

真空热处理日本落叶松木材化学性质的变化

王 谳^{1,2}, 孙柏玲¹, 刘君良¹, 柴宇博¹, 曹金珍²

(1. 中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091; 2. 北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 为了揭示真空热处理对日本落叶松 *Larix kaempferi* 木材的作用机制, 以日本落叶松木材为研究对象, 分别在 160, 180, 200, 220 和 240 ℃的条件下对木材进行真空-常压热处理 4 h。采用 X 射线衍射法研究了热处理对木材结晶性能的影响; 利用傅里叶红外光谱、固体核磁共振和电子自旋共振分析了木材在热处理过程中化学基团和表面自由基的变化。结果表明: 经真空度为 0.05~0.09 MPa 联合常压热处理后, 木材纤维素结晶度的变化趋势为先增大, 后减小, 再增大。未处理材结晶度为 36.21%, 热处理温度为 160, 180, 200, 220 和 240 ℃时, 木材的结晶度分别为 43.56%, 46.26%, 32.09%, 32.66% 和 37.97%。随着热处理温度的升高, 木材中羧基官能团减少, 热处理过程中木材半纤维素发生降解脱除乙酰基, 酚型木质素结构单元增多, 醚化木质素结构单元减少。热处理前后木材表面自由基类型未发生改变, 随着热处理温度的升高, 木材表面自由基的数量增加。真空热处理对半纤维素与木质素产生了不同程度的影响, 对纤维素的影响相对较小, 通过对不同热处理条件下日本落叶松木材化学性质的分析, 进一步阐释了真空热处理对木材的作用机制。图 3 表 2 参 23

关键词: 木材科学与技术; 日本落叶松; 真空热处理; 结晶性能; 傅里叶红外光谱; 核磁共振; 电子自旋共振

中图分类号: S781.4 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2016)06-1052-06

Chemical property changes of vacuum heat-treated *Larix kaempferi* wood

WANG Zhe^{1,2}, SUN Bailing¹, LIU Junliang¹, CHAI Yubo¹, CAO Jinzhen²

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China; 2. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: To understand how vacuum heat treatment affects larch wood, *Larix kaempferi* wood specimens were heat treated in a vacuum at a degree of 0.05–0.09 MPa and under an atmospheric pressure with 160, 180, 200, 220, and 240 ℃ for 4 h. X-ray diffraction (XRD) was used to study the effect of heat treatment on crystallization properties of wood with three replications, the significant differences were analyzed using one-way ANOVA at=0.01 level. The changes of chemical groups and surface free radicals were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), and electron spin-resonance spectroscopy (ESR). After heat treatment, wood samples were ground into powder and passed through a 100-mesh screen, but not a 120-mesh screen for XRD and ESR; passed through a 200-mesh screen for FTIR and NMR. Results obtained after heat treatments showed that the change of cellulose crystallinity increased first, then decreased, and finally increased; the crystallinity of untreated wood was 36.21%, and percent crystallinity of wood for corresponding temperatures was 43.56% at 160 ℃, 46.26% at 180 ℃, 32.09% at 200 ℃, 32.66% at 220 ℃, and 37.97% at 240 ℃. There was a significant difference about the crystallinity at 0.01 level ($P=2.9E-17$). FTIR showed that with an increase of temperature, carbonyl groups and lignin composition were degraded. The solid NMR spectrum showed that during heat treatment hemicellulose degraded and acetyl groups were removed, the

收稿日期: 2015-12-07; 修回日期: 2016-03-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31370558)

作者简介: 王喆, 博士研究生, 从事木材改性研究。E-mail: 790430610@qq.com。通信作者: 刘君良, 研究员, 从事木材功能性改良研究。E-mail: liujunliang@caf.ac.cn

intensities of the phenolic lignin unit of treated samples were higher, and the intensities of the etherified lignin unit of treated samples were lower. ESR showed that the radical type was not changed before or after heat treatment. With an increase in heat treatment temperature, the intensities of free radicals changed. As a consequence, vacuum heat treatment resulted in the degradation of hemicellulose and lignin. Thus, through analysis of the chemical properties of wood with different heat treatments, the effect of vacuum heat treatment on wood was further explained. [Ch, 3 fig. 2 tab. 23 ref.]

Key words: wood science and technology; *Larix kaempferi*; vacuum heat treatment; crystallization characteristics; Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); nuclear magnetic resonance (NMR); electron spin-resonance spectroscopy (ESR)

落叶松 *Larix spp.* 是中国重要的森林树种, 具有生长速度快, 强度高, 耐腐性良好等特点, 广泛用于建材和家装等领域。但落叶松存在干缩系数大、尺寸稳定性差和树脂含量高等缺陷, 严重制约了它在更广阔领域的应用^[1-2]。木材热处理作为一种提高木材尺寸稳定性和耐久性的改性方法得到了广泛的关注, 德国、法国和芬兰等国已实现了木材热处理工业化生产^[3-5]。真空热处理是将木材置于真空状态下, 不借助其他传热介质进行热处理的方法。相比于其他热处理方法, 真空热处理具有较小的强度损失和颜色变化^[6-7]。前人^[8-10]已对木材真空热处理进行了部分研究, 但对真空热处理落叶松木材的研究相对较少。本研究以日本落叶松 *Larix kaempferi* 为试验材料, 利用 X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱、固体核磁共振和电子自旋共振, 研究了真空热处理对木材结晶特性、化学基团和表面自由基的影响, 以期从微观层面揭示真空热处理对日本落叶松木材的作用机制, 为更加有效地利用人工林落叶松木材提供理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

日本落叶松木材采自辽宁省清原县, 平均胸径为 28 cm, 树高约 20 m。选取无开裂、腐朽、变色等可见缺陷的试材, 气干后将试材加工成 400 mm(长) × 40 mm(宽) × 40 mm(厚)的试件, 分组编号。

1.2 试验仪器

精密真空烤箱(型号: HJ-ZK60, 中国东莞恒骏仪器设备有限公司); X 射线衍射仪(型号: D8 Advance, 德国布鲁克公司); 傅里叶红外光谱(型号: TENSOR 27, 德国布鲁克公司); 固体核磁共振仪(型号: AVANCE III, 德国布鲁克公司); 电子顺磁共振波谱仪(型号: ES-FA 200, 日本 JEOL 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 热处理工艺 热处理前, 将试件干燥至绝干。将分组编号的试件放入真空高温热处理箱进行热处理, 抽真空, 当真空气度达到约 0.09 MPa 时, 关闭真空泵。温度从室温升至 100 °C, 保持 30 min, 随后, 升温至所需温度(160, 180, 200, 220, 240 °C), 开始计时, 并保持 4 h。热处理过程中, 真空度维持在 0.05~0.09 MPa 处理 1 h, 常压处理 1 h, 再在真空气度 0.05~0.09 MPa 处理 1 h, 常压处理 1 h。热处理后, 关闭加热装置, 当真空气度降至 40 °C 左右时, 取出试件。

1.3.2 相对结晶度的测定 取 100~120 目未处理材与热处理材木粉, 通过 X 射线衍射仪对样品进行扫描, 测试条件为: X 光管为铜靶($\lambda=0.154$ nm), 辐射管电压 30 kV, 辐射管电流 20 mA, 扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim45^\circ$, 步长为 0.05° , 扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用 Segal 经验法计算相对结晶度, 在衍射强度 $2\theta=22^\circ$ 附近有(002)衍射的极大峰, $2\theta=18^\circ$ 附近有极小峰值。结晶度的计算公式为:

$$C_r = [(I_{002} - I_{am}) / I_{002}] \times 100\%. \quad (1)$$

式(1)中: C_r 为相对结晶度的百分率, I_{002} 是(002)晶格衍射角的极大强度, 即结晶区的衍射强度, I_{am} 为非结晶背景衍射的散射强度。

1.3.3 傅里叶红外光谱分析 取过 200 目未处理材与热处理材木粉, 经 103 °C 干燥后, 在玛瑙研钵中与溴化钾充分研磨混合后置于傅里叶变换红外光谱仪中检测, 红外光谱范围为 4 000~400 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次, 光谱分辨率为 4 cm⁻¹。

1.3.4 固体核磁共振分析 取过200目未处理材与热处理材木粉，利用布鲁克AV400核磁共振波谱仪记录¹³C NMR谱，测试频率75.5 MHz。

1.3.5 电子自旋共振分析 取100~120目未处理材与热处理材木粉，分别称取20 mg木粉。装入石英样品管中，然后置入电子自旋共振谱仪(ESR)设备的谐振腔进行分析测试。测试条件为：微波功率0.998 mW，微波频率9.06 GHz，以Mn标为内标。

2 结果与分析

2.1 真空热处理木材结晶性能的变化

表1为热处理前后日本落叶松木材结晶性能参数。由表1可知：热处理前后木材纤维素002晶面衍射峰的位置未发生明显变化。当热处理温度为160、180、200、220和240 ℃时，木材的结晶度分别为43.56%，46.26%，32.09%，32.66%和37.97%，与未处理材结晶度(36.21%)比较，分别提高了20.30%，27.75%，-11.38%，-9.80%和4.86%，即随着热处理温度的升高，落叶松结晶度的变化呈现先增高、后降低、再增高的趋势。李贤军等^[11]利用高温蒸汽法对马尾松 *Pinus massoniana* 木材进行了热处理，在160~220 ℃热处理温度范围内，马尾松纤维素结晶度的变化同样为先增大、后减小、再增大的趋势。在160、180、200和220 ℃时，马尾松结晶度相比未处理材分别提高了5.07%，8.57%，-36.54%和24.30%。王雪花^[12]利用真空法对粗皮桉 *Eucalyptus pellita* 木材进行了热处理，在160、200、240和280 ℃处理温度时，结晶度相比未处理材分别提高了13.63%，15.97%，-3.46%和1.17%。热处理木材结晶度呈现不同的变化幅度与趋势，可能由于采取不同的热处理方式和利用不同的树种等原因所致。随处理温度的升高，日本落叶松木材结晶度增大的原因可能是纤维素非结晶区内分子链上的羟基互相结合，脱去水分，形成醚键，从而使得纤丝间排列更为紧密，非结晶区间的纤丝变得有序并且向结晶区取向排列，从而增加了木材的纤维素结晶度。随着处理温度继续升高，结晶度呈现下降趋势的原因可能是由于半纤维素降解脱除乙酰基生成乙酸，乙酸破坏了纤维素的构造，使得纤维素的结晶度降低。随处理温度再升高，结晶度再次增加的原因可能是随着热处理温度的升高，非结晶区内部部分降解的纤维素微纤丝产生重结晶，从而再次增大了纤维素的结晶度^[13]。

表1 真空热处理落叶松木材结晶特性

Table 1 Crystallization characteristics of vacuum heat-treated larch wood

处理条件/℃	002晶面角		002晶面角		002晶面角			
	相对结晶度/(°)	%	相对结晶度/(°)	%	相对结晶度/(°)	%		
对照材	22.44	36.21	180	22.36	46.26	220	22.40	32.66
160	22.46	43.56	200	22.38	32.09	240	22.38	37.97

2.2 真空热处理木材的红外光谱分析

图1为对照材和160、200和240 ℃热处理材的傅里叶红外光谱。由图1可知，傅里叶红外光谱图中主要吸收峰的归属如下^[14]：1 738 cm⁻¹为C=O伸缩振动(木聚糖乙酰基)，1 643 cm⁻¹为醣类共轭C—O和C=O伸缩振动，1 595 cm⁻¹为苯环伸缩振动(木质素)，1 510 cm⁻¹为C=C芳香族骨架振动，1 456 cm⁻¹为木糖环CH₂对称弯曲振动，1 425 cm⁻¹主要为木质素C—H变形，1 370 cm⁻¹为C—H弯曲振动，1 336 cm⁻¹为非结晶纤维素OH平面弯曲，1 316 cm⁻¹为结晶纤维素CH₂伸缩振动，1 270 cm⁻¹为C—O伸缩振动，1 058 cm⁻¹为C—O伸缩振动，896 cm⁻¹为异头碳(C₁)振动频率。以相对稳定的1 425 cm⁻¹吸收峰为标准，各吸收峰的相对强度如表2所示。与未处理材相比，随热处理温度的升高，1 738 cm⁻¹附近的C=O伸缩振动相对吸收强度下降，1 643 cm⁻¹附近的共轭C—O和C=O伸缩振动相对吸收

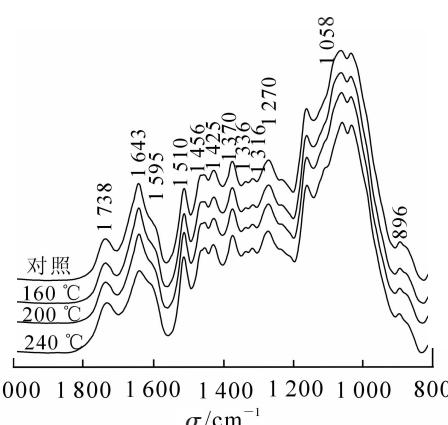


图1 落叶松热处理材及对照材红外光谱
Figure 1 FT-IR of untreated and treated larch wood

强度明显下降, 可能是由于随着热处理温度的升高, 木材中半纤维素发生脱乙酰基反应, 乙酰基降解生成乙酸。另有研究^[15]表明: 1 643 cm⁻¹ 归属于吸着水的吸收强度, 热处理后此吸收强度明显减小, 说明热处理降低了木材的吸水性, 从而提高了木材的尺寸稳定性。1 595 cm⁻¹ 附近的苯环伸缩振动相对吸收强度降低, 可能是由于木材中木素结构发生缩合和降解反应。1 510 cm⁻¹ 附近 C=C 芳香族骨架振动相对吸收强度随处理温度的升高而增强, 说明热处理导致了木材中无定形多糖的降解, 进而使木素的相对含量增长^[16]。热处理后, 1 058 cm⁻¹ 附近的 C—O 伸缩振动相对吸收强度增强, 可能是由于热处理过程中有更多的脂肪醇生成。

表 2 真空热处理落叶松木材红外吸收相对强度

Table 2 Absorbance ratios of vacuum heat-treated larch wood

处理条件/℃	I_{173}/I_{1425}	I_{164}/I_{1425}	I_{159}/I_{1425}	I_{1510}/I_{1425}	I_{1058}/I_{1425}
对照材	0.455	0.898	0.495	0.837	2.078
160	0.391	0.881	0.511	0.843	2.170
200	0.381	0.797	0.513	0.866	2.202
240	0.379	0.760	0.555	0.887	2.229

2.3 真空热处理木材的核磁共振分析

图 2 为对照材和 160, 200 和 240 ℃热处理材的核磁共振碳谱。如图 2 所示, ¹³C-NMR 谱图中主要信号峰的归属如下^[17]: 化学位移 21 为乙酰基的 CH₃—COO, 化学位移 56 为木质素中的一—OCH₃, 化学位移 62 为非结晶区纤维素的 C₆, 化学位移 65 为结晶区纤维素的 C₆, 化学位移 72~75 为纤维素的 C₂, C₃ 和 C₅, 化学位移 84 为非结晶区纤维素的 C₄, 化学位移 89 为结晶区纤维素的 C₄, 化学位移 105 为纤维素的 C₁, 化学位移 110~156 为芳香族碳, 化学位移 148 为愈创木基 C₃, 化学位移 153 为醚化愈创木基 C₄, 化学位移 168~180 为 C=O。由图 2 可知, 与未处理材相比, 热处理材化学位移 21 和 168~180 之间信号峰的相对强度随处理温度的升高呈现减小的趋势, 在处理温度为 240 ℃时, 化学位移 168~180 信号峰几乎消失, 这是由于热处理过程中半纤维素发生降解, 首先脱除乙酰基, 释放解聚催化剂乙酸^[18], 导致乙酰基数量的减少, 此结果与红外光谱分析结果相一致。随着热处理温度的升高, 化学位移 65 与 62 信号峰之间相对强度的比值有增大的趋势, 分别为 1.08(对照材), 1.09(160 ℃), 1.19(200 ℃) 和 1.22(240 ℃); 化学位移 89 与 84 的比值具有同样的趋势, 分别为 0.80(对照材), 0.81(160 ℃), 0.84(200 ℃) 和 0.89(240 ℃), 说明木材经过真空热处理后, 纤维素结晶区碳的比例增长, 真空热处理可能对提高木材相对结晶度产生一定影响。SIVONEN 等^[17]研究了蒸汽热处理对樟子松 *Pinus sylvestris* var. *mongolica* 木材固体核磁共振信号的影响, 采用去卷积法计算了纤维素结晶度指数的大小。结果与本研究结果具有相似的趋势, 即热处理可能对提高木材纤维素结晶度具有一定作用。HAKKOU 等^[19]在氮气环境下对桦树 *Zelkova serrata* 木材进行了热处理发现: 经过热处理后木材化学位移 102 信号峰(半纤维素 C₁)减弱或消失。本研究中并未观察到化学位移 102 出现明显的信号峰, 这可能由于不同树种间半纤维素含量存在差异, 原本相对较弱的化学位移 102 信号峰与其他成分发生了重叠覆盖所致。热处理前后化学位移 125~135 信号峰发生小幅变化, 可能是由于木材芳香核上发生了交联反应。随着热处理温度的升高, 化学位移 148 信号峰强度小幅升高而化学位移 153 信号峰强度小幅下降, 这可能是由于热处理过程中 β—O—4 连接发生断裂, 造成酚型木素结构单元的增多, 醚化木质素结构单元的减少^[20]。

2.4 真空热处理木材的 ESR 分析

木材主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 其中的木质素含有一定数量稳定的自由基。经过光辐

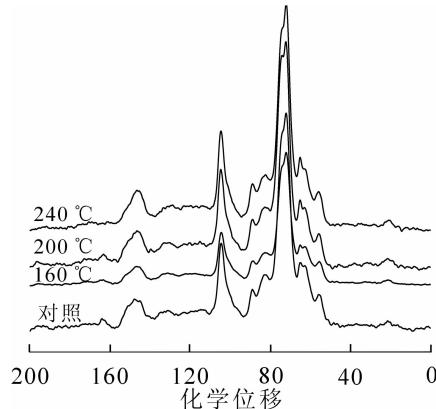


图 2 落叶松热处理材及对照材核磁共振谱

Figure 2 NMR of untreated and treated larch wood

射、机械断裂、酶作用或其他作用，木材同样会产生不同数量或不同类型的自由基^[21-23]。木材中未成对电子的电子云以及未成对电子周围顺磁分子组成等结构信息可以通过电子自旋共振(ESR)加以分析。图3为热处理前后日本落叶松木材表面的ESR谱图。图3中对照材出现了较明显的ESR信号。这是由于测试样品为日本落叶松木粉，经过机械加工后在其表面产生了机械自由基^[21]。与对照材相比，日本落叶松经真空热处理后，波谱的线宽与线型均未发生改变，随着热处理温度的升高，ESR信号峰高度逐渐增大，说明热处理后木材表面的自由基数量增加。

热处理前后表示自由基特征量的g因子未发生变化，均为2.003，说明热处理前后木材产生自由基的类型相似，主要为木质素产生的苯-氧自由基。苯-氧自由基是发色基团，进一步氧化生成使木材颜色加深的醌类化合物。热处理后自由基数量的增加，可能是木材随热处理温度的升高颜色逐渐变深原因之一。SIVONEN等^[17]研究蒸汽热处理对樟子松木材表面自由基的影响结果表明：随热处理温度的升高，木材表面自由基逐渐增多，处理温度升至180℃过程中，樟子松木材表面自由基强度变化较小，当热处理温度为230℃时，处理材表面自由基强度几倍于未处理材表面自由基强度。与之相比，真空热处理对木材表面自由基强度的影响相对较小，这可能是采取的处理方法不同以及采用的树种不同所致。此外，由于真空热处理无需传热介质，对木材颜色变化影响较小，木材自由基较小的变化程度也从一方面解释了产生这一现象的原因。

3 结论

通过对真空热处理日本落叶松木材化学基团与表面自由基的分析，进一步理解了真空热处理对木材的作用机制。真空热处理对日本落叶松木材化学成分产生了不同程度的影响，对木质素与半纤维素的影响相对较大，而对纤维素的影响相对较小。真空热处理后，落叶松结晶度的变化呈现先增高、后降低、再增高的趋势，结晶度的变化可能与木材相关物理力学性能的改善有一定相关性。随着热处理温度的升高，日本落叶松发生热降解，与吸湿性相关基团的相对吸收强度下降，木材的吸湿性下降，对提高木材的尺寸稳定性产生了积极的影响。热处理过程中，日本落叶松木材乙酰基的相对数量有所减少，说明日本落叶松木材半纤维素发生降解，处理温度越高，降解程度越明显；木材纤维素结晶区碳的相对比例增加，进一步说明热处理可能对日本落叶松木材的结晶度产生一定影响。日本落叶松木材酚型木质素结构单元增多，醚化木质素结构单元减少，表明热处理对木质素结构产生一定影响。真空热处理未改变木材表面自由基的类型，木材表面自由基的数量随着处理温度的升高而增多。自由基的变化有助于深入理解热处理过程中木材颜色改变的机制。

4 参考文献

- [1] 孙伟伦, 李坚. 高温热处理落叶松木材尺寸稳定性及结晶度分析表征[J]. 林业科学, 2010, 46(12): 114–118.
SUN Weilun, LI Jian. Analysis and characterization of dimensional stability and crystallinity of heat-treated *Larix* spp. [J]. *Sci Silv Sin*, 2010, 46(12): 114–118.
- [2] 李坚. 木材保护学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 155–166.
- [3] TIRYAKI S, HAMZAÇEBİ C. Predicting modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE) of heat treated woods by artificial neural networks [J]. *Measurement*, 2014, 49(1): 266–274.
- [4] MOHEBBY B, KEVILY H, KAZEMI-NAJAFI S. Oleothermal modification of fir wood with a combination of soybean oil and maleic anhydride and its effects on physico-mechanical properties of treated wood [J]. *Wood Sci Technol*, 2014, 48(4): 797–809.
- [5] OUMAROU N, KOCAEFE D, KOCAEFE Y. Some investigations on moisture injection, moisture diffusivity and thermal conductivity using a three-dimensional computation of wood heat treatment at high temperature [J]. *Int Commun*

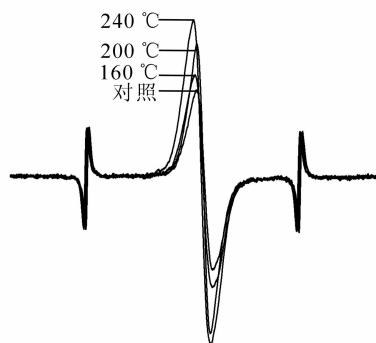


图3 落叶松热处理材及对照材电子自旋共振谱图

Figure 3 ESR of untreated and treated larch wood

- Heat Mass Trans*, 2015, **61**(1): 153 – 161.
- [6] 阳财喜, 阎昊鹏, 刘君良. 桉树真空热处理材表面性能分析[J]. 林业科学, 2010, **46**(10): 130 – 134.
YANG Caixi, YAN Haopeng, LIU Junliang. Surface performance of *Eucalyptus* lumber after vacuum-heat treatment [J]. *Sci Silv Sin*, 2010, **46**(10): 130 – 134.
- [7] WANG Xuehua, FEI Benhua, LIU Junliang. Effect of vacuum heat treatment temperature on physical and mechanical properties of *Eucalyptus pellita* wood [J]. *Rev Bras Saúde Prod Anim*, 2014, **46**(3): 1032 – 1043.
- [8] SRINIVAS K, PANDEY K K. Effect of heat treatment on color changes, dimensional stability, and mechanical properties of wood [J]. *J Wood Chem Technol*, 2012, **32**(4): 304 – 316.
- [9] FERRARI S, CUCCUI I, ALLEGRETTI O. Thermo-vacuum modification of some European softwood and hardwood species treated at different conditions [J]. *BioResources*, 2013, **8**(1): 1100 – 1109.
- [10] KUTNAR A, KRIČEJ B, PAVLIČ M, et al. Influence of treatment temperature on wettability of Norway spruce thermally modified in vacuum [J]. *J Adhes Sci Technol*, 2013, **27**(9): 963 – 972.
- [11] 李贤军, 刘元, 高建民, 等. 高温热处理木材的FTIR和XRD分析[J]. 北京林业大学学报, 2009, **31**(增刊1): 104 – 107.
LI Xianjun, LIU Yuan, GAO Jianmin, et al. Characteristics of FTIR and XRD for wood with high temperature heating treatment [J]. *J Beijing For Univ*, 2009, **31**(supp 1): 104 – 107.
- [12] 王雪花. 粗皮桉木材真空热处理热效应及材性作用机制研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012.
WANG Xuehua. *Thermal Effect and Mechanism of Eucalyptus pellita Wood under Vacuum Heat Treatment* [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2012.
- [13] AKGTTL M, GÜMÜSKAYA E, KORKUT S. Crystalline structure of heat-treated scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and uluda-fir [*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *bornmuelleriana* (Mittf.)] wood [J]. *Wood Sci Technol*, 2007, **41**(3): 281 – 289.
- [14] 李坚. 木材波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 98 – 100.
- [15] YIN Yafang, BERGLUND L, SALMÉN L. Effect of steam treatment on the properties of wood cell walls [J]. *Biomacromolecules*, 2011, **12**(1): 194 – 202.
- [16] WINDEISEN E, WEGENER G. Behaviour of lignin during thermal treatments of wood [J]. *Ind Crop Prod*, 2008, **27**(2): 157 – 162.
- [17] SHANAHAN F. Magnetic resonance studies of thermally modified wood [J]. *Holzforschung*, 2002, **56**(6): 648 – 654.
- [18] NUOPPONEN M, VUORINEN T, JAMSA S, et al. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies [J]. *J Wood Chem Technol*, 2005, **24**(1): 13 – 26.
- [19] HAKKOU M, PÉTRISSANS M, ZOULALIAN A, et al. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis [J]. *Polym Degr Stab*, 2005, **89**(1): 1 – 5.
- [20] CHEN Yao, GAO Jianmin, FAN Yongming, et al. Heat-induced chemical and color changes of extractive-free black locust (*Rosinia pseudoacacia*) wood [J]. *Bioresources*, 2012, **7**(2): 2236 – 2248.
- [21] 许洪林, 张文辉. 木材表面机械自由基的研究[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 1993, **17**(1): 69 – 72.
XU Honglin, ZHANG Wenhui. The studies of mechanical free radicals of wood surfaces [J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci Ed*, 1993, **17**(1): 69 – 72.
- [22] FELBY C, NIELSEN B R, OLESEN P O, et al. Identification and quantification of radical reaction intermediates by electron spin resonance spectrometry of laccase catalyzed oxidation of wood fibers from beech (*Fagus sylvatica*) [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1997, **48**(4): 459 – 464.
- [23] 张文辉, 陈琼. 紫外光下毛竹的自由基与光电子能谱分析[J]. 光子学报, 2012, **41**(8): 893 – 897.
ZHANG Wenhui, CHEN Qiong. Free radical and X-ray photoelectron spectroscopy of moso bamboo after UV-B irradiation [J]. *Acta Photon Sin*, 2012, **41**(8): 893 – 897.