilité dimensionnelle des panneaux lorsqu'on observe les résultats obtenus pour les tests normalisés par la norme ANSI A208.2-2002.

Les analyses statistiques n'ont pas montré de différences significatives entre les propriétés en flexion des panneaux contrôle et celles des panneaux produits à partir des fibres traitées à haute température. Toutefois, le traitement à haute température a montré

une tendance à l'augmentation du module d'élasticité et une tendance à la diminution du module de rupture des panneaux MDF.

Le traitement à haute température n'a pas montré d'effet significatif sur la cohésion interne des panneaux. Toutefois, la cohésion interne a été plus petite suite au traitement à haute température dans certaines conditions. Cette réduction peut être expliquée par plusieurs facteurs tels que: 1) les fibres traitées sont plus hydrophobes, ce qui nuit à la pénétration et l'adhésion de l'adhésif causant une chute de la cohésion interne; 2) le traitement à haute température entraîne une dégradation du bois résultant en une perte de poids donc l'ébauche a une plus grande quantité de fibres pour une même masse volumique, ce qui augmente la surface spécifique et diminue la teneur en adhésif par unité de surface causant une chute de la cohésion interne; 3) le traitement à haute température a un impact sur le profil de masse volumique du panneau.

Le traitement des fibres à haute température n'a pas montré des effets significatifs sur le profil de masse volumique des panneaux MDF. Toutefois, le profil de masse volumique des panneaux MDF produits à partir des fibres traitées à haute température ont été plus aplatis que ceux des panneaux produits à partir des fibres non traitées, avec de plus faibles masses volumiques aux surfaces ou au centre du panneau. Ce phénomène explique, en partie, la réduction du module de rupture et de la cohésion interne des panneaux MDF dans certains cas.

Les angles de contact en avance et en retrait des panneaux MDF produits à partir des fibres traitées à haute température ont montré une augmentation hautement significative au seuil de 0,01. L'absorption d'eau par capillarité a réduit suite aux traitements à haute température au seuil de 0,01. Ces résultats montrent que les fibres traitées à haute température sont devenues moins hygroscopiques, ce qui montre une plus grande résistance à l'absorption d'eau mais d'un autre côté ceci peut nuire à l'adhésion et au revêtement des surfaces des panneaux lorsqu'une surface hydrophile est requise.

Les analyses de spectroscopie des photoélectrons ont montré une légère réduction du ratio O/C avec l'augmentation de la température ainsi qu'une réduction du ratio C1/C2 avec le traitement. Malheureusement, la spectroscopie des photoélectrons n'a pas montré

les résultats attendus car une augmentation du ratio C1/C2 était espérée pour les fibres traitées à haute température, ce qui indiquerait une réduction des groupes hydroxyles des polymères des parois cellulaires responsables de l'absorption d'eau. L'inconsistance de ces résultats peut être expliquée par le mélange des fibres de bois de résineux (épinette noire, sapin baumier et pin gris) et feuillus (bouleau blanc) utilisé dans cette étude et par l'hétérogénéité du traitement dû au gradient de température obtenu dans le four à vide. En plus, des analyses statistiques n'ont pas pu être réalisées afin de signaler des différences significatives à cause du petit nombre d'analyses de spectroscopie des photoélectrons.

RECOMMANDATIONS

Dans les travaux futurs, nous recommandons l'utilisation d'un plus grand nombre de répétitions et la fabrication des panneaux de plus grande dimension afin de déterminer d'une façon plus précise les effets du traitement des fibres à haute température sur les propriétés mécaniques et sur le profil de masse volumique des panneaux MDF. Nous recommandons aussi l'étude du traitement des fibres à températures supérieures à 180°C, toutefois, un compromis doit être établi entre les propriétés physiques et mécaniques du panneau. L'effet de l'espèce de bois et de la teneur en humidité initiale des fibres doit être étudié lors du traitement à haute température.

Nous recommandons également l'utilisation des nouvelles méthodes d'application du polypropylène malaté aux fibres afin d'améliorer sa distribution à l'intérieur du panneau. Le polypropylène malaté en solution ou mélangé à un adhésif liquide pourrait améliorer sa distribution et par conséquent améliorer les propriétés physiques et mécaniques des panneaux composites à base de bois.

Des études sur l'effet de ces traitements sur l'adhésion et les revêtements des surfaces des panneaux MDF sont nécessaires afin de déterminer jusqu'à quel point un panneau plus hydrophobe peut nuire à la finition des surfaces. Les effets des traitements sur la dureté et l'usinage des surfaces et des chants entre autres propriétés des panneaux MDF doivent aussi être étudiés.

L'utilisation de fibres provenant d'une unique espèce de bois peut rendre plus facile la détermination des changements chimiques ayant lieu dans la structure du bois lors des traitements physico-chimiques.

En pratique, les panneaux MDF produits avec le polypropylène malaté pourraient être

utilisés pour des applications intérieures qui exigent un matériel plus résistant à l'eau et à haute humidité relative tel que les salles des bains.

Les panneaux MDF produits à partir des fibres traitées à haute température pourraient être utilisés pour les applications intérieures où un matériel plus résistant à l'eau est exigé cependant ce traitement n'offre pas, selon les conditions utilisées dans cette étude, une bonne résistance aux variations d'humidité relative.

L'addition du polypropylène maléaté est le traitement le plus envisageable au niveau industriel car il peut être ajouté directement aux fibres de bois avant la conformation de l'ébauche sans le besoin d'un traitement additionnel.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alberta Research Council. 1987. Dimensional Stabilization State of the Art Review. FP 2.4.1. Industrial Technologies Department. Forest Products Program. Edmonton, Alberta, 99 p.
- Andrade, J. D. 1985. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Dans Andrade, J. D. (ed.). Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers. Plenum Press, New York. Vol. I, p. 105-163.
- ANSI. 2002. American National Standard. ANSI A208.2-2002. Medium Density Fiberboard (MDF) for Interior Applications. National Particleboard Association, USA. 11 p.
- ASTM. 1996. Standard Test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base and Particle Panel Materials. ASTM D1037-96a. Philadelphia, Pa.
- Balatinecz, J. J.; Park, B. D.; Woodhams, R. T.; Fructl, R. A.; Garand, P. R.; Iaboni, S.; Law, S. et Paul, S. I. 1993. Reactive Processing of Wood Fiber Composite. Dans Hon, D. N.-S. (ed) *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. p. 94-100.
- Bledzki, A. K. et Gassan, J. 1999. Composites Reinforced with Cellulose Based Fibers. Prog. Polym. Sci. 24: 221-274.
- Bourgois, J.; Bartholin M. C. et Guyonnet, R. 1989. Thermal Treatment of Wood: Analysis of the Obtained Product. Wood Sci. Technol. 23: 303-310.
- Briggs, D. et Seah, M. P. 1990. Practical Surface Analysis. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Vol. I. 2nd edition. John Wiley and Sons. New York. p. 1-17.
- Browning, B. L. 1963. The Wood-Water Relationship in the Chemistry of Wood. New York: Wiley. p. 405-439.
- Chauhan, S. S.; Aggarwal, P.; Karmarkar, A. et Pandey, K. K. 2001. Moisture Adsorption Behaviour of Esterified Rubber Wood (*Hevea brasiliensis*). Holz Roh-Werkst. 59: 250-253.
- Chow, P.; Bao, Z.; Youngquist, J. A.; Rowell, R. M.; Muehl, J. H. et Krzysik, A. M. 1996. Properties of Hardboards Made From Acetylated Aspen and Southern Pine. Wood Fiber Sci. 28 (2): 252-258.
- Chowdhury, M. J. A. et Humphrey, P.E. 1999. The Effect of Acetylation on the Shear Strength Development Kinetics of Phenolic Resin-To-Wood Bonds. Wood Fiber Sci. 31 (3): 293-299.
- Chowdhury, S. et Yamada, V. 2005. Mechanism to Improve Toughness and Moisture Resistance

of a Typical OSB Resin. Forest Prod. Society 59th International Convention. Québec, QC, Canada.

- Christensen, G. N. et Kelsey, K. E. 1959. The Sorption of Water Vapour by the Constituents of Wood. *Holz Roh-Werkst.* 17 (5): 178-204. Dans Suchsland, O. (ed.). *Wood Science Seminar. Stabilization of the Cell Wall.* Dans Rowell, R. M. 1988. *Can the Cell Wall be Stabilized?* East Lansing, Mich.: Michigan State University. p. 53-63.
- Clemons, C.; Young, R. A. et Rowell, R. M. 1992. Moisture Sorption Properties of Composite Boards from Esterified Aspen Fiber. *Wood Fiber Sci.* 24 (3): 353-363.
- Dai, C. et Steiner, P. R. 1993. Compression Behavior of Randomly Formed Wood Flake Mats. *Wood Fiber Sci.* 25 (4): 349-358.
- Dunk, M. 1999. The State-of-the-Art of Aminoplastic Glue Resins. Dans Christiansen, A. W. et Pilatio, L. A. (eds.). *International Contributions to Wood Adhesion Research. Proc. 7267.* Forest. Prod. Soc. Madison, WI. p. 86-92.
- Elbez, G. 1978. Étude de la mouillabilité du bois. *Holzforschung* 32 (3): 82-92.
- Elbez, G. et Bentz, D. 1991. *Le collage du bois.* Centre technique du bois et de l'ameublement. Paris, France. 216 p.
- Felix, J. et Gatenholm, P. 1991. The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 42: 609-620.
- Garcia, R. A. 2001. Contribution à l'étude du procédé de pressage à chaud des panneaux MDF. Mémoire de maîtrise. Université Laval. Québec, Canada. 92 p.
- Garcia, R. A.; Cloutier, A. et Riedl, B. 2005a. Dimensional Stability of MDF Panels Produced from Fibers Treated with Maleated Polypropylene Wax. *Wood Sci. Technol.* 39 (8): 630-650.
- Garcia, R. A.; Cloutier, A. et Riedl, B. 2005b. Dimensional Stability of MDF Panels Produced from Heat-Treated Fibers. Soumis à la revue *Holzforschung*.
- Gardner, D. J.; Generalla, N. C.; Gunnells, D. W. et Wolcott, M. P. 1991. Dynamic Wettability of Wood. *Langmuir* 7: 2498-2502.
- Gatchell, C. J.; Heebink, B. G. et Hefty, F. V. 1966. Influence of Component Variables on Properties of Particleboard for Exterior Use. *Forest Prod. J.* 16 (4): 46-59. Dans Vital, B. R.; Wilson, J. B. et Kanarek, P. H. 1980. Parameters Affecting Dimensional Stability of Flakeboard and Particleboard. *Forest Prod. J.* 30 (12): 23-29.
- Gatenholm, P.; Felix, J.; Klason, C. et Kubát, J. 1993. Methods for Improvement of Properties of Cellulose-Polymer Composites. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials.* M. Dekker. New York. p. 20-24.
- Geibler, E. 1983. Dimensional Stabilization of Wood by Moisture – Heat – Pressure –Treatment. *Holz Roh-Werkst.* 41 (1): 87-94. Dans Edmonton: Canadian Forestry Service and the Alberta Forest Service (eds.). 1987. Dimensional Stabilization State of the Art Review FP 2.4.1. 1987. Alberta Research Council. Industrial Technologies Department. Forest Products

- Program. Edmonton, Alberta, 99 p.
- Geimer, R. L. 1982. Dimensional Stability of Flakeboards as affected by Board Specific Gravity and Flake alignment. *Forest Prod. J.* 32 (8): 44-52.
- Geimer, R. L.; Herian, V. L. et Xu, D. 1997. Influence of Juvenile Wood on Dimensional Stability and Tensile Properties of Flakeboard. *Wood Fiber Sci.* 29 (2): 103-120.
- Greubel, D. et Paulitsch, M. 1977. Investigations on Dimensional Changes in the Plane of Particleboard. III Effet of Raw Material Composition and Processing Variables on the Dimensional Changes in Phenolic-Resin Bonded Particleboard. *Holz Roh-Werkst.* 31 (11): 413-420. Dans Vital, B. R.; Wilson, J. B. et Kanarek, P. H. 1980. Parameters Affecting Dimensional Stability of Flakeboard and Particleboard. *Forest Prod. J.* 30 (12): 23-29.
- Halligan, A. F. 1970. A Review of Thickness Swelling in Particleboard. *Wood Sci. Technol.* (4): 301-312.
- Halligan, A. F. et Schniewind, A. P. 1972. Effect of Moisture on Physical and Creep Properties of Particleboard. *Forest Prod. J.* 22 (4): 41-48. Dans Youngquist, J. A.; Krzysik, A. et Rowell, R. M. 1986. Dimensional Stability of Acetylated Aspen Flakeboard. *Wood Fiber Sci.* 18 (1): 90-98.
- Harless, T. E. G.; Wagner, F. G.; Short, P. H.; Seale, R. D.; Mitchell, P. H.; et Ladd, D. S. 1987. A Model to Predict the Density Profile of Particleboard. *Wood Fiber Sci.* 19 (1): 81-92.
- Hse, G.-Y. 1975. Properties of Flakeboards from Hardwoods Growing on Southern Pine Sites. *Forest Prod. J.* 25 (3): 48-53.
- Hsu, W. E.; Schwald, W. et Shields, J. A. 1989. Chemical and Physical Changes Required for Producing Dimensionally Stable Wood-Based Composites. *Wood Sci. Technol.* 23: 281-288.
- Hsu, W. E. 1997. Wood Quality Requirements for Panel Products. Dans Zhang, S. Y.; Gosselin, R.; Chauret, D. *Proceedings of the CTIA/IUFRO International Wood Quality Workshop. Quebec, 18-22 août.* p. 7-10.
- Johns, W. E. et Niazi, K. A. 1980. Effect of pH and Buffering Capacity of Wood on the Gelation Time of Urea-Formaldehyde Resin. *Wood and Fiber* 12 (4): 255-263.
- Kajita, H. et Imamura, Y. 1993. Chemically Modified Particleboards. Dans Shiraishi, N.; Kajita, H. et Norimoto, M. (eds.). *Recent Research on Wood and Wood-Based Materials.* The Society of Materials Science, Japan. *Curr. Jpn. Mater. Res.* (11): 67-74.
- Kamdem, D. P.; Pizzi, A. et Jermannaud, A. 2002. Durability of Heat-Treated Wood. *Holz Roh-Werkst.* 60: 1-6.
- Kazayawoko, M.; Balatinecz, J. J.; Woodhams, R. T. et Sochi, R.N.S. 1998. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Lignocellulosic Materials Treated with Maleated Polypropylenes. *J. Wood Chem. Technol.* 18 (1): 1-26.
- Kazayawoko, M.; Balatinecz, J. J. et Matuana, L. M. 1999a. Surface Modification and Adhesion Mechanisms in Woodfiber-Polypropylene Composites. *J. Mater. Sci.* 34: 6189-6199.

- Kazayawoko, M.; Balatinecz, J. J. et Sodhi, R. N. S. 1999b. X-ray Photoelectron Spectroscopy of Maleated Polypropylene Treated Wood Fibers in a High-Intensity Thermokinetic Mixer. *Wood Sci. Technol.* 33: 359-372.
- Kigushi, M. et Suzuki, M. 1985. Physical Properties of Particleboard with Acetylated Chips and Binder. *Mokuzai Gakkaishi* 31(3): 200-208. Dans Kajita, H. et Imamura, Y. 1993. Chemically Modified Particleboards. Dans Shiraishi, N.; Kajita, H. et Norimoto, M. (eds.). *Recent Research on Wood and Wood-Based Materials*. The Society of Materials Science, Japan. *Curr. Jpn. Mater. Res.* (11): 67-74.
- Kishi, H.; Yoshioka, M.; Yamanoi, A. et Shiraishi, N. 1988. Composites of Wood and Polypropylenes I. *Mokuzai Gakkaishi* 34 (2): 133-139. Dans Matsuda, H. 1996. Chemical Modification of Solid Wood. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. p. 159-183.
- Khan, M. A.; Idriss Ali, K. M. et Basu, S. C. 1993. IR Studies of Wood Plastic Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 49: 1547-1551.
- Klinga, L. O et Tarkow, H. 1966. Dimensional Stabilization of Hardboard by Acetylation. *Tappi* 49 (1): 23-27.
- Koch, G. S.; Klareich, F.; et Exstrum, B. 1987. *Adhesives for the Composite Wood Panel Industry*. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA. 144 p.
- Kollmann, F. et Fengel, D. 1965. Changes in the Chemical Composition of Wood by Thermal Treatment. *Holz Roh-Werkst.* 23 (12): 461-468. Dans Kamdem, D. P.; Pizzi, A. et Jermannaud, A. 2002. Durability of Heat-Treated Wood. *Holz Roh-Werkst.* 60: 1-6.
- Kollmann, F. F. P. et Côté-Jr. W. A. 1968. *Principles of Wood Science and Technology. I Solid Wood*. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. 502 p.
- Kolosick, P. C.; Myers, G. E. et Koutsky, J. A. 1993. Bonding Mechanisms Between Polypropylene and Wood: Coupling Agent and Crystallinity Effects. Dans Wolcott, M. P. (ed.). *Wood Fiber/ Polymer Composites: Fundamental Concepts, Processes, and Material Options*. Forest Products Society. p. 15-19.
- Korai, H.; Kiguchi, M.; Hosoya, S.; Suzuki, S.; Hirano, Y. et Iwata, R. 2001. Improvement of Fiberboard Made from Acetylated Fibers by Ozonation I: Effect of Ozonation on Mechanical Properties. *J. Wood Sci.* 47: 24-29.
- KRÜSS GmbH. 1993. K121 Contact Angle and Adsorption Measuring System. Users Manual. Hamburg.
- Krzysik, A. M.; Youngquist, J. A.; Myers, G. E.; Chahyadi, I. S. et Kolosick, P. C. 1990. Wood-Polymer Bonding in Extruded and Nonwoven Web Composite Panels. Dans Conner, A. H.; Christiansen, A. W.; Myers, G. E.; River, B. H.; Vick, C., B. et Spelter, H. N. (eds.). *Wood Adhesives*. Ed. Symp. of USDA Forest Service. Forest Products Laboratory and the Forest Products Research Society, Madison, WI. p. 183-189.
- Krzysik, A. M. et Youngquist, J. A. 1991. Bonding of Air-Formed Wood Fibre/ Polypropylene Fibre Composites. *Int. J. Adhes. Adhesives* 11 (4): 235-240.

- Landrock, A. H. 1985. *Adhesives Technology Handbook*. Noyes Publications. Park Ridge, New Jersey, USA. 444 p.
- Larsson Brelid, P. et Simonson, R. 1999. Acetylation of Solid Wood Using Microwave Heating. Part 2: Experiments in Laboratory Scale. *Holz Roh-Werkst.* 57: 383-389.
- Larsson Brelid, P.; Simonson, R. et Risman, P. O. 1999. Acetylation of Solid Wood Using Microwave Heating. Part 1: Studies of Dielectric Properties. *Holz Roh-Werkst.* 57: 259-263.
- Lehmann, W. F. 1964. Retarding dimensional changes in particleboards. Information Circular 20. Oregon State University, Corvallis. Dans Halligan, A. F. 1970. A Review of Thickness Swelling in Particleboard. *Wood Sci. Technol.* (4): 301-312.
- Liu, F. P.; Wolcott, M. P.; Gardner, D. J. et Rials, T. G. 1994. Characterization of the Interface Between Cellulosic Fibers and a Thermoplastic Matrix. *Composite Interfaces* 2 (6): 419-432. Dans Gomez-Bueso, J.; Westin, M.; Torgilsson, R.; Olesen, P. O. et Simonson, R. 1999. Composites Made from Acetylated Lignocellulosic Fibers of Different Origin. Part II. The Effect of Nonwoven Fiber Mat Composition Upon Molding Ability. *Holz Roh-Werkst.* 57 : 178-184.
- Lu, J. Z.; Wu, Q. et McNabb, Jr. H. S. 2000. Chemical Coupling in Wood Fiber and Polymer Composites: A Review of Coupling Agents and Treatments. *Wood Fiber Sci.* 32 (1): 88-104.
- Mahlberg, R.; Paajanen, L.; Nurmi, A.; Kivistö, A.; Koskela, K. et Rowell, R. M. 2001. Effect of Chemical Modification of Wood on the Mechanical and Adhesion Properties of Wood Fiber/Polypropylene Fiber and Polypropylene/ Veneer Composites. *Holz Roh-Werkst.* 59: 319-326.
- Margosian, R. 1995. The Outlook for Particleboard and MDF. Dans Christiansen, A. W. et Conner, A. H. (eds.). *Wood Adhesives*. Proceedings of USDA Forest Service. Forest Products Laboratory and Forest Products Society. Madison, WI. p. 14-20.
- Matsuda, H. 1987. Preparation and Utilization of Esterified Woods Bearing Carboxyl Groups. *Wood Sci. Technol.* 21: 75-88.
- Matsuda, H.; Ueda, M.; et Murakami, K. 1988. Oligoesterified Woods Based on Anhydride and Epoxide I. Preparation and Dimensional Stability of Oligoesterified Woods by Stepwise Addition Reactions. *Mokuzai Gakkaishi* 34 (2): 140-148. (In Japanese) Dans Matsuda, H. 1996. Chemical Modification of Solid Wood. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. p. 159-183.
- Matsuda, H. 1996. Chemical Modification of Solid Wood. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*.: M. Dekker. New York. p. 159-183.
- Matuana, L. M.; Balatinecz, J. J.; Sodhi, R. N. S. et Park, C. B. 2001. Surface Characterization of Esterified Cellulosic Fibers by XPS and FTIR Spectroscopy. *Wood Sci. Technol.* 35: 191-201.
- Maylor, R. 1995. New Melamine Modified Binders for Moisture Resistant MDF. Dans Christiansen, A. W. et Conner, A. H. (eds.). *Wood Adhesives*. Proceedings of USDA Forest Service. Forest Products Laboratory and Forest Products Society. Madison, WI. p. 115-121.

- Meshitsuka, G. et Isogai, A. 1996. Chemical Structures of Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. p. 11-33.
- Mohanakrishnan, C. K.; Narayan, R. et Nizio, J. D. 1993. Reactive extrusion processing of Polypropylene-Lignocellulosic Blend Materials. Dans Wolcott, M. P. (ed.). *Wood Fiber/ Polymer Composites*. Forest Product Society. p. 57-62.
- Myers, G. E.; Chahyadi, I. S.; Gonzalez, C. et Coberly, C. A. 1993. Wood Flour and Polypropylene Composites: Influence of Maleated Polypropylene Concentration and Extrusion Temperature on Properties. Dans Wolcott, M. P. (ed.). *Wood Fiber/ Polymer Composites*. Forest Product Society. p. 49-56.
- Nakano, T. et Miyazaki, J. 2003. Surface Fractal Dimensionality and Hygroscopicity for Heated Wood. *Holzforschung* 57 (3): 289-294.
- Nishimoto, K. et Imamura, Y. 1985. Mokuzai Kogyo (J. Wood Technol. Assoc., Jpn), 40, 14. Dans Kajita, H. et Imamura, Y. 1993. Chemically Modified Particleboards. Dans Shiraishi, N.; Kajita, H.; Norimoto, M. (ed.). *Recent Research on Wood and Wood-Based Materials*. The Society of Materials Science, Japan. *Curr. Jpn. Mater. Res.* (11): 67-74.
- Norimoto, M. 1996. Viscoelastic Properties of Chemically Modified Wood. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. p. 311-330.
- Norimoto, M. 2001. Chemical Modification of Wood. Dans Hon, D. N.-S. et Shiraishi, N. (eds.). *Wood and Cellulosic Chemistry*. M. Dekker. New York. p. 573-598.
- Ohkoshi, M. 1996. Wood (Chemical Modification). *Polymeric Materials Encyclopedia*. Vol. 11: 8714-8719.
- Ohmae, K.; Norimoto, M. et Minato, K. 1997. Dimensional Change of Wood by Chemical Treatment. *Bulletin of the Wood Research Institute*. Kyoto University, Uji, Kyoto, Japan. p.42-45.
- Olsen, D. J. 1991. Effectiveness of Maleated Polypropylene as Coupling Agents for Wood Flour/Polypropylene Composites. ANTEC, Proc. 49th Annual Technical Conference, Montreal, Canada. Society of Plastics Engineers, Brookfield, CT. pp. 1886-1891. Dans Lu, J. Z.; Wu, Q. et McNabb, Jr. H. S. 2000. Chemical Coupling in Wood Fiber and Polymer Composites: A Review of Coupling Agents and Treatments. *Wood Fiber Sci.* 32 (1): 88-104.
- Papadopoulos, A. N. et Traboulay, E. 2002. Dimensional Stability of OSB made from Acetylated Fir Strands. *Holz Roh-Werkst.* 60: 84-87.
- Park, B. D.; Riedl, B.; Hsu, E. W. et Shields, J. 1999. Hot-Pressing Process Optimization by Response Surface Methodology. *Composite and Manufactured Products*. *Forest Prod. J.* 49 (5): 62-68.
- Park, B. D.; Wi, S. G.; Lee, K. H.; Singh, A. P.; Yoon, T.-H. et Kim, Y. S. 2004. X-ray Photoelectron Spectroscopy of Rice Husk Surface Modified with Maleated Polypropylene and Silane. *Biomass and Bioenergy* 27: 353-363.

- Pétrissans, M.; Gérardin, P.; El bakali, I. et Serraj, M. 2003. Wettability of Heat-Treated Wood. *Holzforschung* 57: 301-307.
- Plackett, D. V. et Dunningham, E. A. 1991. Proceedings of the International Symposium on Chemical Modification of Wood, Kyoto, Japan. p. 136-141. Dans Plackett, D. V.; Dunningham, E. A. et Singh, A. P. 1996. Weathering of Chemically Modified Wood. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. p. 277-294.
- Plackett, D. V.; Dunningham, E. A. et Singh, A. P. 1996. Weathering of Chemically Modified Wood. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. p. 277-294.
- Press, W. A. 1990. Wax : Types and Applications. Proceedings of the NPA Resin and Blending Seminar. National Particleboard Association, Gaithersburg, Maryland, USA. p. 29-34.
- Rapp, A. O. 2001. Review on Heat Treatments of Wood. Proceedings of Special Seminar held in Antibes, France. European Commission Research Directorate, Brussels, Belgium. 68 p.
- Rost, F. W. D. 1992. *Fluorescence Microscopy*. Volume II. Cambridge University Press, Cambridge, Great Britain. 457 p.
- Rowell, R. M. 1975. Chemical Modification of Wood: Advantages and Disadvantages. *American Wood Preserv. Assoc. Proc.* 71: 41-51.
- Rowell, R. M. 1982. Distribution of Acetyl Groups in Southern Pine Reacted With Acetic Anhydride. *Wood Sci.* 15 (2): 172-182.
- Rowell, R. M. 1984. Dans Rowell, R. M. (ed.). *The Chemistry of Solid Wood*. ACS, Washington, D.C. p. 175-210.
- Rowell, R. M.; Tillman, A. M. et Simonson, R. 1986a. A Simplified Procedure for the Acetylation of Hardwood and Softwood Flakes for Flakeboard Production. *J. Wood Chemistry and Technology* 6 (3): 427-448.
- Rowell, R. M.; Tillman, A. M. et Zhengtian, L. 1986b. Dimensional Stabilization of Flakeboard by Chemical Modification. *Wood Sci. Technol.* 20: 83-95.
- Rowell, R. M. et Banks, W. B. 1987. Tensile Strength and Toughness of Acetylated Pine and Lime Flakes. *Br. Polymer J.* 19: 478-482. Dans Chow, P.; Bao, Z.; Youngquist, J. A.; Rowell, R. M.; Muehl, J. H. et Krzysik, A. M. 1996. Properties of Hardboards Made From Acetylated Aspen and Southern Pine. *Wood Fiber Sci.* 28 (2): 252-258.
- Rowell, R. M.; Youngquist, J. A. et Sachs, I. B. 1987. Adhesive Bonding of Acetylated Aspen Flakes. Part I. Surface Changes, Hydrophobicity, Adhesive Penetration and Strength. *Int. J. Adhesion Adhesives* 7 (4): 183-188. Dans Rowell, R. M. 1996. Physical and Mechanical Properties of Chemically Modified Wood. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. p. 295-310.
- Rowell, R. M. 1988. Can the Cell Wall be Stabilized? Dans Suchsland, O. (ed.). *Wood Science Seminar. Stabilization of the Cell Wall*. East Lansing, Mich.: Michigan State University. p.

53-63.

- Rowell, R. M.; Imamura, Y.; Kawai, S. et Norimoto, M. 1989. Dimensional Stability, Decay Resistance, and Mechanical Properties of Vener-Faced Low-Density Particleboard Made from Acetylated Wood. *Wood Fiber Sci.* 21 (1): 67-79.
- Rowell, R. M.; Cleary, B. A.; Rowell, J. S.; Clemons, C. et Young, R. A. 1993. Results of Chemical Modification of Lignocellulosic Fibers for Use in Composites. Dans Wolcott, M. P. (ed.). *Forest Wood Fiber/ Polymer Composites*. Product Society. p.121-134.
- Rowell, R. M.; Kawai, S. et Inoue, M. 1995. Dimensional Stabilized, Very Low Density Fiberboard. *Wood Fiber Sci.* 27 (4): 428-436.
- Rowell, R. M. 1996. Physical and Mechanical Properties of Chemically Modified Wood. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. p. 295-310.
- Rowell, R. M. 1997. Chemical Modification of Agro-Resources for Properties Enhancement. Dans Rowell, R. M.; Young, R. A.; Rowell, J. K. (eds.). *Paper and Composites from Agro-Based Resources*. CRC Press, Inc. Lewis Publishers. p. 351-375.
- Rowell, R.; Lange, S.; McSweeney, J. et Davis, M. 2002. Modification of Wood Fiber Using Steam. 6th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. Workshop on the Chemical Modification of Cellulosics, Portland, Oregon, USA. (2): 606-615.
- Rozman, H. D.; Kumar, R. N.; Abdul Khalil, H. P. S.; Abusamah, A. et Abu, R. 1997. Chemical Modification of Wood with Maleic Anhydride and Subsequent Copolymerization with Diallyl Phthalate. *J. Wood Chemistry and Technol.* 17 (4): 419-433.
- Rudkin, A. W. 1950. The Role of the Hydroxyl Group in the Gluing of Wood. *Australian J. App. Sci.* 1: 270-283. Dans Rowell, R. M. 1996. Physical and Mechanical Properties of Chemically Modified Wood. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. p. 295-310.
- Saka, S. 2001. Chemical Composition and Distribution. Dans *Wood and Cellulosic Chemistry*. Ed. David N.-S. Hon, Nobuo Shirashi. M. Dekker. New York. p. 51-81.
- Sanadi, A. R.; Young, R. A.; Clemons C. et Rowell, R. M. 1994. Recycled Newspaper Fibers as Reinforcing Fillers in Thermoplastics: Analysis of Tensile and Impact Properties in Polypropylene. *J. Reinf. Plast. Compos.* 13 (1): 54-67.
- Sanadi, A. R.; Caulfield, D. F. et Jacobson, R. E. 1997. Agro-Fiber Thermoplastic Composites. Dans Rowell, R. M.; Young, R. A.; Rowell, J. K. (eds.). *Paper and Composites from Agro-Based Resources*. CRC Press, Inc. Lewis Publishers. p. 377-401.
- Santos, J. A. 2000. Mechanical Behaviour of Eucalyptus Wood Modified by Heat. *Wood Sci. Technol.* 34: 39-43.
- SAS OnlineDoc®. 1999. SAS Institute Inc., Cary, NC, USA. Version eight. <http://v8doc.sas.com/sashtml>

- Seavey, K. C.; Ghosh, I. et Glasser, W. G. 2001. Lyocell Fiber-Reinforced Cellulose Ester Composites. I. Manufacturing Options. *Cellulose* 8: 149-159.
- Seavey, K. C. et Glasser, W. G. 2001. Continuous Cellulose Fiber-Reinforced Cellulose Ester Composites. II. Fiber Surface Modification and Consolidation Conditions. *Cellulose* 8: 161-169.
- Seborg, R. M. ; Millet, M. A. et Stamm, A. J. 1945. Heat Stabilized Compressed Wood (Staypak). *Mech. Eng.* 67 (1): 25-31. Dans Rowell, R.; Lange, S.; McSweeney, J. et Davis, M. 2002. Modification of Wood Fiber Using Steam. 6th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. Workshop on the Chemical Modification of Cellulosics, Portland, Oregon, USA. (2): 606-615.
- Sernek, M.; Kamke, F. A. et Glasser, W. G. 2004. Comparative Analysis of Inactivated Wood Surface. *Holzforschung* 58 (1): 22-31.
- Shi, J. L.; Zhang, S. Y. et Riedl, B. 2005. Effect of Juvenile Wood on Strength Properties and Dimensional Stability of Black Spruce Medium Density Fiberboard Panels. *Holzforschung*, 59 (1): 1-9.
- Solomons, T. W. G. 1997. *Fundamentals of Organic Chemistry*. 5th Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1068 p.
- Son, J. et Gardner, D. J. 2004. Dimensional Stability Measurements of Thin Wood Veneers Using the Wilhelmy Plate Technique. *Wood Fiber Sci.* 36 (1): 98-106.
- Spalt, H. A. 1988. Cell Wall Structure and Dimensional Stability. Dans Suchsland, O. (ed.). *Wood Science Seminar. Stabilization of the Cell Wall*. East Lansing, Mich.: Michigan State University. p. 41-52.
- Stamm, A. J. 1959. Dimensional Stabilization of Wood by Thermal Reactions and Formaldehyde Cross-linking. *Tappi* 42(1): 39-44. Dans Stamm, A. J. 1964. Dimensional Stabilization. Dans *Wood and Cellulose Science*. Ronald Press. New York. 549 p.
- Stamm, A. J. 1960. Modified Woods. U. S. For. Prod. Lab. Report No 2192. Dans Kollmann, F. F. P. et Côté, Jr. W. A. 1968. *Principles of Wood Science and Technology. I Solid Wood*. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. 502 p.
- Stamm, A. J. 1964. Dimensional Stabilization. Dans *Wood and Cellulose Science*. Ronald Press. New York. 549 p.
- Subiyanto, B.; Yusuf, S.; Kawai, S. et Imamura, Y. 1989. Particleboard from Acetylated Albizzia Particle I. The effect of acetyl weight gain on mechanical properties and dimensional stability. *Mokuzai Gakkaishi* 35(5): 412-418. Dans Kajita, H. et Imamura, Y. 1993. Chemically Modified Particleboards. Dans Shiraishi, N.; Kajita, H.; Norimoto, M. (eds.). *Recent Research on Wood and Wood-Based Materials*. The Society of Materials Science, Japan. *Curr. Jpn. Mater. Res.* (11): 67-74.
- Suchsland, O. et Woodson, G. E. 1990. *Fiberboard Manufacturing Practices in the United States*. Forest Products Research Society. Madison, Wisconsin. 263 p.

- Sugiyama, M.; Obataya, E. et Norimoto, M. 1995. Viscoelastic Relaxation of Chemically Treated Woods. Bulletin of the Wood Research Institute. Kyoto University, Uji, Kyoto, Japan. pp. 31-33.
- Sumi Y.; Yale, R. D.; Meyer, J. A.; Leopold, B. et Ranby, B. G. 1964. Accessibility of Wood and Wood Carbohydrates Measured With Tritiated Water. Tappi 47 (10): 621-624.
- Takahashi, M. 1996. Biological Properties of Chemically Modified Wood. Dans Hon, D. N.-S. (ed.). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. M. Dekker. New York. 370 p.
- Takase, S.; Shiraishi, N. et Takahama, M. 1989. Studies on Composites from Wood and Polypropylene. II. J. Appl. Polym. Sci. 37 (3): 645-659.
- Tarkow, H. et Turner, H. D. 1958. The Swelling Pressure of Wood. Forest Prod. J. 8 (7) : 193-197. Dans Rowell, R. M. 1988. Can the Cell Wall be Stabilized ? Wood Science Seminar, East Lansing, Mich.: Michigan State University. p. 53-63.
- Toffey, A. 2000. Dimensional Stability of Wood Composites. Proceeding, Adhesion Society Meeting, USA. p. 147-149.
- Tomek, A. 1966. Die Heißvergütung von Holzspänen, ein neues Verfahren zum Hydrophobieren von Spanplatten. Holztechnol. 7: 157-160. Dans Halligan, A. F. 1970. A Review of Thickness Swelling in Particleboard. Wood Sci. Technol. (4): 301-312.
- USDA 1999. Wood Handbook. Forest Products Laboratory. Madison, WI, USDA, Forest Service. p. G-12.
- Vallet, C.; Alves, E.; Mila, I.; Pollet, B.; Weiland, J.-J.; Guyonnet, R. et Lapierre, C. 2001. Rétification du pin maritime : structure des lignines et propriétés du bois. Les Cahiers Scientifiques du Bois. Volume 2 : 155-165.
- Van Houts, J. H.; Winistorfer, P. M. et Wang, S. 2003. Improving Dimensional Stability by Acetylation of Discrete Layers within Flakeboard. Forest Prod. J. 53 (1): 82-88.
- Vick, C. B. et Rowell, R. M. 1990. Adhesive Bonding of Acetylated Wood. Int. J. Adhesion and Adhesives 10 (4): 263-272.
- Vital, B. R.; Wilson, J. B. et Kanarek, P. H. 1980. Parameters Affecting Dimensional Stability of Flakeboard and Particleboard. Forest Prod. J. 30 (12): 23-29.
- Viitaniemi P. et Jämsä, S. 1994. Modification of Wood with Heat Treatment. VTT Research Report Publications 814, Espoo, Finland. Dans Nuopponen, M.; Vuorinen, T.; Jämsä, S. et Viitaniemi, P. 2003. The Effects of a Heat Treatment on the Behaviour of Extractibles in Softwood Studied by FTIR Spectroscopic Methods. Wood Sci. Technol. 37: 109-115.
- Wälinder, M. E. P. et Johansson, I. 2001. Measurements of Wood Wettability by the Wilhelmy Method. Part 1. Contamination of Probe Liquids by Extractives. Holzforschung 55 (1): 21-32.
- Wälinder, M. E. P. et Ström, G. 2001. Measurements of Wood Wettability by the Wilhelmy Method. Part 2. Determination of Apparent Contact Angles. Holzforschung 55 (1): 33-41.

- Wang, S. et Winistorfer, P. M. 2000. Fundamentals of Vertical Density Profile Formation in Wood Composites. Part II. Methodology of Vertical Density Formation under Dynamic Conditions. *Wood Fiber Sci.* 32 (2): 220-238.
- Winistorfer, P. M.; Moschler Jr., W. W.; Wang, S.; DePaula, E. et Bledsoe, B. L. 2000. Fundamentals of Vertical Density Profile Formation in Wood Composites. Part I. *In-situ* Density Measurement of the Consolidation Process. *Wood Fiber Sci.* 32 (2): 209-219.
- Wolcott, M. P.; Kamke, F. A. et Dillard, D. A. 1990. Fundamentals of Flakeboard Manufacture: Viscoelastic Behavior of the Wood Component. *Wood Fiber Sci.* 22 (4): 345-361.
- Yoshida, Y.; Kawai, S.; Imamura, Y.; Nishimoto, K.; Satou, T. et Nakaji, M. 1986. Production Technology for Acetylated Low-Density Particleboard I. Mechanical properties and dimensional stability. *Mokuzai Gakkaishi* 32(12): 965-971. Dans Kajita, H. et Imamura, Y. 1993. Chemically Modified Particleboards. Dans Shiraishi, N.; Kajita, H.; Norimoto, M. (eds.). *Recent Research on Wood and Wood-Based Materials*. The Society of Materials Science, Japan. *Curr. Jpn. Mater. Res.* (11): 67-74.
- Young, R. A.; Rammon, R. M.; Kelley, S. S. et Gillespie, R. H. 1982. Bond Formation by Wood Surface Reactions: Part I – Surface Analysis by ESCA. *Wood Sci.* 14 (3): 110-119.
- Youngquist, J. A.; Krzysik, A. et Rowell, R. M. 1986. Dimensional Stability of Acetylated Aspen Flakeboard. *Wood Fiber Sci.* 18 (1): 90-98.

ANNEXE A : DETERMINATION OF LIGNIN CONTENTS OF HEAT-TREATED FIBERS

A.1 Method

A.1.1 Modified Klason lignin method

The modified Klason lignin method is derived from the standardized method ASTM D-1106 which is used to determine the insoluble lignin at 72 % sulphuric acid (H₂SO₄). In the modified method, 150 mg of fibers were impregnated with 3 ml of 72 % sulphuric acid and placed in a bath with a controlled temperature of 30°C for one hour. After, 84 ml of demineralised water was added to the sample and everything was placed in an autoclave at 125°C for one hour. Sample was cooled and the lignin was filtered. Insoluble lignin was washed with demineralised water until neutral pH and then dried in an oven at 103°C until constant weight. Three replications were realized for each treatment combination resulting in a total of 21 analyses. The lignin content was calculated by the following formula:

$$IL = \frac{W_{lignin}}{W_{fiber}} \times 100 \quad (A.1)$$

where IL = insoluble lignin content (%); W_{lignin} = oven-dry weight of the insoluble lignin or Klason lignin (g); W_{fiber} = oven-dry weight of wood fibers (g).

A.1.2 Spectrophotometric method

The filtrate obtained by the modified Klason lignin was used to determine the soluble lignin content in sulphuric acid by the spectrophotometric method. In this method, 5 ml of 3 % sulphuric acid was added to 5 ml of the filtrate. A spectrophotometer UV was used to measure the absorbance of the solution at a wavelength of 205 nm. Therefore, the soluble lignin content was calculated by the following formula:

$$SL = \frac{CV}{1000 \times W_{fiber}} \times 100 \quad (\text{A.2})$$

where SL = soluble lignin content (%); C = concentration of soluble lignin in the filtrate (g/l); V = total volume of the filtrate (ml); W_{fiber} = oven-dry weight of wood fibers (g).

The concentration of soluble lignin in the filtrate (C) is given by:

$$C = \left(\frac{A}{110} \right) \cdot \left(\frac{V_{final}}{V_{initial}} \right) \quad (\text{A.3})$$

where A = absorbance at a wavelength of 205 nm; V_{final} = final volume of the solution (ml); $V_{initial}$ = initial volume of the solution (ml). The total lignin content was obtained by the addition of insoluble and soluble lignin obtained by both methods.

A.2 Results

A.2.1 Effect of heat treatment on lignin content

Heat-treated fibers showed a darker color than untreated fibers suggesting a modification of their chemical composition (Figure 56). Table 28 presents the soluble and insoluble lignin contents of the heat-treated fibers and untreated fibers obtained by modified Klason lignin and spectrophotometric method for all combinations. Table 29 presents the results of analysis of variance (ANOVA) for lignin contents of heat-treated fibers. Statistical analysis showed no significant differences in insoluble lignin content of fibers obtained by modified Klason lignin method following heat treatment (Table 29).

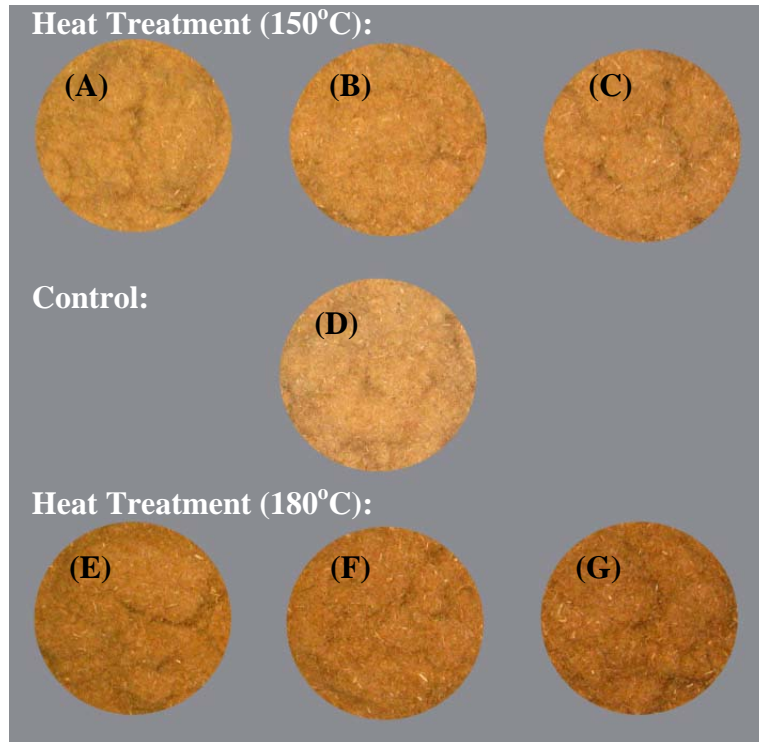


Figure 56 Color of heat-treated fibers. (A) (B) and (C) Heat-treated fibers at 150°C for 15, 30 and 60 minutes, respectively. (D) Untreated fibers. (E) (F) and (G) Heat-treated fibers at 180°C for 15, 30 and 60 minutes, respectively.

Other authors such as Hsu *et al.* (1989); Bourgois *et al.* (1989) and Kamdem *et al.* (2002) used the Klason lignin method to observe changes in lignin contents following heat treatment. Hsu *et al.* (1989) found no significant difference in Klason lignin content for waferboards treated at 240°C. However, Bourgois *et al.* (1989) found a substantial increase of the Klason lignin content of pine wood with an increase of heat treatment temperature from 210°C to 270°C. Also, Kamdem *et al.* (1989) noted an increase of the lignin content of retified wood.

The heat treatment showed a highly significant effect on soluble lignin at a probability level of 0.01 (Table 29). Figure 57 presents the soluble lignin content of heat-treated fibers obtained by spectrophotometric method. The soluble lignin content increased with fiber heat treatment at 180°C for 60 minutes and decreased with fiber heat treatments at 150°C for 15 minutes and 180°C for 30 minutes while the other heat treatments were not

significantly different from the untreated fibers (Table 28). These inconsistent results can be explained by the heterogeneity of fibers because of the mix between hardwood (white birch – *Betula papyrifera* Marshall) and softwood fibers (black spruce – *Picea Mariana* (Mill.) BPS; balsam fir – *Abies balsamea* (L.) Mill.; and jack pine – *Pinus banksiana* Lamb.) and by the heterogeneity of the heat treatment caused by the temperature gradient reached within of vacuum oven. The total lignin content of fibers showed no significant difference following heat treatment.

Table 28 Soluble and insoluble lignin contents of the heat-treated fibers obtained by modified Klason lignin and spectrophotometry methods.

Treatment	Temperature (°C)	Time (minutes)	Insoluble lignin (%)		Soluble lignin (%)		Total lignin (%)	
			Means	Differences of LSM*	Means	Differences of LSM*	Means	Differences of LSM*
Control	20*	0	17.2 (0.8)	A	1.03 (0.06)	B	18.2 (0.8)	A
		15	13.9 (0.4)	A	0.93 (0.06)	C	14.9 (0.4)	A
	150	30	15.7 (1.2)	A	1.03 (0.06)	B	16.7 (1.1)	A
		60	23.2 (12.7)	A	1.00 (0.00)	BC	24.2 (12.8)	A
		15	18.2 (1.3)	A	1.00 (0.00)	BC	19.3 (1.3)	A
		30	18.5 (0.5)	A	0.93 (0.06)	C	19.5 (0.4)	A
180	60	15.3 (0.7)	A	1.23 (0.06)	A	16.6 (0.7)	A	

* room temperature. LSM: least square means. Standard deviation is given in brackets. Means with the same letter are not significantly different.

Table 29 Results of analysis of variance – ANOVA (F values) for lignin contents of heat-treated fibers.

Source of variation	Insoluble lignin	Soluble lignin	Total lignin
Treatment	1.16 ^{NS}	12.93**	1.13 ^{NS}

NS: not significant. ** significant at 0.01 probability level.

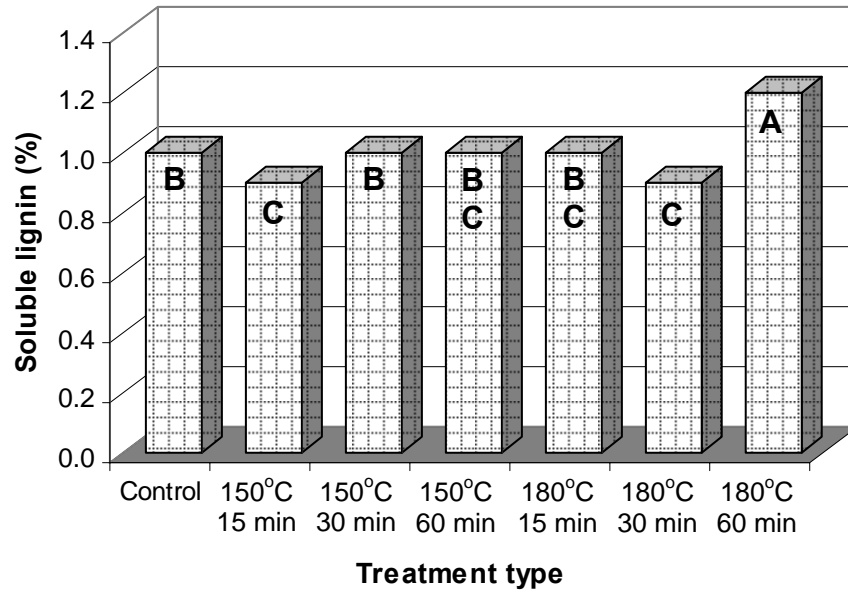


Figure 57 Soluble lignin content of heat-treated fibers obtained by spectrophotometric method.

ANNEXE B : TEMPLATE FOR MDF PANELS CUTTING

B.1 Template for the MDF panels produced from fibers treated with the maleated polypropylene wax

Panels measuring 560 x 460 x 11 mm were manufactured and samples were cut for physical and mechanical tests as shown in Figure 58.

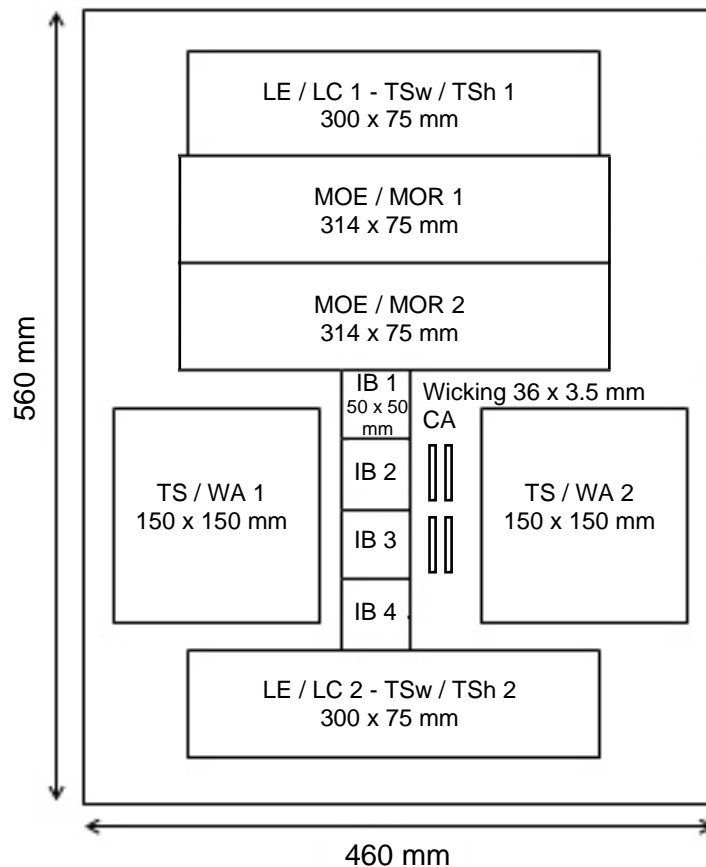


Figure 58 Template for the MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. LE/LC: linear expansion and contraction after repeated relative humidity cycles. TSw/TSh: thickness swelling and shrinkage after repeated relative humidity cycles. MOE/MOR: modulus of rupture and modulus of elasticity. TS/WA: thickness swelling and water absorption after water soaking. IB: internal bond strength. CA: contact angles.

B.2 Template for the MDF panels produced from heat-treated fibers

Panels measuring 350 x 250 x 11 mm were manufactured and samples were cut for physical and mechanical tests as shown in Figure 59. The template presented in Figure 59B was used to cut samples for esterification treatment.

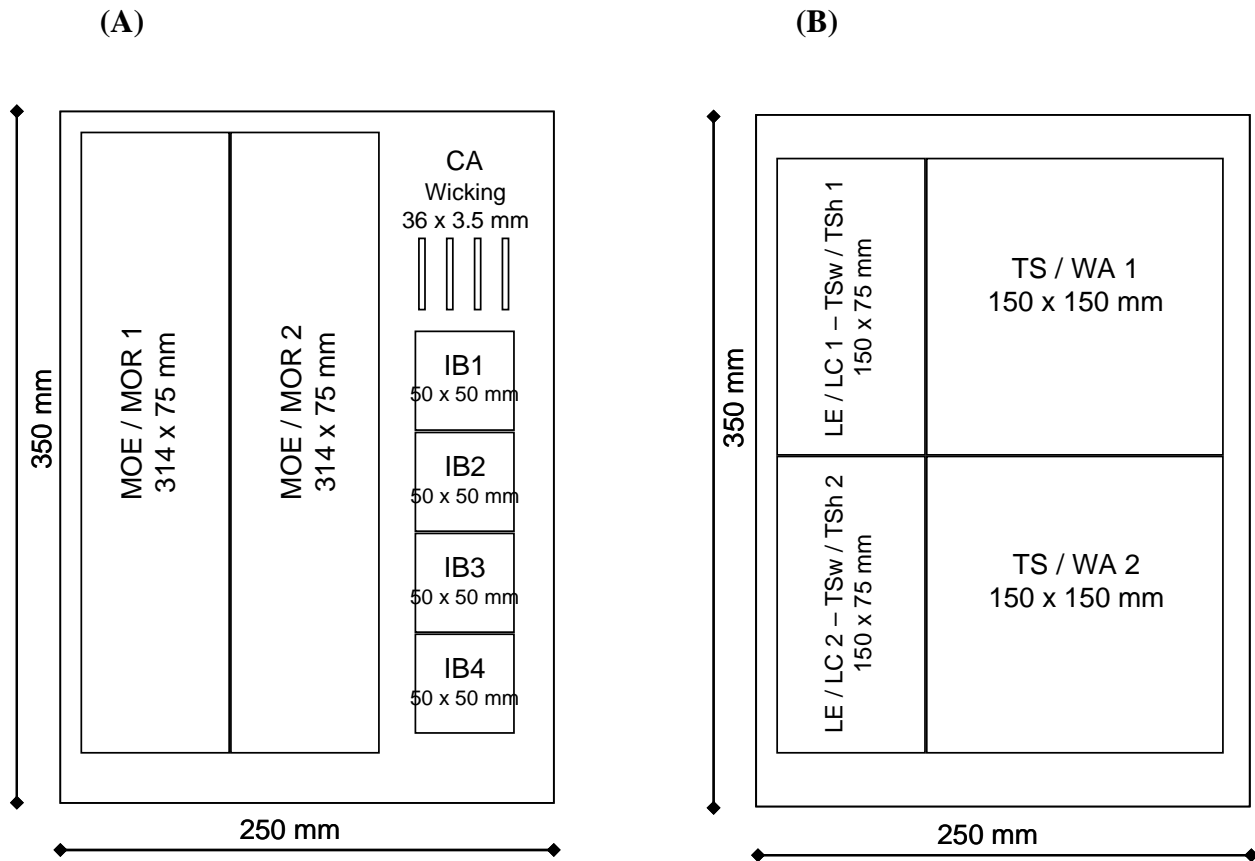


Figure 59 Template for the MDF panels produced from heat-treated fibers. (A) Mechanical and wetting tests. MOE/MOR: modulus of rupture and modulus of elasticity. IB: internal bond strength. CA: contact angles. (B) Physical tests: LE/LC: linear expansion and contraction after repeated relative humidity cycles. TSw/TSh: thickness swelling and shrinkage after repeated relative humidity cycles. TS/WA: thickness swelling and water absorption after water soaking.