

时域核磁共振技术在木材科学研究领域的应用*

高玉磊¹ 徐康² 蒋佳荔¹ 吕建雄¹

(1 中国林业科学研究院木材工业研究所, 木竹资源高效利用湖南省高校 2011 协同创新中心, 北京 100091;

2 浙江省林业科学研究院, 杭州 310023)

摘要:时域核磁共振技术(TD-NMR)作为一种先进的表征手段,能快速、精准测量木材中自由水和吸着水的动态变化,也可以基于水分信息表征木材孔隙分布,因此已被广泛应用于木材科学研究领域。文中归纳了时域核磁共振技术用于测量木材含水率、水分性质、水分分布及木材孔隙分布的方法,并对主要研究结果进行综述,以期对相关领域的研究和应用提供理论参考。

关键词:时域核磁共振技术,自由感应衰减,横向弛豫时间,木材含水率,木材水分分布,木材孔径

中图分类号:S781

文献标识码:A

文章编号:1001-4241(2018)05-0033-06

DOI:10.13348/j.cnki.sjlyyj.2018.0059.y

Application of Time Domain Nuclear Magnetic Resonance Technology to Wood Science Research

Gao Yulei¹ Xu Kang² Jiang Jiali¹ Lyu Jianxiong¹

(1 Research Institute of Wood Industry of Chinese Academy of Forestry,

Hunan Collaborative Innovation Center for Effective Utilizing of Wood & Bamboo Resources,

Beijing 100091, China; 2 Zhejiang Academy of Forestry, Hangzhou 310023, China)

Abstract: As an advanced characterization method, time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR) technology can quickly and accurately measure the dynamic changes of free water and bound water in wood, and can also characterize wood pore distribution based on the moisture information. Therefore, it has been widely used in wood research. This paper concluded the methods of using TD-NMR to measure wood moisture content, water states, water distribution and wood pore distribution, and reviewed the main research results, with a view to providing theoretical basis for the research and application of related fields.

Key words: time domain nuclear magnetic resonance technology, free induction decay, transverse relaxation time, moisture content, moisture distribution, pore size

木材中的水分影响木材的各项物理力学性能及木材的储存和加工利用。因此,“木材-水分”的相互作用关系一直是木材科学研究的重要基础领域。木材细胞组成的多样性、不同细胞尺寸大小及排列方式等的差异,使木材成为一种具有多孔径尺度分布的各向异性材料。由于木材结构的特殊性,水分在其内部以多种不同状态存在。根据水分性质和存在位置

的差异,可以将其分为自由水与吸着水。含水率在纤维饱和点(FSP)以上时,木材中自由水含量的变化主要对木材的质量、燃烧性、渗透性和耐久性有影响,对木材的尺寸稳定性、力学性质、电学性质等物理性质影响不大。但在FSP以下时,含水率的变化不仅会引起木材的胀缩,还会使力学和电学等性质发生明显的变化。测定木材中水分的含量、状态及木材孔隙分

* 收稿日期:2018-04-16;修回日期:2018-06-12。

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD060020)。

作者简介:高玉磊,博士研究生,研究方向为木材科学与技术,E-mail:gaoyl90@163.com。

通信作者:吕建雄,研究员,研究方向为木材科学与技术,E-mail:jianxiong@caf.ac.cn。

布等,可以更好地了解“木材—水”分这一复杂体系,对木材加工及利用具有现实意义。传统的测量木材含水率、*FSP*及木材孔隙分布的方法,或对样品具有破坏性,或效率低,或操作复杂,且无法对木材中自由水和吸着水的动态变化进行检测。与之相比,时域核磁共振(TD-NMR)技术作为一种先进的技术手段,不仅具有快速、精准、无损等优点,还可以对木材中水分存在的位置以及状态变化进行检测,因此在木材科学研究领域逐渐受到青睐。本文将介绍TD-NMR技术的基本原理,归纳TD-NMR技术测量木材含水率、水分状态、水分分布及木材孔隙分布的方法,并对主要研究结果进行综述,以期对相关领域的研究和应用提供理论参考依据。

1 TD-NMR 基本原理

核磁共振是指处在静磁场中的原子核受到另一个交变电磁场相应频率的电磁波作用时,部分低能态的原子核吸收能量后跃迁到高能态的物理现象^[1]。在停止射频脉冲后,跃迁到高能态的原子核会释放所吸收的射频波能量返回到基态,达到玻尔兹曼平衡,该过程称为弛豫过程,完成这一过程所需的时间称为弛豫时间。在原子核恢复平衡状态的过程中,便会有核磁共振信号产生。在对木材测试时,主要以检测其内部水分的¹H信号为主。常用的核磁共振信号包括自由感应衰减(FID)和横向弛豫时间(T_2)。FID信号是核磁信号中最简单的信号形式,可以定性反映物质的物理特征,固体物质的FID信号衰减较快,液体物质衰减较慢^[2]。 T_2 是原子核由激发态回到基态过程中自旋原子核之间相互交换能量的过程,所以又称之为自旋—自旋弛豫时间。通常利用 T_2 表征物质的流动性或自由度, T_2 越大表明物质的流动性越好、自由度越大。

2 测定木材含水率及水分分布

在“木材—水分”体系中,水分的含量与分布对木材加工利用有重要影响,对其精确测量或表征一直是科研人员努力探索的重要研究课题之一^[3-4]。早在1973年,Nanassy^[5]便将核磁共振技术应用于木材含水率的测量。此后,Sharp等^[6]研究发现,木材试样内部水分含量与其FID信号呈正比,利用FID信号可以表征生材干燥过程中的含水率变化,但该研究并未将核磁共振所测结果与称重法所测结果进行比较。

Menon等^[7]研究提出,核磁共振信号强度与质子密度呈正比关系,结合木材试样的FID信号及木材的化学组成可以计算木材含水率,但是木材内部的抽提物可能会对结果产生影响。为了更好地了解TD-NMR技术对低含水率木材的测试情况,Hartley等^[8]对山杨(*Populus tremuloides* Michx.)木材进行了研究,重点对*FSP*以下的含水率进行测试,测试结果表明,利用FID信号可以测定*FSP*以下的木材含水率,但是当吸水试验及吸湿含水率接近*FSP*时,测定结果高于其真实含水率。为避免上述问题,Merela等^[9]研究提出基于木材试样质量与其FID信号幅度之间线性关系的木材含水率计算方法,其结果与绝干称重法测得的木材含水率十分接近,且适用于各种木材试样的含水率测定。高玉磊等^[10]对北京杨(*Populus × beijingensis*)试样的干燥过程进行研究指出,通过称重法测得的木材含水率与对应时刻的水分FID及 T_2 信号强度呈线性关系,二者都可用于木材含水率的测量。此外,Labbé等^[11]研究建立了海岸松(*Pinus pinaster* Aiton)木材FID信号、 T_2 谱反演峰面积与含水量之间的关系模型,结果表明,心材中的抽提物会影响FID信号,导致测得的含水率偏高,但 T_2 信号可以通过区别不同信号的反演峰避免这一问题。

为了更真实准确地反应木材含水率及含水率分布情况,一些学者将单边核磁共振技术应用于木材水分检测。相比于常规核磁共振仪,单边核磁共振体积小、使用轻便、且被测物体积及形状不受限制,因此被逐渐应用于木材及木质文物等的含水率检测。在Casieri等^[12]的研究中用孔隙度指数概念代替木材含水率,以测得的孔隙度指数作为木材含水率,并与绝干称重法测得的含水率进行对比,证明了单边核磁共振技术测量木材含水率的可行性。在此基础上,Senni等^[13]借助光纤光栅传感器(FBG)实现了木材含水率与应变的同时测量,可以用于研究环境相对湿度、木材吸湿与其尺寸变化之间的相互关系。此外,Dvinskikh等^[14]和Johansson等^[15]通过对木材吸湿及吸水过程研究发现,单边核磁共振技术还适用于木材局部含水率的原位测量。由于单边核磁共振仪可以直接将可移动探头置于被测物体表面,通过选择探测深度,实现距离物体表面不同距离处水分含量的分层检测,在对木质文物以及经过油漆涂饰后的木材或木材制品的检测中具有较大优势。但多数设备的最大检测深度仅为距离木材表面3~5 mm,只能获取木材

表层含水率。

在木材干燥过程中,表层水分蒸发较快,芯层水分移动较慢,因此会使水分呈不均匀分布,导致木材内出现含水率梯度。为了能更加直观、准确地反应木材内水分的分布情况,Olson等^[16]研究引入了一维核磁共振成像技术,但是由于技术手段的限制,仅对白橡木(*Quercus alba* L.)干燥过程中内部的水分分布做了定性分析。此后,随着核磁共振成像技术的不断进步,其对木材中水分分布的测定逐步由定性分析发展为定量分析。Rosenkilde等^[17-18]利用核磁共振成像技术首次实现欧洲赤松(*Pinus sylvestris*)边材从生材到含水率4%原位干燥过程中的含水率剖面分布测量,得出其含水率梯度的变化情况。在以欧洲赤松心材为研究对象的后续研究中指出,当含水率高于FSP时,心材的含水率基本呈均匀分布,在表层含水率达到FSP后,试样开始出现含水率梯度,而此时木材内部含水率仍远高于FSP;但是由于其最大检测深度仅300 μm,无法测得除表层以外部分的水分分布情况。此外,Xu等^[19]利用SE-SPI序列对毛白杨(*Populus tomentosa*)生材试样干燥过程的含水率进行了测定,获取了试样整体的含水率梯度变化。

3 确定木材水分状态和存在位置

除定量含水率外,木材中水分的 T_2 可以用于区分其状态(自由水和吸着水)及存在位置(不同细胞中)。根据 T_2 的长短,通常将木材中的水分归为细胞壁中的吸着水,阔叶材导管、木纤维、木射线、薄壁组织以及针叶材管胞和木射线等细胞腔中自由水。水分 T_2 的长短因树种不同而有所差别,同一树种木材的心、边材,早、晚材及幼龄材与成熟材中水分 T_2 也存在差异。Riggin等^[20]对白云杉[*Picea glauca* (Meunch) Voss]边材研究发现,木材中至少存在2种 T_2 不同的水分,细胞壁中水分的 T_2 较短,细胞腔中水分的 T_2 较长,木材组分中氢原子的 T_2 约为7 μs。而Menon等^[7,21]对花旗松[*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco]和北美乔柏(*Thuja plicata* Donn)研究发现,木材试样中存在3种 T_2 不同的水分,根据水分 T_2 的长短,并结合各状态水分所占体积及木材解剖结构,判断它们是存在于木材细胞壁还是木射线和晚材管胞腔或者早材管胞腔中的水分。在以北美乔柏为研究对象进一步研究后指出,木材细胞壁中水分

的 T_2 约为几毫秒,晚材管胞及射线细胞腔中水分的 T_2 为50 ms左右,早材管胞腔中水分的 T_2 大于100 ms。此后,一些学者又基于该技术对木材中自由水和吸着水的 T_2 分布做了进一步研究。由于所用树种以及取样位置等差异,研究结果中报道的水分 T_2 分布也有所不同。Araujo等^[22-23]对不同含水率状态下白云杉木材的心、边材及幼龄材内水分 T_2 分布进行研究表明,吸着水分布峰为1 ms左右,自由水分布峰在10~100 ms。对美国黑松心材(*Pinus contorta* Dougl. var. *latifolia* Engelm.)研究指出, T_2 在2.0 ms以内的为吸着水, T_2 超过2.2 ms的为自由水。Labbé等^[24]详细给出了一系列海岸松木材中水分的 T_2 分布,吸着水的 T_2 小于9.07 ms,自由水的 T_2 为9.07~396 ms。MacMillan等^[25]对达到吸湿平衡的美国白蜡(*Fraxinus americana*)、美洲榉木(*Fagus grandifolia*)、黄桦(*Betula alleghaniensis*)及脂松(*Pinus resinosa*)木材测试发现,每种木材试样中至少存在2种不同 T_2 的水分, T_2 为毫秒数量级的是自由水, T_2 为几百微秒的是吸着水。Casieri等^[12]对欧洲栗(*Castanea sativa* Mill.)、胡桃木(*Juglans regia* L.)以及无梗花栎(*Quercus petraea* Liebl.)木材研究表明,木材细胞壁物质的 T_2 约为几十微秒,细胞壁中吸着水的 T_2 为几百微秒,细胞腔中水分的 T_2 为几十到几百毫秒。为确定木材结构差异对“木材—水分”关系的影响,Almeida等^[26]利用TD-NMR技术对热带树种刺槐(*Robinia coccinea* Aublet)及温带树种糖槭(*Acer saccharum* Marsh.)和美洲榉木进行了研究,将糖槭和美洲榉木木材内水分 T_2 划分为小于1 ms,1~20 ms以及大于20 ms 3种状态,而刺槐木材则为 T_2 小于1.5 ms,1.5~40 ms以及大于40 ms 3种状态,对应的存在位置分别为木材导管、木纤维和薄壁组织中的自由水以及细胞壁中的吸着水,通过 T_2 的长短可以反映3种木材的结构差异。Gezici-Koç等^[27]在前人研究的基础上总结了木材细胞腔及细胞壁中水分存在状态、水分与纤维素羟基之间的相互作用关系,并对3种木材在吸水及干燥过程中吸着水和自由水的分布进行了研究。

为提高木材的性能,满足其使用需求,通常会对木材进行改性处理。相比于素材,改性材的性质或构造可能发生改变,导致其内部水分状态也发生相应变化。Elder等^[28]对热处理木材吸水后内部水分的 T_2

分布进行了研究,并与素材进行对比,结果表明,热处理后4种木材中水分 T_2 全部变短,但是出现明显变化的热处理温度不同。Thygesen等^[29-30]将挪威云杉 [*Picea abies* (L.) Karst.] 边材进行乙酰化及糠醇处理后发现,早材管胞中自由水的 T_2 平均值由原来的80~100 ms分别增加为200 ms和300 ms,糠醇处理后细胞壁中水分的 T_2 平均值由1.4 ms减少至0.65 ms。其原因可能是改性处理导致细胞壁疏水性增强,使得自由水 T_2 变长,而细胞壁膨胀导致其内部空间变小,从而使吸着水 T_2 变短。另一研究报道指出,在相对湿度为100%的室温环境中达到吸湿平衡后,未处理材的平衡含水率(EMC)为30%,而处理材的EMC为15%。各木材试样中均存在2种 T_2 不同的水分,而在之前含水率高于FSP的研究结果中^[29]细胞壁只存在1种状态的吸着水。其原因可能是在高含水率状态下,自由水在 T_2 分布曲线上占主导地位。徐康等^[31]对低分子量MUF浸渍毛白杨研究发现,相比于生材和饱水材,浸渍材木射线和木纤维内自由水 T_2 有一定程度的延长。除了化学改性外,Elder等^[32]对山杨木材经热水抽提后的测试结果显示,在饱水状态下各木材试样中存在3~4个自由水分布峰, T_2 的变化范围为15~150 ms,吸着水 T_2 的变化范围为1~2 ms,各水分分布峰的强度及位置较素材均发生了变化。

4 测定木材纤维饱和点

FSP是木材各项物理力学性质的转折点,Tiemann^[33]最早将其定义为木材细胞壁中的吸着水处于饱和状态而细胞腔中没有自由水存在时的木材含水率。其数值随树种和温度的变化而异,通常认为其变化范围为23%~33%。但是Menon等^[7]研究发现,北美乔柏边材试样早材管胞中自由水在含水率约为31%时完全消失,而木射线和晚材管胞中自由水直至含水率约为10%时才全部消失,因此Tiemann给出的FSP定义值得商榷。

在现有研究中利用TD-NMR技术确定木材FSP主要有2种测量方法。一种是基于木材中自由水和吸着水的 T_2 差异计算得到自由水与吸着水的含量。Riggin等^[20]首次提出基于水分的 T_2 区别木材中水分状态及相对含量确定木材FSP的方法。利用该方法,Araujo等^[23]测得美国黑松心材的FSP为

27%,与相对湿度为100%时通过H-H等温线模型算得的FSP值相近;Lamason等^[34]测得黑云杉(*Picea mariana* Mill.)和山杨木材的FSP分别为33%和36%,略高于木材FSP平均值。另一种方法是基于木材中自由水和吸着水融点不同的核磁共振冻融技术。木材中的自由水在温度低于0℃后即可冻结成冰,而吸着水在温度低于-10℃左右才可能冻结成冰^[35-36]。冰的 T_2 约为6 μs,与液态水有明显差异,因而可以通过设置适当的温度将自由水冻结,而只采集吸着水信号以确定木材FSP。借助这一理论,Telkki等^[35]测得欧洲赤松和挪威云杉的FSP分别为35%和45%;Gao等^[37]测得5种木材的FSP最小值为34.6%,最大值为48.1%。冻融法测得的木材FSP与溶质排除法测得的结果相近,但是明显高于通过吸着等温线法以及对比高于和低于自由水融点信号量法测得的木材FSP。其可能的原因是冻融法与溶质排除法测得的是木材细胞壁处于水分饱和状态时的吸着水含量,而用另外2种方法测量时细胞壁中的水分可能并未完全饱和。

5 研究木材孔径

木材作为一种具有多尺度分级结构的多孔材料,其孔径大小影响木材中的水分传输和改性剂的注入等。表征木材孔径的方法很多,如压汞法、气体吸附法、原子力显微镜法及热孔计法等。其中,压汞法需对试样进行干燥,可能造成孔隙结构的破坏,且汞具有毒性。气体吸附法只能对开孔进行测量,且测试时间较长。原子力显微镜法和热孔计法属于新兴的孔隙表征方法,前者对样品表面平整度要求较高,且扫描速度较慢,成像范围小,后者对测量精度要求较高。相比之下,TD-NMR技术可以对体积较大的试样进行整体测量,不仅可以保持孔隙的原貌,且操作简单、耗时短。

多孔材料孔隙内液体的相变遵循Gibbs-Thomson方程^[38],可以通过多孔材料孔隙内液体的相变温度推知其孔径的分布情况。基于这一理论,Telkki等^[39]在-19~24℃温度条件下,分别对欧洲赤松和挪威云杉进行研究。结果表明,当温度为-19℃时,约有10%的吸着水被冻结,通过Gibbs-Thomson方程计算可知,这部分水所处的孔隙直径约为2 nm。由于木材中水分融点的降低与孔隙直径呈反比,因此可知所测木材试样内约90%的孔隙直径

小于 2 nm。此外,在低于自由水融点时测得的水分 T_2 分布包含微孔中的水分信息,可以用以测定微孔体积。Gao 等^[37]对 2 种针叶树材和 3 种阔叶树材细胞壁孔隙分布研究发现,不同木材试样内孔隙尺寸的分布情况略有不同,所有测试试样中尺寸小于 1.59 nm 的孔隙所占比例超过 70%,而尺寸大于 4 nm 的孔隙所占比例小于 10%。

除此之外,周云洁等^[39]通过将滤纸和阳极氧化铝薄膜作为标准样品进行定标的方式,利用青皮杨 (*Populus platyphylla* var. *glauca*) 和红橡木 (*Quercus* spp.) 木材试样中水分的 T_2 对其干燥过程中孔径变化及分布情况进行了初步探究。其原理为核磁共振的自旋—自旋弛豫过程是体弛豫、表面弛豫和扩散弛豫 3 种机制叠加的结果。在木材孔隙中,表面弛豫起主要作用,体弛豫可以忽略不计。在磁场均匀的情况下,扩散弛豫也可以忽略不计,因此木材孔隙中水分 T_2 的长短依赖于孔隙比表面积的大小,而比表面积的大小与孔隙的空间大小及形状有关。在进行实际计算时,需要将孔隙模型化进而求得水分 T_2 与孔隙半径之间的关系。孔隙越小,弛豫时间越短,反之弛豫时间越长,弛豫时间 T_2 与孔隙半径 r 之间具有一一对应关系。因此,可以利用孔隙中水分的 T_2 分布来评价孔隙的大小及其孔径分布情况。

6 总结与研究展望

综上所述,TD-NMR 技术作为一种先进的技术手段,因其具有的独特优势,在木材科学研究领域逐渐受到学者青睐。核磁共振测得的水分 FID 信号或 T_2 信号均可准确测量木材含水率,并可以得到木材中的水分分布情况。通过水分的 T_2 信息,可以区分水分状态(自由水和吸着水)及其存在位置(不同细胞中),同时还可以确定木材的 FSP 。在木材孔隙测量方面,核磁共振技术也有较大优势。除此之外,核磁共振技术在木材科学领域中的应用尚具有较大潜力,建议今后围绕以下 3 个方面展开研究:

1) 木材的含水率梯度变化对木材最终的干燥质量具有重要影响,而传统测量木材含水率梯度的方法需要破坏木材,无法实现同一试样的连续测试。现有研究虽已利用核磁共振技术实现了木材含水率梯度的无损检测,但不同层的自由水和吸着水含量变化尚未见报道。因此,建议在此基础上开展深入研究,在

测得木材分层含水率的同时,明确其吸着水和自由水含量的分层变化情况。

2) 在木材 FSP 上的水分对木材各项物理力学性能的影响不同,因此可以进一步优化木材成像技术,明确木材内自由水与吸着水的分布,探究各状态水分在干燥或吸湿过程中的变化情况及其迁移路径。

3) 木材是一种具有复杂孔隙结构的有机多孔体,具有强烈的吸附性并会发生毛细管凝结现象。现有研究手段难以单独对木材中的毛细管凝结水进行检测,而时域核磁共振技术可以通过水分的弛豫特性对其状态进行细致划分,今后查利用该技术对木材中的毛细管凝结水进行深入研究。

参 考 文 献

- [1] BERMAN P, NIZRI S, PARMET Y, et al. Large-scale screening of intact castor seeds by viscosity using time-domain NMR and chemometrics [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2010, 87(11): 1247-1254.
- [2] FUKUSHIMA E, ROEDER S B. *Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach* [M]. London: Addison-Wesley, 1981: 20-25.
- [3] ZHAN T Y, JIANG J L, LU J X, et al. Influence of hygrothermal condition on dynamic viscoelasticity of Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*): part 1: moisture adsorption [J]. *Holzforchung*, 2018. DOI: 10.1515/hf-2017-0129.
- [4] ZHAN T Y, JIANG J L, LU J X, et al. Influence of hygrothermal condition on dynamic viscoelasticity of Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*): part 2: moisture desorption [J]. *Holzforchung*, 2018. DOI: 10.1515/hf-2017-0130.
- [5] NANASSY A J. Use of wide line NMR for measurement of moisture content in wood [J]. *Wood Science and Technology*, 1973, 5(3): 187-193.
- [6] SHARP A R, RIGGIN M T, KAISER R, et al. Determination of moisture content of wood by pulsed nuclear magnetic resonance [J]. *Wood and Fiber Science*, 1978, 10(2): 74-81.
- [7] MENON R S, MACKAY A L, HAILEY J R T, et al. An NMR determination of the physiological water distribution in wood during drying [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 33(4): 1141-1155.
- [8] HARTLEY I D, KAMKE F A, PEEMOELLER H. Absolute moisture content determination of aspen wood below the fiber saturation point using pulsed NMR [J]. *Holzforchung*, 1994, 48(6): 474-479.
- [9] MERELA M, OVEN P, SERŠA I, et al. A single point NMR method for an instantaneous determination of the moisture content of wood [J]. *Holzforchung*, 2009, 63(3): 348-351.
- [10] 高玉磊, 李新宇, 雷鹏, 等. 利用 TD-NMR 技术研究杨木高温干燥过程水分分布 [J]. *波谱学杂志*, 2016, 33(3): 479-490.
- [11] LABBÉ N, JÉSO B D, LARTIGUE J-C, et al. Time-domain ^1H NMR

- characterization of the liquid phase in greenwood[J]. *Holzforchung*, 2006, 60(3):265-270.
- [12] CASIERI C, SENNI L, ROMAGNOLI M, et al. Determination of moisture fraction in wood by mobile NMR device [J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2004, 171(2):364-372.
- [13] SENNI L, CAPONERO M, CASIERI C, et al. Moisture content and strain relation in wood by bragg grating sensor and unilateral NMR [J]. *Wood Science and Technology*, 2010, 44(1):165-175.
- [14] DVINSKIKH S V, FURÓ I. Moisture content profiles and uptake kinetics in wood cladding materials evaluated by a portable nuclear magnetic resonance spectrometer[J]. *Wood Material Science & Engineering*, 2011, 6(3):119-127.
- [15] JOHANSSON J, BLOM Å, DVINSKIKH S. NMR-measurements for determination of local moisture content of coated wood[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2013, 10(5):601-607.
- [16] OLSON J R, CHANG S J, WANG P C. Nuclear magnetic resonance imaging: a noninvasive analysis of moisture distributions in white oak lumber[J]. *Canadian Journal of Forest Research*, 1990, 20(5):586-591.
- [17] ROSENKILDE A, GLOVER P. High resolution measurement of the surface layer moisture content during drying of wood using a novel magnetic resonance imaging technique [J]. *Holzforchung*, 2002, 56(3):312-317.
- [18] ROSENKILDE A, GORCE J P, BARRY A, et al. Measurement of moisture content profiles during drying of Scots pine using magnetic resonance imaging[J]. *Holzforchung*, 2004, 58(58):138-142.
- [19] XU K, LV J X, GAO Y L, et al. Determination of moisture content and moisture content profiles in wood during drying by low field nuclear magnetic resonance [J]. *Drying Technology*, 2017, 35(15):1909-1918.
- [20] RIGGIN M T, SHARP A R, KAISER R, et al. Transverse NMR relaxation of water in wood[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 23(11):3147-3154.
- [21] MENON R S, MACKAY A L, FLIBOTTE S, et al. Quantitative separation of NMR images of water in wood on the basis of T_2 [J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 1989, 82(1):205-210.
- [22] ARAUJO C D, MACKAY A L, HAILEY J R T, et al. Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood: application to white spruce[J]. *Wood Science and Technology*, 1992, 26(2):101-113.
- [23] ARAUJO C D, AVRAMIDIS S, MACKAY A L. Behaviour of solid wood and bound water as a function of moisture content: a proton magnetic resonance study[J]. *Holzforchung*, 1994, 48(1):69-74.
- [24] LABBÉN, JÉSO B D, LARTIGUE J C, et al. Moisture content and extractive materials in maritime pine wood by low field ^1H NMR [J]. *Holzforchung*, 2002, 56(1):25-31.
- [25] MACMILLAN M B, SCHNEIDER M H, SHARP A R, et al. Magnetic resonance imaging of water concentration in low moisture content wood [J]. *Wood & Fiber Science*, 2002, 34(2):276-286.
- [26] ALMEIDA G. A NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents [J]. *Wood Science and Technology*, 2007, 41(4):293-307.
- [27] GEZICI - KOÇ Ö, ERICH S J F, HUININK H P, et al. Bound and free water distribution in wood during water uptake and drying as measured by 1 D magnetic resonance imaging[J]. *Cellulose*, 2017, 24(2):535-553.
- [28] ELDER T, LABBÉN, HARPER D. Time domain-nuclear magnetic resonance study of chars from southern hardwoods [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30(10):855-862.
- [29] THYGESEN L G, ELDER T. Moisture in untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce studied during drying using time domain NMR [J]. *Wood and Fiber Science*, 2008, 40(3):309-320.
- [30] THYGESEN L G, ELDER T. Moisture in untreated, acetylated, and furfurylated norway spruce monitored during drying below fiber saturation using time domain NMR [J]. *Wood and Fiber Science*, 2009, 41(2):194-200.
- [31] 徐康. MUF 树脂浸渍杨木干燥过程中水分迁移和树脂固化特性研究[D]. 北京:中国林业科学研究院, 2017.
- [32] ELDER T, HOUTMAN C. Time-domain NMR study of the drying of hemicellulose extracted aspen (*Populus tremuloides* Michx.) [J]. *Holzforchung*, 2013, 67(4):405-411.
- [33] TIEMANN H D. Effect of moisture upon the strength and stiffness of wood: bulletin 70[R]. Washington: USDA Forest Service, 1906.
- [34] LAMASON C, MACMILLAN B, BALCOM B, et al. Water content measurement in black spruce and aspen sapwood with benchtop and portable magnetic resonance devices [J]. *Wood Material Science & Engineering*, 2015, 10(1):86-93.
- [35] TELKKI V V, YLINIEMI M, JOKISAARI J. Moisture in softwoods: fiber saturation point, hydroxyl site content, and the amount of micropores as determined from NMR relaxation time distributions [J]. *Holzforchung*, 2013, 7(3):291-300.
- [36] ZAUER M, KRETZSCHMAR J, GROBMANN L, et al. Analysis of the pore-size distribution and fiber saturation point of native and thermally modified wood using differential scanning calorimetry [J]. *Wood Science and Technology*, 2014, 48(1):177-193.
- [37] GAO X, ZHUANG S, JIN J, et al. Bound water content and pore size distribution in swollen cell walls determined by NMR technology [J]. *Bioresources*, 2015, 10(4):8208-8224.
- [38] ÖSTLUND Å, KÖHNKE T, NORDSTIERNA L, et al. NMR cryoporometry to study the fiber wall structure and the effect of drying [J]. *Cellulose*, 2010, 17(2):321-328.
- [39] 周云洁. 基于时域核磁共振技术的木材孔径分布研究[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学, 2015.