

热处理木材的材性预测与质量控制研究现状与发展

邢 东, 胡建鹏, 姚利宏

(内蒙古农业大学 材料科学与艺术设计学院, 内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要: 木材热处理技术作为一种绿色、环境友好的木材物理改性方法, 不仅能够提高木材尺寸稳定性和生物耐久性, 同时能有效改善木材材色, 因此被广泛应用于人工林速生材的功能性改良。讨论了基于热处理技术研究的部分代表性成果, 总结了当前木材热处理的主要工艺, 并对未来研究提出了展望。目前木材热处理的研究主要集中于: ①高温热处理对木材尺寸稳定性、材色和结晶性等性能的影响机理; ②高温环境对木材主要化学组分的含量及抽提物挥发和裂解过程的影响; ③木质素中酚羟基和表面自由基数量变化和反应活性研究; ④热处理对木材渗透性、漆膜附着力和耐久性等的影 响。在此基础上, 进一步分析了热处理前后木材特征性能(质量或表面色度指数)变化与热处理强度的相关关系。其中质量损失率、处理材色差及氧碳元素比等木材本身特征参数是预测处理材材性的重要参数。未来木材热处理研究应集中于细胞水平的微观力学性能变化与宏观力学性能的影响, 降低木材热处理工艺能耗水平的催化剂开发。结合热处理木材主元素含量或比例、表面材色等特性快速高精度预测其生物耐久性、环境学特性和力学特性等。另一方面, 根据使用环境和要求, 利用预测模型确定热处理的主要工艺参数, 为后续研究提供借鉴和参考。参 48

关键词: 木材学; 木材热处理; 尺寸稳定性; 明度; 性能预测; 综述

中图分类号: S781.4 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2020)04-0793-08

Research review of material prediction and quality control of heat-treated wood

XING Dong, HU Jianpeng, YAO Lihong

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, Inner Mongolia, China)

Abstract: As an environmental-friendly wood physical modification method, wood heat treatment can not only improve the dimensional stability and biological durability but also effectively improve wood color, and is widely used in the functional improvement of fast-growing wood. Some representative research achievements on heat treatment technology are discussed. The traditional processes of wood heat treatment are summarized, and the future research is prospected. The present research on wood heat treatment mainly focuses on the following aspects: (1) the influence mechanism of high temperature heat treatment on such properties as wood dimensional stability, color and crystallization; (2) effects of high temperature environment on the content of the main chemical components, the volatile evaporations and degradation process of wood extraction; (3) changes and reactivity of phenolic hydroxyl and surface free radicals in lignin; (4) effects of heat treatment on wood permeability, paint film adhesion and durability. On this basis, the correlation between changes of wood characteristics (mass or surface chromaticity index) before and after heat treatment and heat treatment intensity is further analyzed. The characteristic parameters of wood such as mass loss rate, color difference of treated

收稿日期: 2019-06-29; 修回日期: 2020-02-10

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (31700484); 内蒙古农业大学高层次人才引进科研启动项目 (NDYB2017-4)

作者简介: 邢东, 讲师, 博士, 从事木材功能性改良研究。E-mail: xing.dong2008@163.com

wood and the ratio of oxygen to carbon elements are important parameters to predict the properties of heat-treated wood. The future research on wood heat treatment should focus on the relation of micromechanical properties at the cell level and the macro-mechanical properties, and the development of catalysts to reduce the energy consumption of wood heat treatment. The biological durability, environmental and mechanical properties of heat-treated wood can be predicted rapidly and accurately based on the content or proportion of the main elements, surface color and other characteristics. On the other hand, the main parameters of heat treatment process are determined by using the prediction model according to the application environment and requirements, which can provide reference for the follow-up study. [Ch, 48 ref.]

Key words: wood science; heat treatment; dimensional stability; lightness; properties prediction; review

木材作为一种具有高强重比/可再生的材料,在不同领域得到广泛应用。然而,由于人工林速生树材生物耐久性较弱,尺寸稳定性差,极大的限制了其使用范围^[1]。在众多木材改性手段中,热处理作为环境友好型改性方法受到广泛关注。热处理木材是通过蒸汽、氮气等气体或导热油作为保护介质和传热介质,将木材加热至 150~260 °C 并保持数小时所制得,木材中的半纤维素和无定型区部分纤维素发生热降解,木质素在热处理过程中发生交联反应,最终木材形成了新的纤维-木质素网络-交联结构^[2-4]。热处理使木材化学成分和结构发生热降解和交联反应等造成处理材材色更深沉优雅,其尺寸稳定性得到有效提升,并且抗微生物能力有所提高。热处理木材以其环境友好特性、沉稳典雅的木材材色、优异的尺寸稳定性和耐久性等受到市场广泛青睐^[5-8],因此,热处理木制品被广泛用于家庭装潢、桑拿房、家具、室外用栅栏、建筑物的外墙板以及海港码头建材等^[7-9]。1920 年 TIEMANN^[10] 通过高温干燥方式降低了木材的平衡含水率;1937 年,STAMM 等^[11] 利用多种气体加热木材以降低其干缩湿胀性,1945 年进一步研究了热处理对木材尺寸稳定性的影响^[1,3]。近年来关于热处理对木材性能影响的研究较多,大多集中于不同热处理工艺对木材尺寸稳定性^[2-5]、木材材色^[12-13]、化学组分变化^[14-15]或力学性能等的影响^[16-18],而探究热处理工艺与处理材质量损失率、结构构成、力学性能和漆膜附着力等的相关关系是优化热处理工艺和预测热处理材产品质量的重要途径和手段之一。本文详述了热处理对木材结晶性、化学组分、力学性能和漆膜性能等的影响,以期今后热处理木材的材性预测和产品质量控制提供详尽的理论支持。

1 热处理工艺

1.1 芬兰碳化木 (Thermowood®)

20 世纪末,木材热改性处理在多国实现了全面的工业化,热处理木材产品迅速进入市场并得到广泛关注。在 1990 年,芬兰技术研究中心实现了木材热处理的工业化,同时将其命名为 Thermowood® 工艺。该工艺采用蒸汽作为导热介质,处理温度为 180~250 °C^[1-2]。Thermowood® 按照热处理强度划分为 Thermo-S 和 Thermo-D,其中 Thermo-S 热处理材用于有良好尺寸稳定性的场合,而 Thermo-D 热处理材用于需要良好耐久性的场合。芬兰技术研究中心还对不同树材分别制定了针叶材和阔叶材的 Thermo-S 和 Thermo-D 处理工艺。

1.2 荷兰帕拉托木材 (Plato Wood®)

Plato Wood® 热处理工艺由 SHELL 创建,主要利用水、蒸汽及空气作为导热介质^[8-10]。其热处理工艺包括:①高温高压饱和蒸汽环境下将木材加热至 150 °C 以上(具体温度需结合热处理树种、处理材用途等确定)保持 4 h 左右;②降温至常规干燥温度,直至木材含水率低于 8%;③升温至 150 °C 以上加热 14 h 左右;⑤冷却和调整过程保持 2 d 左右,调湿并释放处理材内部应力,同样该过程需要考虑树种和板材厚度等因素进行微调。

1.3 法国改性木材 (Retification®)

法国的 Retification® 热处理工艺采用氮气作为保护和导热介质,其阔叶材的热处理技术发展较早。Retification® 工艺一般要求初始木材平衡含水率在 12% 左右,在处理箱内通入氮气作为保护和导热介质(其

中要求处理箱内氧气体积分数低于 2%)，将木材加热至 190 ℃ 以上，保持 6 h 左右并进行调温调湿过程^[10]。

1.4 德国油热处理 (Oil-heat Treatment)

德国将木材浸入充满工业用油或植物油的处理罐内，将木材加热至 180 ℃ 以上保持数小时，该工艺被命名为德国油热处理工艺 (Oil-heat Treatment)。在该热处理工艺之前要求进行恰当的木材预干燥处理。同时要求所选用传热油的沸点高于木材热处理温度。因导热油可快速均匀地加热木材，同时可将木材与空气隔绝保证处理材质量。油热处理过程所涉及的控制参数全部由计算机辅助远程控制，其中参数包括导热油消耗量、油温、内腔压力和处理时间等。基本上所有的树种均可进行油热处理，处理材主要应用于室内装饰、游乐场、景观结构以及其他室外场合等^[2, 10-11]。

另外，近年来还形成了法国的波依斯佩杜尔 (Le Bois Perdure[®]) 工艺、丹麦的木材处理技术 (Wood Treatment Technology, WTT[®]) 和奥地利的哈勃霍尔茨 (Huber Holz[®]) 工艺等^[4-5]。这些工艺主要的区别体现在不同的导热介质、加热温度及对木材初始含水率的要求有所不同。

2 热处理对木材性能的影响

2.1 物理力学性能

2.1.1 尺寸稳定性 目前，已有大量热处理材干缩湿胀特性的研究。孙伟伦等^[1]研究表明：热处理后木材的尺寸稳定性显著提高 40.0%~63.9%。同时，在 180~220 ℃ 范围内，随热处理温度的提高和处理时间的延长，尺寸稳定性逐渐增大，并且热处理温度对其影响更显著^[2-4]。高温环境时木材中相邻纤维素链段-链段间的羟基脱水形成氢键架桥结合；同时，高温造成半纤维全部或部分发生裂解，其中的亲水基团被破坏，从而降低了木材的亲水性，最终使其尺寸稳定性提升^[3]。NAVICKAS 等^[5]认为：高温环境下木材内部的生长和干燥应力得到释放，进一步改善和提高了木材的尺寸稳定性。

2.1.2 木材材色 通过调整热处理的升温曲线以获得不同性能的处理材，实现产品性能的多样化。对浅色甚至惨白的木材进行热处理可有效改善其材色，从而提高其使用价值^[6-7]。HUANG 等^[8]研究了短叶松 *Pinus banksiana*、美洲杨 *Populus tremuloides* 木和桦木 *Betula papyrifera* 热处理所造成的颜色变化，结果表明：热处理后木材明度 L^* 显著下降，即木材颜色变暗。黄蓝色品指数 b^* 有所下降，即木材颜色轻微变黄。BEKHTA 等^[9]和吴再兴等^[4]认为：热处理材材色加深的主要原因是热处理过程中木材内的水分向外迁移时部分水溶性抽提物酚类、黄酮类等化合物随水分迁移到木材表面，使木材褪去原有的色彩，最终造成材色的改变。木材中半纤维素、木质素的降解和氧化，以及低分子物质缩聚反应生成的有色物质也造成木材颜色变化。STAMM 等^[11]对热处理木材进行了紫外老化试验，结果表明：热处理后木材抵抗紫外老化能力略强于未处理材，但热处理材材色暴露在日光下并不稳定，随时间而逐渐褪色至灰白色。FAN 等^[12]认为：热处理后木材材色变化主要是由高温下抽提物的化学反应造成的。另外，SALCA 等^[13]认为：热处理后木材变色与高温过程新生成的醌类氧化物有关，醌类氧化物的增加使更多可见光被吸收，最终造成木材材色加深。

2.1.3 力学性能 INARI 等^[14]研究表明：热处理使木材纤维素、半纤维素和木质素均发生不同程度的热降解反应和结构变化，从而导致其机械强度降低。BORREGA 等^[15]认为：热处理木材力学性能的变化与质量损失率和保护介质的相对湿度有关，当质量损失率低于 3% 时，热处理材力学性能的略微提高与其平衡含水率较低有关。KUBOJIMA 等^[16]将云杉 *Picea asperata* 置于氮气和空气环境下加热至 160 ℃，静态杨氏模量在热处理初期有所增加，随后减小；热处理木材脆性也有所增加；同时空气为保护介质下木材力学性能变化幅度更大。LEE 等^[17]将 50、100、150 和 200 ℃ 热处理橡胶木 *Hevea brasiliensis* 颗粒制得刨花板，结果表明：对原料橡胶木颗粒的热处理能显著改善刨花板的尺寸稳定性，但对机械性能产生了一定的不利影响。JAMALIRAD 等^[18]研究了高温热处理材人工老化后木材的性能变化，结果表明：180 ℃ 热处理基本不会影响木材剪切和弯曲强度，而长期紫外线老化则会影响木材的剪切和弯曲强度。

2.1.4 结晶性 BHUIYAN 等^[19]研究了热处理云杉的结晶性能，结果表明：热处理有水分时木材组分发生部分降解，同时减弱了结晶区纤维素的内部应力，而木材内部应力在绝干热处理过程中受到的影响则较小。GUO 等^[20]利用原位 micro-FTIR 研究了热处理木材中吸附水的化学位点，结果表明：不同相对湿度水平下热处理材形成强、中和弱的氢键结合水。

2.2 化学性能

2.2.1 化学组分变化 MOHAREB 等^[21]研究了热处理材化学组分变化, 结果表明: 随热处理材质量损失率的提高 (5%~15%), 处理材综纤维素质量分数由 57.8% 降至 48.8%, 木质素的相对含量则由 38.5% 提高到 44.9%, 同时木材氧碳元素质量比 (O/C) 的降低表明热处理过程中发生了大量的脱水反应。热处理后木材中原有抽提物蒸发及裂解, 同时处理材形成新的抽提物, 包括无水糖、甘露聚糖、半乳糖、左旋葡萄糖和 2 个 C5 无水糖, 其中木质素衍生物为丁香醛、丁香酸和辛醛^[22]。OKON 等^[23]利用硅油对梧桐 *Firmiana platanifolia* 木进行热处理, 研究表明: 处理材化学组分变化主要是由于半纤维素和纤维素的降解。MENG 等^[24]利用 X 光电子能谱 (XPS) 和红外光谱 (FTIR) 对干热空气热处理竹进行研究, 处理过程中氧气体积分数低于 2.5%, 结果表明: 热处理竹材化学组分变化与木材相似。BRANDT 等^[25]对高温热解的木材细胞壁结构进行研究, 透射电镜 (TEM) 和原子力显微镜 (AFM) 观测结果显示: 200 °C 处理时细胞壁半纤维素发生部分降解, 225 °C 处理时细胞壁内部半纤维素完全发生降解, 而 250 °C 处理时包括纤维素在内木材组分出现大规模裂解。

2.2.2 反应活性 INARI 等^[26]将热处理后的松木和榉木 *Zelkova schneideriana* 木粉与吡啶中的不同羧基酸酐或者与二甲基甲酰胺中的苯基异氰酸酯反应, 结果表明: 热处理木粉反应后增重率明显小于未处理材, 即热处理后木材反应活性有所降低, 并将热处理后木粉反应活性的降低归因于木材综纤维素中游离羟基数量的减少, 特别是半纤维素的热裂解。GARROTE 等^[27]对蓝桉 *Eucalyptus globulus* 进行了高温 (145~190 °C) 水热处理, 造成抽提物的析出、半纤维素的降解以及半纤维素和乙酰化低聚糖的脱乙酰化作用, 同时建立起木聚糖降解和脱乙酰化作用的联系, 木材降解生成的乙酸类物质进一步促进木质-纤维素物质的降解速度。BROSSE 等^[28]研究了热处理榉木木质素变化, 结果表明: 木质素化学结构在热处理过程中发生较大变化。通过核磁共振观测到木质素分子质量减小, 酚羟基数量的增加和侧链碳原子 (C α 、C β 和 C γ) 的减少均证明大规模 α 或 β -芳基-醚键的断裂。丁涛等^[29]利用拉曼光谱研究了热处理木材吸湿性, 结果表明: 木质素是改变木材吸湿性的重要因素之一, 在细胞壁水平木质素含量的增加既加固了木材细胞壁, 又对木材吸湿解吸起到阻碍作用。王喆等^[30]对日本落叶松 *Larix kaempferi* 进行了真空-常压热处理, 研究结果表明: 热处理材木质素结构单元增加, 同时其表面自由基也有所增加。

2.3 生物耐久性

顾炼百等^[31]研究了热处理樟子松 *Pinus sylvestris* var. *mongolica* 的耐腐性, 结果表明: 热处理后生成的乙酸等酸类物质使木材 pH 值降低至 4.0~4.5, 同时半纤维素大量降解, 最终造成樟子松由不耐腐提升为强耐腐。热处理后木材抵抗腐朽菌和软腐菌能力有所提高, 部分处理材耐腐性基本可以和铬化砷酸铜 (CCA) 处理材相媲美^[32]。对于天然耐腐性差 (4~5 级) 的针叶树材 (如欧洲云杉 *Picea abies*、欧洲赤松 *Pinus sylvestris* 和海岸松 *Pinus pinaster* 等) 经过恰当的热处理后, 其耐腐等级可显著提高^[33-34]。但是, 目前热处理木材仍不能有效防护白蚁 *Coptotermes formosanus* 等昆虫及海生钻孔动物的危害^[35-37]。尚需进一步深入研究。

2.4 漆膜涂饰性能

于家豪^[38]研究了热处理木材紫外线 (UV) 固化涂料的漆膜性能, 结果表明: 热处理后 UV 涂料的渗透性降低, 附着力有所下降。邓邵平等^[39]利用聚氨酯和醇酸清漆对热处理木材进行涂饰处理, 结果表明: 涂饰后处理材光泽度和明度降低, 同时色差有所增大。SAHA 等^[40]利用二氧化钛混合 UV 光稳定剂对热处理木材表面进行涂饰处理, 结果表明: 此方法可有效提升木材抗紫外能力。核磁共振研究表明: 热处理造成木材半纤维素的脱乙酰化、木质素的脱甲氧基化和木质-纤维素结构的重新构建, 同时还建立了解聚/降解温度与化学组分转变的关系^[41]。

3 热处理木材的材性预测

3.1 质量损失率预测材性

热处理造成木材主要组分降解, 同时裂解产物中的挥发性气体溢出最终造成木材质量减小。ESTEVEZ 等^[42]对海岸松和桉树材进行热处理, 结果表明: 松木与桉木的质量损失率与热处理温度和热处理时间均呈现正相关关系。

WANG 等^[43]对南方松 *Pinus spp.* 进行 150~225 °C 热处理, 建立起热处理材质量损失率与抗弯弹性模量、抗弯强度之间的关系, 同时还构建了处理材电阻抗特性、介电常数与其对应抗弯弹性模量、抗弯强度的关系, 结果表明: 拟合模型相关系数 (R^2) 均大于 0.95, 实现了通过质量损失率预测热处理材材性的目的。

3.2 处理材色度预测材性

BEKHTA 等^[9]对热处理云杉的色度与力学性能进行研究, 建立了处理材不同湿度环境下抗弯强度与色差之间的良好线型相关关系, 结果表明: 处理材色度参数中的色差可用于预测处理材的力学强度。

ESTEVEZ 等^[44]建立了热处理海岸松和桉树的近红外光谱 (NIR) 模型, 对其质量损失率交叉验证的协同系数达 96% 以上; 对于处理材平衡含水率的协同系数达到 78% 以上; 对其色度指数 L , a^* 和 b^* 的协同系数为 66% 以上。BRISCHKE 等^[45]对欧洲云杉、樟子松 *Pinus sylvestris* 和山毛榉 *Fagus sylvatica* 木粉进行热处理, 建立了处理材色度指数 L^* 、 a^* 、 b^* 与热处理强度的关系, 并利用处理材材色对产品质量进行控制。

3.3 处理材主元素预测材性

CHAOUCH 等^[46]研究了氮气热处理木材在白腐菌 *Poria placenta* 作用下木材的质量损失率, 以及热处理材主成分的变化, 结果表明: 热处理松木质量损失率由 0 增加到 14.5% 时, 其处理材氧碳元素质量比由 0.7 降低至 0.5。同时, 松木热处理过程中的质量损失率由 0 增加到 14.5% 时, 与腐朽过程的质量损失率则由 25% 降低至 0%, 即热处理后木材 O/C 可作为预测处理材耐久性和抗白腐性能的重要参数之一。

丁涛等^[47]对白蜡木 *Fraxinus chinensis* 进行蒸汽热处理, 结果表明: 热处理后木材中的碳 (C) 和氧 (O) 元素比与处理材色差值有较高的相关度, 同时处理材 O/C 随热处理温度提高而持续降低。ŠUŠTERŠIČ 等^[48]对热处理松木边材进行 X 射线光电子能谱分析 (XPS), 结果表明: 热处理材 O/C 与其腐朽过程的质量损失率呈高度相关关系, 即热处理材主元素可预测其抗腐朽能力。

4 木材热处理的发展趋势与展望

木材热处理是一种高温乏氧环境下的高效木材改性手段。热处理后木材的尺寸稳定性显著提升, 木材沉稳优雅同时耐久性有所改善, 但不恰当的热处理工艺也会造成木材开裂、脆性增加和力学性能损失严重等问题。当前, 木材热处理研究应关注以下焦点问题。

4.1 热处理木材微观力学与宏观力学性能建立联系

热处理造成木材物理性能显著变化, 这与木材的微观构造变化息息相关。从细胞壁水平研究并探讨热处理材微观力学性能变化对宏观力学性能的影响, 并建立与宏观力学强度损失的关系具有重要意义。

4.2 木材热处理催化剂的研发

高温热处理过程中木材组分发生复杂的热裂解和氧化反应, 这对处理材性能均产生显著影响。为进一步优化和促进热处理工艺升级, 降低热处理工艺的综合能耗, 尝试对木材热处理过程中加入有利与木材热裂解的催化剂。这同时为木材热处理设备设计提供理论支持。

4.3 热处理酸碱环境的影响

在高温下, 木材半纤维素降解产生乙酸等酸性物质, 对处理材力学性能影响较大。对中性 and 碱性环境下的热处理木材进行研究, 以期控制处理材机械性能的损失。另外, 热处理材较好的热绝缘性和电绝缘性, 仍需发掘其特殊的应用场合。

4.4 性能预测模型建立

对工业化生产的热处理木材, 通过数学模型建立市场常用的热处理树种的化学成分 (如碳氧比和碳含量等), 木材表面色度学指数与处理材性能的关系, 侧重于热处理材主要目标性能的预测, 包括: 生物耐久性、环境学性质 (视觉特性和润湿性)、尺寸稳定性和力学性能等。同时, 根据热处理木材具体的使用场合和要求, 使用恰当的处理工艺。根据预测模型为木材热处理建立不同的处理等级, 以及高效合理地使用热处理木制品。

5 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] 江京辉, 吕建雄. 高温热处理对木材颜色变化影响综述[J]. *世界林业研究*, 2012, **25**(1): 40 – 43.
JIANG Jinghui, LÜ Jianxiong. Review on color change of heat treated wood at high temperature [J]. *World For Res*, 2012, **25**(1): 40 – 43.
- [3] FRUÜHWALD E. Effect of high-temperature drying on properties of Norway spruce and larch [J]. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 2007, **65**(6): 411 – 418.
- [4] 吴再兴, 陈玉和, 黄成建, 等. 热处理对木材力学性能的影响综述[J]. *世界林业研究*, 2019, **32**(1): 59 – 64.
WU Zaixing, CHEN Yuhe, HUANG Chengjian, *et al.* A review of effects of heat treatment on wood mechanical properties [J]. *World For Res*, 2019, **32**(1): 59 – 64.
- [5] NAVICKAS P, ALBREKTAS D. Effect of heat treatment on sorption properties and dimensional stability of wood [J]. *Mater Sci*, 2013, **19**(3): 291 – 294.
- [6] ESTEVES B, MARQUES A V, DOMINGOS I, *et al.* Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood [J]. *Wood Sci Technol*, 2008, **42**(5): 369 – 384.
- [7] 高鑫, 周凡, 付宗营, 等. 高温热处理对欧洲云杉和花旗松吸湿特性的影响[J]. *林业工程学报*, 2018, **3**(4): 25 – 29.
GAO Xin, ZHOU Fan, FU Zongying. Sorption isotherms characteristics of high temperature heat-treated *Picea abies* and *Pseudotsuga menziesii* [J]. *J For Eng*, 2018, **3**(4): 25 – 29.
- [8] HUANG Xianai, KOCAEFE D, KOCAEFE Y, *et al.* A spectrophotometric and chemical study on color modification of heat-treated wood during artificial weathering [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, **258**(14): 5360 – 5369.
- [9] BEKHTA P, NIEMZ P. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood [J]. *Holzforchung*, 2003, **57**(5): 539 – 546.
- [10] TIEMANN H D. Effect of different methods of drying on the strength and hygroscopicity of wood[M]//P. G. *The Kiln Drying of Lumber: A Practical and Theoretical Treatise*. 3rd. Philadelphia: J B Lippincott Company, 1920: 256 – 264
- [11] STAMM A J, HANSEN L A. Minimizing wood shrinkage and swelling effect of heating in various gases[J]. *Ind Eng Chem Res*, **29**(7): 831 – 833.
- [12] FAN Yongming, GAO Jinmin, CHEN Yao. Colour responses of black locust (*Robinia pseudoacacia* L.) to solvent extraction and heat treatment [J]. *Wood Sci Technol*, 2010, **44**(4): 667 – 678.
- [13] SALCA E A, KOBORI H, INAGAKI T, *et al.* Effect of heat treatment on colour changes of black alder and beech veneers [J]. *J Wood Sci*, 2016, **62**(4): 297 – 304.
- [14] INARI G N, PÉTRISSANS M. XPS characterization of wood chemical composition after heat treatment [J]. *Surf Interf Anal*, 2006, **38**: 1336 – 1342.
- [15] BORREGA M, KÄRENLAMP P P. Mechanical behavior of heat-treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity [J]. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 2008, **66**(1): 63 – 69.
- [16] KUBOJIMA Y, OKANO T, OHTA M. Bending strength and toughness of heat-treated wood [J]. *J Wood Sci*, 2000, **46**(1): 8 – 15.
- [17] LEE S H, ASHAARI Z, JAMALUDIN F R, *et al.* Physico-mechanical properties of particleboard made from heat-treated rubberwood particles [J]. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 2016, **75**: 655 – 658.
- [18] JAMALIRAD L, DOOSTHOSEINI K, KOCH G, *et al.* Investigation on bonding quality of beech wood (*Fagus orientalis* L.) veneer during high temperature drying and aging [J]. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 2011, **70**(4): 497 – 506.
- [19] BHUIYAN T R, HIRAI N. Study of crystalline behavior of heat-treated wood cellulose during treatments in water [J]. *J Wood Sci*, 2005, **51**(1): 42 – 47.
- [20] GUO Xin, WU Yiqiang, YAN Ning. In situ micro-FTIR observation of molecular association of adsorbed water with heat-treated wood [J]. *Wood Sci Technol*, 2018, **52**(4): 971 – 985.
- [21] MOHAREB A, SIRMAH P, PÉTRISSANS M, *et al.* Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and

- decay durability of *Pinus patula* [J]. *Eur J Wood Prod*, 2012, **70**(4): 519 – 524.
- [22] ESTEVES B, GRAÇA J, PEREIRA H. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood [J]. *Holzforschung*, 2008, **62**(3): 344 – 351.
- [23] OKON K E, LIN Fengcai, CHEN Yandan, *et al.* Effect of silicone oil heat treatment on the chemical composition, cellulose crystalline structure and contact angle of Chinese parasol wood [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, **164**: 179 – 185.
- [24] MENG F, YU Y, ZHANG Y, *et al.* Surface chemical composition analysis of heat-treated bamboo [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **371**: 383 – 390.
- [25] BRANDT B, ZOLLFRANK C, FRANKE O, *et al.* Micromechanics and ultrastructure of pyrolysed softwood cell walls [J]. *Acta Biomater*, 2010, **6**(11): 4345 – 4351.
- [26] INARI G N, PÉTRISSANS M, GÉRARDIN P. Chemical reactivity of heat-treated wood [J]. *Wood Sci Technol*, 2007, **41**(2): 157 – 168.
- [27] GARROTE G, DOMÍNGUEZ H, PARAJÓ C. Study on the deacetylation of hemicelluloses during the hydrothermal processing of *Eucalyptus* wood [J]. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 2001, **59**(1): 53 – 59.
- [28] BROSSE N, HAGE R E, CHAOUCH M, *et al.* Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment [J]. *Polym Degradation Stab*, 2010, **95**(9): 1721 – 1726.
- [29] 丁涛, 王长菊, 彭文文. 基于拉曼光谱分析的热处理松木吸湿机理研究[J]. 林业工程学报, 2016, **1**(5): 15 – 19.
DING Tao, WANG Changju, PENG Wenwen. A theoretical study of moisture sorption behavior of heat-treated pine wood using Raman spectroscopic analysis [J]. *J For Eng*, 2016, **1**(5): 15 – 19.
- [30] 王喆, 孙柏玲, 刘君良, 等. 真空热处理日本落叶松木材化学性质的变化[J]. 浙江农林大学学报, 2016, **33**(6): 1052 – 1057.
WANG Zhe, SUN Bailing, LIU Junliang, *et al.* Chemical property changes of vacuum heat-treated *Larix kaempferi* wood [J]. *J Zhejiang A&F Univ*, 2016, **33**(6): 1052 – 1057.
- [31] 顾炼百, 丁涛, 吕斌, 等. 压力蒸汽热处理木材生物耐久性的研究[J]. 林产工业, 2010, **37**(5): 6 – 9.
GU Lianbai, DING Tao, LÜ Bin, *et al.* Study on biological durability of pressurized steam-treated wood [J]. *China For Prod Ind*, 2010, **37**(5): 6 – 9.
- [32] KAMDEM D P, PIZZI A, JERMANN A. Durability of heat-treated wood [J]. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 2002, **60**(1): 1 – 6.
- [33] HAKKOU M, PÉTRISSANS M, GÉRARDIN P, *et al.* Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood [J]. *Polym Degradation Stab*, 2006, **91**(2): 393 – 397.
- [34] TEMIZ A, TERZIEV N, JACOBSEN B, *et al.* Weathering, water absorption, and durability of silicon, acetylated, and heat-treated wood [J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, **102**(5): 4506 – 4513.
- [35] SURINI T, CHARRIER F, JÉRÔME MALVESTIO, *et al.* Physical properties and termite durability of maritime pine *Pinus pinaster* Ait., heat-treated under vacuum pressure [J]. *Wood Sci Technol*, 2012, **46**: 487 – 501.
- [36] CANDELIER K, DUMARÇAY S, PÉTRISSANS A, *et al.* Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres: nitrogen or vacuum [J]. *Polym Degradation Stab*, 2013, **98**(2): 677 – 681.
- [37] GÉRARDIN P. New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood: a review [J]. *Ann For Sci*, 2016, **73**(3): 559 – 570.
- [38] 于家豪. 增强热处理木材漆膜附着性能的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2016.
YU Jiahao. *Study on Coating Adhesion Improvement of Heat-treated Wood*[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2016.
- [39] 邓邵平, 陈寒嫫, 林金春, 等. 高温热处理人工林杉木木材的材色和涂饰性能[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2010, **39**(5): 484 – 489.
DENG Shaoping, CHEN Hanxian, LIN Jinchun, *et al.* Effect of high temperature heat treatment on the color and painting properties of Chinese fir plantation wood [J]. *J Fujian Agric For Univ Nat Sci Ed*, 2010, **39**(5): 484 – 489.
- [40] SAHA S, KOCAEFE D, SARKAR D K, *et al.* Effect of TiO₂-containing nano-coatings on the color protection of heat-treated jack pine [J]. *J Coatings Technol Res*, 2011, **8**(2): 183 – 190.

- [41] MELKIOR T, JACOB S, GERBAUD G, *et al.* NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction [J]. *Fuel*, 2012, **92**(1): 271 – 280.
- [42] ESTEVES B, MARQUES A V, DOMINGOS I, *et al.* Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood [J]. *Wood Sci Technol*, 2008, **41**(3): 193 – 207.
- [43] WANG Wang, ZHU Yuan, CAO Jinzhen Z, *et al.* Monitoring electrical properties of thermally modified wood as a possible tool for quality assessment [J]. *Holzforschung*, 2016, **70**(4): 351–359.
- [44] ESTEVES B, PEREIRA H. Quality assessment of heat-treated wood by NIR spectroscopy [J]. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 2008, **66**(5): 323 – 332.
- [45] BRISCHKE C, WELZBACHER C R, BRANDT K, *et al.* Quality control of thermally modified timber: Interrelationship between heat treatment intensities and CIE $L^*a^*b^*$ color data on homogenized wood samples [J]. *Holzforschung*, 2007, **61**(1): 19 – 22.
- [46] CHAOUCH M, PÉTRISSANS M, PÉTRISSANS A, *et al.* Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species [J]. *Polym Degradation Stab*, 2010, **95**(12): 2255 – 2259.
- [47] 丁涛, 彭文文, 李涛. 基于 FT-IR 和 XPS 的热处理白蜡木材色变化机理 [J]. 林业工程学报, 2017, **2**(5): 25 – 30.
DING Tao, PENG Wenwen, LI Tao. Mechanism of color change of heat-treated white ash wood by means of FT-IR and XPS analyses [J]. *J For Eng*, 2017, **2**(5): 25 – 30.
- [48] ŠUŠTERŠIČ Ž, MOHAREB A, CHAOUCH M, *et al.* Prediction of the decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition [J]. *Polym Degradation Stab*, 2010, **95**(1): 94 – 97.