



پتینه کردن چوب با دی اتانل آمین: ویژگی‌ها و مقاومت آن در برابر هوازدگی

محسن محمدی آچاچلویی^{۱*}، حسین احمدی^۲، کامبیز پورطهماسی^۲

۱- دانشجوی دکتری، گروه مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی، دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۲- استادیار، گروه مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی، دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان صندوق پستی: ۱۷۴۴

۳- دانشیار، گروه علوم چوب و کاغذ دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج صندوق پستی: ۴۳۱۴ - ۳۱۵۸۵

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۶/۲۰

چکیده

ایجاد ظاهر قدیمی در سطح چوب یا پاتین، اهمیت زیادی در فرآیندهای مرمت آثار تاریخی و همچنین ساخت مبلمان دارد. در این پژوهش چوب کبوده (*Populus alba L*) پتینه شده با استفاده از تیمار دی اتانل آمین و مقاومت آن در برابر هوازدگی مورد مطالعه قرار گرفت. هوازدگی مصنوعی براساس دستورالعمل ASTM 2565-99 در دو مرحله ۳۰۰ و ۸۰۰ ساعت انجام شد. ارزیابی‌ها با استفاده از رنگ‌سنجی، طیف‌سنجی زیر قرمز-بازتاب کل تضعیف شده تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. نتایج نشان داد که دی اتانل آمین بیشتر با گروه کربونیل در همی سلولز و واحد سرینجیل در لیگنین واکنش می‌دهد و باعث افزایش تیرگی، قرمزی و زردی چوب می‌گردد. در مرحله اول هوازدگی (۳۰۰ ساعت) فتواکسیداسیون لیگنین در واحد گوایباسیل متمرکز گردید ولی در مرحله دوم (۸۰۰ ساعت) واحد سرینجیل نیز دچار تخریب شد. پتینه کردن چوب کبوده در طولانی مدت از تخریب ناشی از هوازدگی جلوگیری نمی‌کند.

واژه‌های کلیدی: چوب، کبوده، پاتین، دی اتانل آمین، هوازدگی.

Patination of Wood with Diethanolamine: Characteristics and its Resistance Against Weathering

M. Mohammadi Achachluei^{*1}, H. Ahmadi¹, K. Pourtahmasi²

¹ Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, P.O.Box: 1744, Isfahan, Iran

² Department of Wood and Paper, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, P.O. Box: 31585-4314, Karaj, Iran

Received: 07-06-2014

Accepted: 13-09-2014

Available online: 11-12-2014

Abstract

Patination or producing the appearance of age has a great importance in the restoration of historical relics and furniture industry. In this research, patination of white poplar wood (*Populus alba L*) with Diethanolamine (DEA) and its resistance against weathering was investigated. Treated and untreated samples artificially were weathered for 300 and 800 hours, regarding ASTM 2565-99. Structural changes were investigated by application of Colorimetry, ATR-FTIR spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. Results showed that DEA reacts with carbonyl group in hemicelluloses and syringyl unit of lignin. It causes to increase of darkness, yellowness and redness of wood. In the first stage of weathering (300 hours) photo-oxidation of lignin localized on guaiacyl unit, but in the second stage (800 hours) syringyl unit of lignin was degraded. Patination does not protect the white poplar wood against weathering for long time. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 237-248©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Wood, White poplar, Patina, Diethanolamine, Weathering .

۱- مقدمه

چوب ماده‌ای طبیعی است که به دلیل دسترسی آسان و ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی مناسب، از گذشته‌های دور توسط بشر در ساخت اشیاء و ساختارهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. وجود آثار تاریخی متعدد ساخته شده از چوب گواه این مدعاست. چوب ماده‌ای است از الیاف آلی، طبیعی، جامد، متخلخل و دارای ساختمان یاخته‌ای سازمان‌یافته. ناهمسانگرد و ناهمگن بوده و از دو جزء اصلی سلولز (شامل آلفا سلولز و بتا سلولز) و لیگنین تشکیل شده است. لایه‌های متفاوت، با نسبت‌های مختلف در یاخته‌های تشکیل‌دهنده چوب قرار گرفته‌اند. به طور کلی سلولز اسکلتی است که سایر مواد شامل همی سلولز و لیگنین به عنوان بستر و پوسته غلاف آن را در بر گرفته‌اند [۱]. سطح چوب در طول زمان دچار تغییراتی می‌گردد و ویژگی‌های ظاهری آن کمی تغییر می‌کند. تغییرات ویژگی‌های ظاهری تحت تاثیر تغییرات ساختاری در سطح که از نظر زیبایی شناسی واجد اهمیت است به عنوان پاتین شناخته می‌شود [۲]. ایجاد ظاهر قدیمی در سطح چوب و پتینه‌کردن آن کاربرد زیادی در فرآیندهای مرمت آثار تاریخی و همچنین ساخت مبلمان دارد [۳]. استفاده از آمونیاک موجب تغییرات ظاهری و بهبود ویژگی‌های سطح چوب می‌شود ولی سمیت و بوی نامطبوع آن، کاربرد آن را با محدودیت‌های جدی مواجه می‌کند. همچنین استفاده از اتانل آمین نتایج خوبی در راستای پتینه‌کردن چوب‌های گیلاس و صنوبر نروژی نشان داده است [۴]. اتانل آمین نیز بوی آمونیاکی داشته و محرک پوست به شمار می‌رود اما دی‌اتانل آمین بوی نامطبوع و سمیت بسیار کمتری دارد [۵] و به نظر می‌رسد جایگزین مناسبی برای اتانل آمین باشد. از طرف دیگر کاربرد چوب در فضای باز آسیب‌های ناشی از هوازدهی را در پی دارد [۶]. با توجه به سرعت بالای تخریب، هوازدهی فتوشیمیایی می‌تواند در مدت زمان کوتاهی باعث ایجاد تغییرات ظاهری ناشی از تجزیه لیگنین تا عمق ۰.۵-۲.۵ میلی‌متر در سلول‌های سطح چوب شود [۷]. تخریب نوری شدید لیگنین توسط نور فرابنفش در نهایت موجب جدا شدن الیاف از سطح تحت تاثیر فرسایش در طول زمان می‌گردد [۸]. بررسی ویژگی‌های زیبایی شناختی چوب‌های ملز و نراد نیز پس از هوازدهی گویای تغییر در میزان براقیت علاوه بر تغییر رنگ بوده است [۹]. این تغییر رنگ فرآیندی سطحی است و تا عمق ۰.۵-۲.۵ میلی‌متر از سطح چوب رخ می‌دهد [۱۰]. مطالعات متعددی پیرامون تاثیرات هوازدهی بر چوب و تیمارهای مختلف آن صورت گرفته است [۱۱-۲۱]. تاثیر هوازدهی بر چوب تیمار شده با ترکیبات مس- اتانل- آمین نیز ارزیابی گردیده است [۲۲] ولیکن در مورد تاثیرات هوازدهی بر چوب پتینه شده با تیمار دی‌اتانل آمین اطلاعات خاصی در دسترس نیست. در پژوهش حاضر تغییرات ناشی از تیمار دی‌اتانل آمین جهت پتینه‌کردن چوب ارزیابی شده و تاثیرات هوازدهی بر آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از محلول ۱۰٪ حجمی دی‌اتانل آمین در اتانل ساخت شرکت مرک برای تیمار نمونه‌ها استفاده شد.

۲-۲- روش کار

تمام نمونه‌ها از چوب کبوده در ابعاد ۵×۷۵×۱۵۰ میلی‌متر به صورت طولی برش داده شدند و با استفاده از قلم مو به روش آغشتگی تیمار شدند. نمونه‌ها توزین شده و به مدت یک هفته در گرم‌خانه در دمای ۲±۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. سپس مجدداً توزین شده و یک هفته در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵٪ قرار داده شدند. آزمون هوازدهی با توجه به دستورالعمل ASTM 2565-99 [۲۳] انجام گردید. فرآیند هوازدهی مصنوعی در دو سطح ۳۰۰ و ۸۰۰ ساعت اعمال شد و تغییرات، مورد ارزیابی قرار گرفت.

برای سنجش تغییرات رنگی در نمونه‌های مورد مطالعه از دستگاه رنگ‌سنج ساخت شرکت Salutron کشور آلمان، مدل Colortector Alpha و سامانه رنگی CIE L*a*b استفاده شد. در هر نمونه پنج نقطه مورد سنجش قرار گرفت و میانگین آنها محاسبه شد. تغییرات رنگی ایجاد شده در نمونه‌های مختلف نیز با استفاده از رابطه ۱ [۲۴] محاسبه شد.

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (1)$$

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری^۱ جهت مطالعه ساختاری، با استفاده از دستگاه FTIR Spectrometer مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، متصل به نرم افزار OMNIC، مجهز به PIKE MIRacle attenuated total reflectance (ATR) با سطح آنالیزور بلور ZnSe و به روش انعکاس کل تضعیف شده، انجام گردید. نمونه‌ها در محدوده ۶۵۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ بررسی و در ناحیه اثر انگشت (۶۵۰ تا ۱۸۰۰ cm⁻¹) مورد ارزیابی قرار گرفتند. طیف‌ها حاصل ۳۲ پیمایش با وضوح ۴ cm⁻¹ بودند. پس از هر آزمایش، دستگاه با طیف هوا به عنوان زمینه، کالیبره شد. شدت نوارهای جذبی از طریق محاسبه مساحت پیک با استفاده از نرم‌افزار OMNIC 6.1a انجام شد. شاخص‌های مربوط به ساختارهای چوب از طریق محاسبه نسبت‌های I₁₅₀₇/I₈₉₆ به عنوان شاخص تغییرات لیگنین [۲۵]، I₁₇₄₄/I₁₁₅₈ به عنوان شاخص کربونیل، I₁₄₂₀/I₈₉₆ به عنوان شاخص بلورینگی سلولز و I₁₂₆₃/I₁₃₃₉ به عنوان نسبت گویاسیل به سرینجیل در لیگنین [۲۶] مورد ارزیابی واقع شدند. جهت ارزیابی سطح نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ استفاده شد. پس از پوشش‌دهی نمونه‌ها با طلا، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت

1- Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

2- Scanning Electron Microscope (SEM)

یکی از دلایل اصلی تغییرات رنگی در سطح محسوب می‌شود [۳۰]. هر چند نور فرابنفش بیشتر از ۷۵ میکرومتر در چوب نفوذ نمی‌کند ولی پس از جذب آن توسط اجزای آروماتیک چوب در سطح، رادیکال‌های آزاد ایجاد و طی واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکال‌های جدیدی شکل می‌گیرند که موجب واکنش‌های تغییر رنگ (تشکیل کروموفورهای ثانویه) می‌شوند [۳۱]. اولین مرحله تخریب شکست پیوند ۴-O- α و سپس جدایش ۴-O- β و تشکیل محصولات جدید است. تغییر رنگ نیز به دلیل تشکیل محصولات بی‌فنیل اکسید شده (از نوع کینون) رخ می‌دهد. دی بنزودی‌اکسوسین عامل کروموفوری مهمی در تخریب نوری مواد لیگنوسولوزی قلمداد شده است [۳۲]. پس از مرحله اول هوازگی (۳۰۰ ساعت) شدت این تغییرات در مرحله دوم (۸۰۰ ساعت) ادامه یافته ولیکن سرعت افزایش تیرگی و قرمزی کمتر شده در صورتی که زرد شدگی تقریباً به همان نسبت ادامه یافته است. البته تغییر در میزان تیره شدن سطح نسبت به سایر مولفه‌ها بیشتر است. تغییرات به سمت زرد و سپس قهوه‌ای شدن از تجزیه لیگنین در سطح ناشی می‌شود [۲۸]. البته تیره شدن چوب در فضای باز در کوتاه مدت، پیش از این نیز گزارش شده است [۳۳]. این تغییرات ظاهری نشانگر عوامل رنگ‌ساز جدیدی است که در سطح تولید شده‌اند. تاثیر نور فرابنفش موجب تخریب لیگنین در سطح می‌شود و محصولات تخریب به عنوان عوامل رنگزا عمل می‌کنند [۳۴] که می‌توان به ترکیباتی چون اورتو و پاراکینون [۳۵] و کاتکول [۳۶] و افزایش گروه‌های کربونیل و کینوئید مشتق شده از لیگنین [۳۷] اشاره کرد.

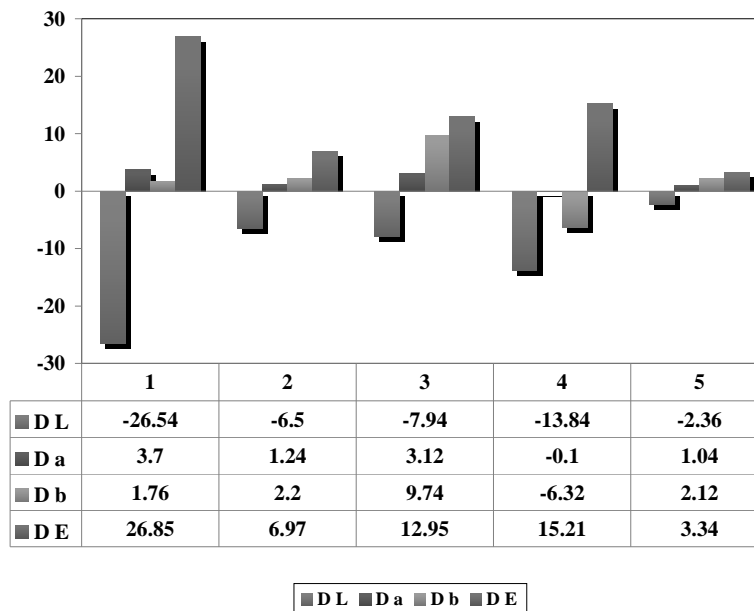
شرکت TESCAN جمهوری چک مدل VEGAII مورد مطالعه قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تغییرات رنگی

عوامل موثر در رنگ‌سنجی شامل L^* ، a^* و b^* در نمونه‌های شاهد و تیمار شده، قبل و پس از ۳۰۰ و ۸۰۰ ساعت هوازگی اندازه‌گیری و اختلاف رنگی آنها محاسبه شد (شکل ۱). تیمار چوب با دی اتانل آمین موجب کاهش روشنی و تیره‌تر شدن چوب گردید و به میزان قرمزی و زردی افزوده شد. میزان افزایش زردی بیشتر از سایر مولفه‌ها بود. به طور کلی اختلاف رنگی بین این نمونه‌ها ۱۲.۹۵ ثبت گردید که تفاوت قابل توجهی است. مطالعات قبلی [۲۷] نشان داده است که ترکیباتی چون آمونیاک و اتانل آمین با چوب واکنش می‌دهند و از سطح آن تبخیر نمی‌شوند. این واکنش و ایجاد گروه‌های جدید تغییرات مولفه‌های رنگی را در پی داشته است.

در چوب بدون تیمار، مولفه روشنی/تیرگی (ΔL) نشانگر کاهش قابل توجه در روشنی یا افزایش در تیرگی نمونه‌هاست. هوازگی موجب افزایش قرمزی (Δa) و زردی (Δb) سطح نیز شد. به طور کلی تخریب نوری و تغییر ترکیب شیمیایی خصوصاً در لیگنین عامل اصلی تغییر رنگ محسوب می‌شود [۲۸]. تخریب نوری لیگنین موجب تشکیل رادیکال‌های متوکسی و در نتیجه شکست زنجیر و افزایش زردی می‌شود. یکی از رادیکال‌های متوکسی با عمر زیاد رادیکال گویایاکوکسی است که به ساختار کینوئید تبدیل می‌شود [۲۹] که



شکل ۱: نمودار تفاوت‌های مولفه‌های رنگی بین نمونه‌های مورد مطالعه: شاهد و هوازده ۳۰۰ ساعت (۱)، هوازده ۳۰۰ و ۸۰۰ ساعت (۲)، شاهد و تیمار DEA (۳)، تیمار DEA شاهد و هوازده ۳۰۰ ساعت (۴)، تیمار هوازده ۳۰۰ و ۸۰۰ ساعت (۵).

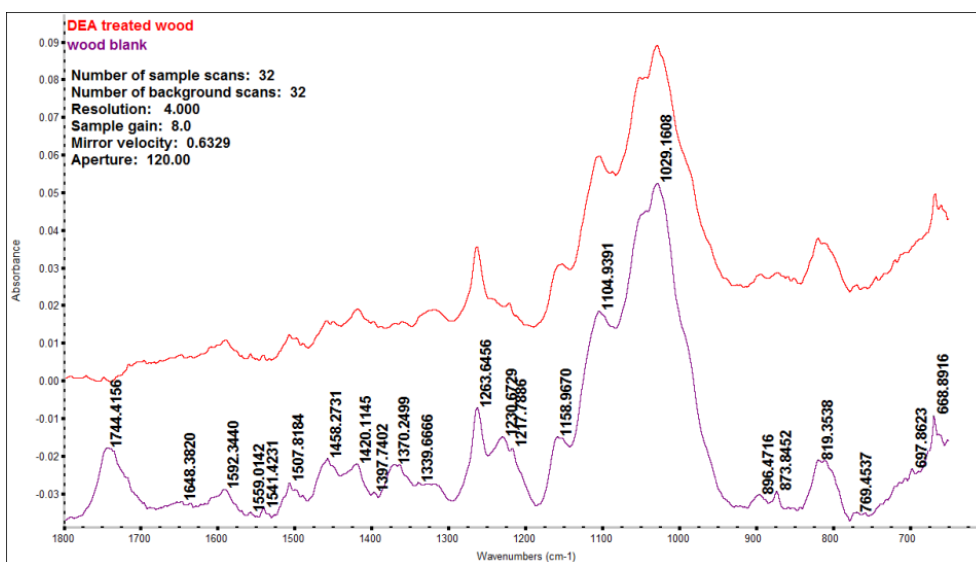
است. واکنش‌های اتانل‌آمین با اجزای ساختاری چوب نیز در واحدهای کربونیل در گروه‌های COOH همی‌سلولزها و خصوصاً زایلان و گروه‌های ۱، ۳ و ۴ حلقه بنزن در لیگنین صورت می‌گیرد [۴۰]. باند 1507 cm^{-1} به عنوان شاخص لیگنین، ناشی از ارتعاش کششی C=C در ساختار آروماتیک حلقه بنزن [۴۱] به میزان کمی افت نموده است. افزایش جذب در 1339 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی C-O در حلقه سربنجل [۲۶]، 1592 cm^{-1} و 1648 cm^{-1} به ترتیب ناشی از اتصال‌های غیراشباع C=C در حلقه آروماتیک لیگنین [۴۲] و ارتعاش کششی C=O مزدوج همراه با یک حلقه آروماتیک [۴۳] نیز دیده می‌شود این امر گویای افزایش میزان اکسیژن در ساختار مورد بحث می‌باشد. البته مصرف زیاد اکسیژن در واکنش بین اجزای چوب با اتانل‌آمین پیش از این نیز گزارش شده است [۴۴]. در حالی که نوار 1263 cm^{-1} مربوط به C-O کششی و حلقه گویاسیل در لیگنین [۴۵] کاهش نشان می‌دهد. این موارد نشان می‌دهد که دی‌اتانل‌آمین با گروه‌های C=O در همی‌سلولزها واکنش داده و در ادامه، برهم‌کنش آن با لیگنین بیشتر در واحد سربنجل رخ داده است.

پس از ۳۰۰ ساعت هوازدهی در چوب بدون تیمار جذب‌های مربوط به لیگنین افت نموده‌اند (شکل ۳) در حالی که این امر در نمونه تیمار شده دیده نمی‌شود (شکل ۴) ولی در ادامه فرآیند هوازدهی کاهش جذب در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌گردد. این مساله نشان می‌دهد که تیمار چوب در ابتدا از تخریب لیگنین تحت هوازدهی جلوگیری نموده ولی در ادامه، فرآیند تخریب تأثیر خود را برجای گذارده است. هرچند شدت تخریب پس از ۸۰۰ ساعت هوازدهی در نمونه تیمار شده بسیار کمتر به نظر می‌رسد.

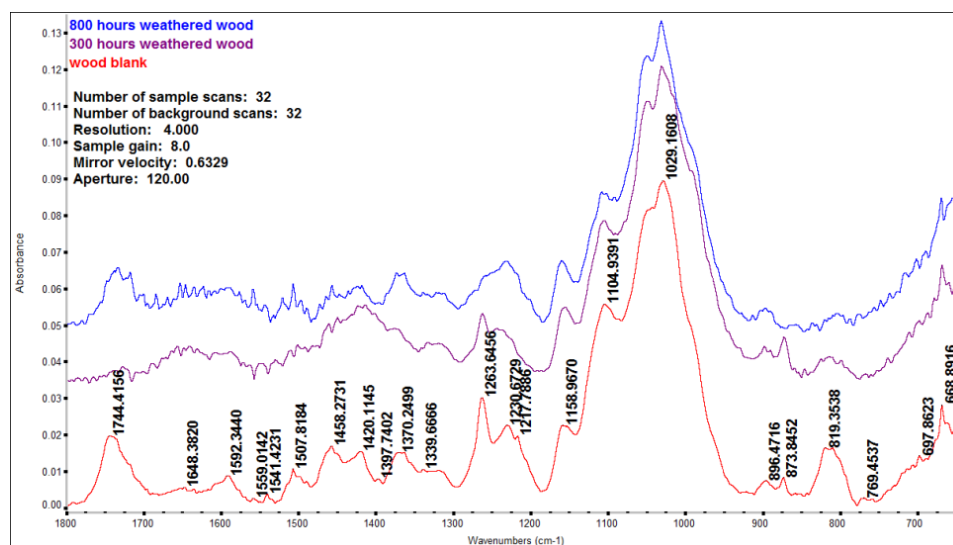
نمونه تیمار شده پس از ۳۰۰ ساعت هوازدهی نشانگر افزایش تیرگی است ولی قرمزی و زردی کاهش یافته‌اند. پس از ۸۰۰ ساعت، هر سه مولفه تیرگی، قرمزی و زردی بیشتر شده‌اند. افزایش تیرگی در مرحله اول هوازدهی در مقایسه با نمونه بدون تیمار کمتر است. در مرحله دوم سرعت تیره‌شدن سطح کاهش زیادی را نشان می‌دهد. همچنین برخلاف مرحله اول قرمزی و زردی افزایش یافته‌اند. نوع تغییرات رنگی در نمونه‌های تیمار شده و بدون تیمار در مرحله اول متفاوت است ولی در مرحله دوم یکسان دیده می‌شود و حتی شدت تغییر در مرحله دوم در مولفه‌های زرد/آبی و قرمز/سبز تفاوت زیادی ندارد. این مساله نشان می‌دهد که در آغاز هوازدهی تیمار دی-اتانل‌آمین از تغییرات ظاهری تا حد زیادی جلوگیری نموده ولی در ادامه این تغییرات با سرعت کمتر رخ داده‌اند. به طور کلی تغییرات رنگی ایجاد شده تحت تأثیر هوازدهی در نمونه‌های تیمار شده بسیار کمتر بوده و نشان‌دهنده بازدارندگی نسبتاً خوب این تیمار در برابر هوازدهی چوب در کوتاه مدت و میان مدت است.

۳-۲- ارزیابی ساختاری

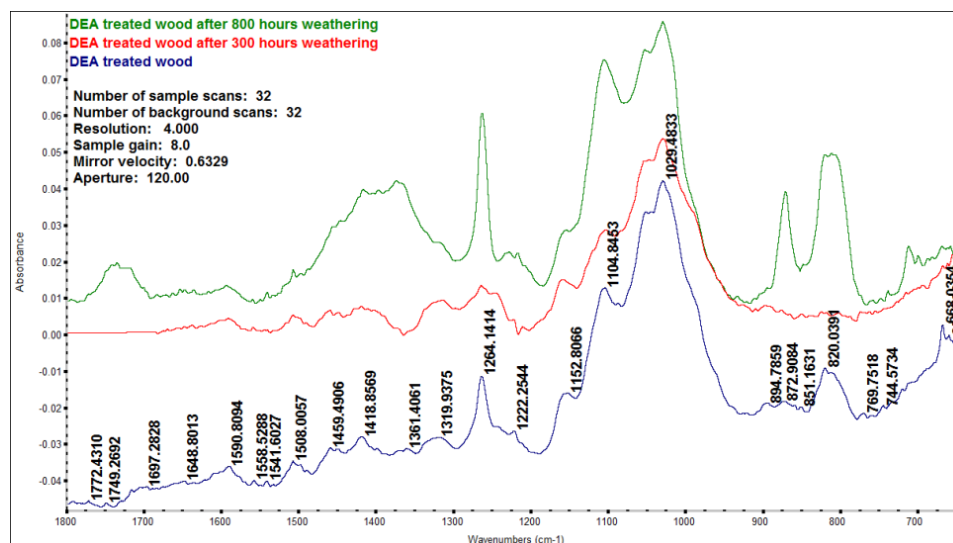
طیف‌های مربوط به نمونه‌های شاهد و تیمار شده در شکل ۲ نشان داده شده است. در نمونه تیمار شده، کاهش قابل توجهی در جذب ناحیه 1744 cm^{-1} دیده می‌شود. این نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=O در گروه استیل و گروه کربوکسیلیک غیرمزدوج و استرهای آنها در زایلان [۲۸] و همچنین ارتعاش کششی کربونیل در کتون‌های غیرمزدوج و آلدئیدهای آزاد موجود در لیگنین دانسته شده و به عنوان شاخص جهت سنجش گروه‌های کربونیل [۳۹] به کار رفته



شکل ۲: طیف‌های FTIR نمونه‌های بدون تیمار (پایین) و تیمار شده با DEA (بالا) در محدوده $1800-650\text{ cm}^{-1}$.



شکل ۳: طیف‌های FTIR نمونه‌های بدون تیمار (پایین)، هوازده ۳۰۰ (وسط) و هوازده ۸۰۰ ساعت (بالا) در محدوده $1800-650 \text{ cm}^{-1}$.



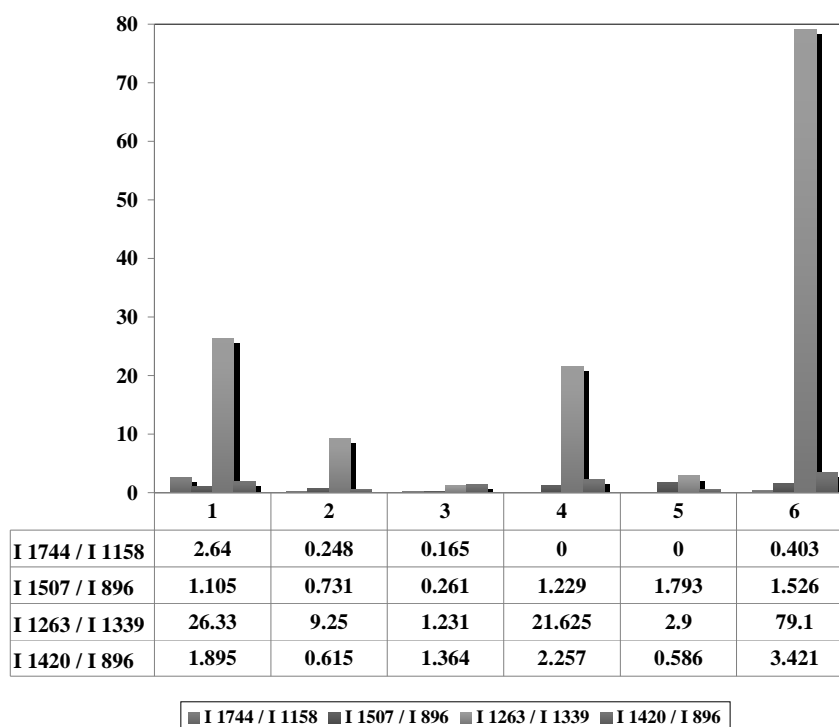
شکل ۴: طیف‌های FTIR نمونه‌های تیمار شده (پایین)، هوازده ۳۰۰ (وسط) و هوازده ۸۰۰ ساعت (بالا) در محدوده $1800-650 \text{ cm}^{-1}$.

شاخص کربونیل در نمونه بدون تیمار در طول هوازدگی کاهش زیادی را نشان می‌دهد. در نمونه تیمار شده شاهد و پس از ۳۰۰ ساعت هوازدگی به دلیل جذب بسیار ضعیف این شاخص قابل اندازه‌گیری نبود ولی پس از ۸۰۰ ساعت هوازدگی رشد قابل توجهی در این ناحیه دیده می‌شود.

تاثیر نور فرابنفش موجب تخریب ساختاری پلی ساکاریدها [۴۷] و باز شدن حلقه لیگنین از طریق سازوکار جدایش موکونیک اسید (که از طریق کربوکسیلیک اسیدها و یا لاکتون‌های آنها قبلاً شکل گرفته‌اند) می‌گردد [۳۳] که این امر تولید گروه‌های جدید کربونیل را به همراه خواهد داشت [۴۶] و در نتیجه افزایش قابل توجه جذب کربونیل در طول تابش را در پی دارد [۴۸].

نوارهای جذبی سلولز در 896 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل C_1-H [۲۵] و ارتعاش کششی نامتقارن سلولوز [۴۳]، پیک 1029 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی متقارن C-O در سلولوز و همی سلولوزها [۲۶] و ارتعاش کششی نامتقارن پل C-O-C در سلولوز و همی سلولوزها در 1158 cm^{-1} [۴۶] در طول هوازدگی در تمامی نمونه‌ها کاهشی نسبی را نشان می‌دهند. در واقع بیشتر تاثیرات تیمار مربوط به لیگنین و همی سلولوزهاست. نوار جذبی کربونیل در 1744 cm^{-1} پس از ۳۰۰ ساعت هوازدگی پس از ۳۰۰ ساعت هوازدگی در نمونه‌ها مشهود نیست در حالی که پس از ۸۰۰ ساعت رشد قابل توجهی داشته است.

شاخص‌های طیفی نمونه‌های مورد بررسی در شکل ۵ آمده است.



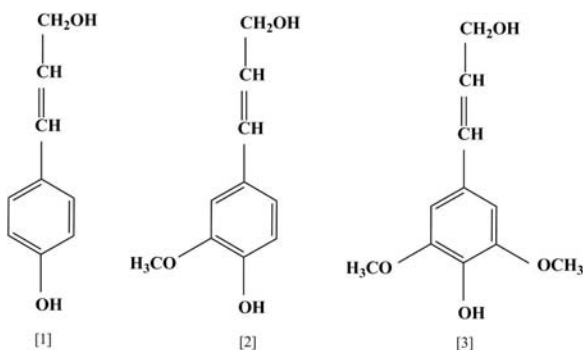
شکل ۵: شاخص‌های طیفی نمونه‌های مورد مطالعه: بدون تیمار (۱)، بدون تیمار هوازده ۳۰۰ ساعت (۲)، بدون تیمار هوازده ۸۰۰ ساعت (۳)، تیمار DEA (۴)، تیمار DEA هوازده ۳۰۰ ساعت (۵)، تیمار DEA هوازده ۸۰۰ ساعت (۶).

بعلاوه، جذب‌های 1592 و 1648 cm^{-1} نیز برخلاف نمونه بدون تیمار در مرحله اول هوازده‌گی افزایش نیافته‌اند ولی در ادامه، رشد این نوارهای جذبی دیده می‌شود. به طور کلی تاثیر هوازده‌گی موجب تخریب شدید لیگنین و کاهش جذب آن در 1507 cm^{-1} می‌گردد [۵۰]. هرچند کاهش جذب در 896 cm^{-1} گویای تخریب پلی‌ساکاریدها در نمونه هوازده است ولیکن سرعت بالاتر تخریب لیگنین موجب کاهش این شاخص می‌گردد چرا که تحت تاثیر نور فرابنفش، لیگنین سریعتر دچار تخریب می‌شود [۵۱]. تخریب نوری موجب جدایش پیوندهای کربن-کربن مجاور گروه‌های کربونیل آلفا در لیگنین می‌شود. این فرآیند از طریق سازوکار نوریش I رخ می‌دهد (شکل ۶).

گروه کربونیل انرژی را جذب نموده و آن را به اتصال اتری بتا آریل انتقال می‌دهد که این امر باعث شکست باند اتری و تولید رادیکال‌های کربن و رادیکال‌های فنولیک می‌گردد [۱۳]. همچنین نوار جذبی 1652 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی $\text{C}=\text{O}$ در کتون‌های مزدوج آروماتیک یا کربونیل مزدوج (آریل کتون) [۲۶]، پس از ۸۰۰ ساعت هوازده‌گی دیده می‌شود. تشکیل و یا تشدید این نوارهای جذبی در نتیجه تشکیل ساختار کینوئید (شکل ۷) که حاوی گروه‌های $\text{C}=\text{O}$ جدید هستند رخ می‌دهد [۵۲].

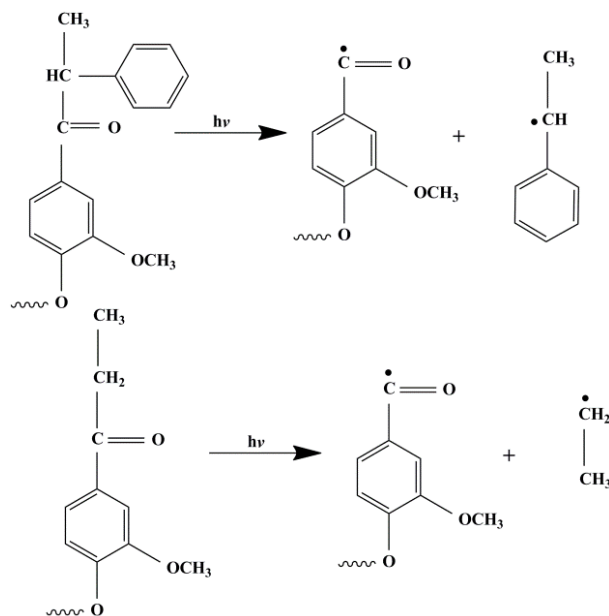
در واقع جذب ارتعاش کششی $\text{C}=\text{O}$ در طول تابش به آرامی پهن‌تر شده و به اعداد موجی کمتر شیفت پیدا می‌کند که این امر به دلیل شکست و یا تشکیل پیوند هیدروژنی $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}$ در نتیجه تخریب فتوشیمیایی رخ می‌دهد [۳۸]. کاهش جذب کربونیل در طیف‌های نمونه‌های بدون تیمار نشانگر فروشست ساختاری تحت تاثیر پاشش آب است. تخریب پیوند فتوشیمیایی موجب شکست پیوند $\text{C}=\text{C}$ در مجاورت گروه‌های کربونیل می‌گردد و محصولات این تخریب وزن مولکولی پایینی داشته و در آب محلول‌اند و به راحتی می‌توانند آبشویی شوند [۴۹]. افزایش شاخص کربونیل پس از ۸۰۰ ساعت هوازده‌گی نشان دهنده تشکیل گروه‌های کربونیل جدید در نتیجه تخریب لیگنین است.

شاخص تغییرات لیگنین در نمونه تیمار شده برخلاف نمونه بدون تیمار در مرحله اول هوازده‌گی کاهش پیدا نکرده ولی در ادامه هوازده‌گی افت نموده است با این تفاوت که در مقایسه با نمونه تیمار نشده شدت کاهش بسیار کمتر است. افزایش این شاخص پس از ۳۰۰ ساعت در نمونه تیمار شده دیده می‌شود زیرا فرآیند تیمار موجب افزایش مقاومت لیگنین در برابر تخریب شده ولیکن تخریب سلولز موجب کاهش جذب 896 cm^{-1} گردیده است. ادامه فرآیند، موجب تاثیرات تخریبی با شدت کمتری در لیگنین و افت این شاخص شده است.

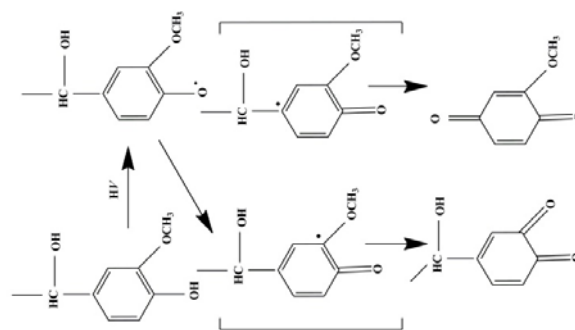


شکل ۸: پیش ترکیب‌های لیگنین: *p*-کوماریل الکل (۱)، کانیفیریل الکل (۲) و سیناپیل الکل (۳).

در نمونه‌های تیمار شده کاهش این شاخص پس از ۳۰۰ ساعت هواز دگی زیاد است در حالی که پس از ۸۰۰ ساعت افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد. همین مساله در نوار جذبی 1263 cm^{-1} دیده می‌شود در حالی که در جذب 1339 cm^{-1} عکس این مساله رخ داده است. این موارد نشان می‌دهد که در نمونه‌های تیمار شده، واحد سرینجیل در ابتدا تحت تاثیر هواز دگی تغییر چندانی نکرده و فرآیندهای تخریب در واحی گویایسیل تمرکز پیدا کرده‌اند ولی ادامه هواز دگی موجب تمرکز فرآیندهای تخریبی در واحد سرینجیل لیگنین شده است. این امر واکنش دی اتانل آمین با واحد سرینجیل را تایید می‌کند. این موارد نتایج رنگ سنجی مربوط به افزایش زردی نمونه پس از ۸۰۰ ساعت هواز دگی تحت سازوکار تخریب رادیکالی لیگنین و تشکیل رادیکال گویایاکوکسی و تبدیل آن به کینوئید را تایید می‌کند. در سایر گونه‌های چوب نیز تحت تاثیر نور فرابنفش میزان تشکیل گروه‌های کربونیل و کینوئید مشتق شده از لیگنین افزایش می‌یابد [۳۷]. رادیکال‌های ایجاد شده در چوب در راستای رسیدن به پایداری، و در حضور اکسیژن، با هیدروژن ساختاری چوب ترکیب شده و تبدیل به رادیکال‌های هیدروپراکسید می‌شوند [۵۳] این رادیکال‌های هیدروپراکسید ثبات پایینی در برابر گرما و نور داشته و معمولا به گروه‌های کروموفوری مانند کربونیل و کربوکسیل تبدیل می‌شوند [۵۴]. تحت تاثیر نور فرابنفش ابتدا اکسیژن اتمی در محیط شکل می‌گیرد. اکسیژن اتمی به گروه فنوکسی حمله می‌کند و با بخش اتر آروماتیک واکنش می‌دهد. اکسیژن اتمی با اکسیداسیون مشتقات فنولیک به کینون موجب تغییرات رنگ می‌گردد [۵۵]. شاخص بلورینگی سلولز پس از ۳۰۰ ساعت هواز دگی دچار کاهش زیادی شده است. در مرحله اول هواز دگی، تخریب نوری موجب تشکیل رادیکال-های آلکوکسی و همچنین کاهش گروه های OH واحدهای مونومری سلولز و شکست حلقه پیرانوزی و کاهش ثبات همی سلولز و سلولز بی شکل می‌شود [۱۸]. این شکست به صورت انتخابی در گروه‌های هیدروکسیل در نقاط ۲-C و ۳-C در زنجیره سلولزی رخ می‌دهد و



شکل ۶: سازوکار نوریش I در تخریب لیگنین [۱۳].

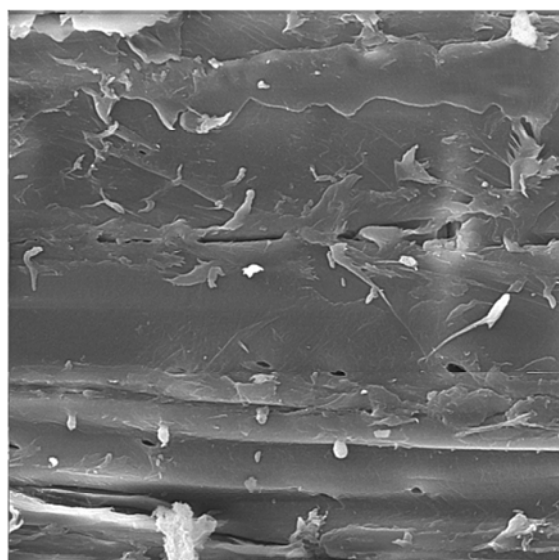


شکل ۷: تشکیل ساختارهای اورتو و پارا کینوئید [۱۳].

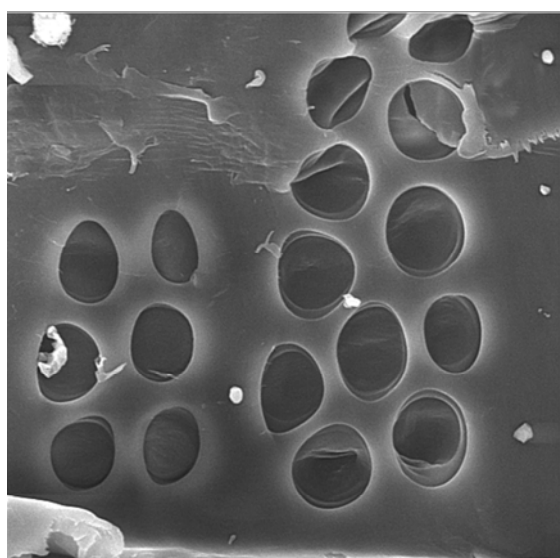
نسبت واحد گویایسیل به واحد سرینجیل نیز در نمونه‌های هواز ده کاهش قابل توجهی را نشان می‌دهد. این مساله گویای تخریب شدیدتر واحد گویایسیل در لیگنین است. به طور کلی، لیگنین بیوپلیمری پیچیده شامل واحدهای فنیل پروپان می‌باشد که از پیش ترکیب‌های *p*-کوماریل الکل، کانیفیریل الکل و سیناپیل الکل تشکیل شده است (شکل ۸). با توجه به واحدهای ساختاری، لیگنین دسته‌بندی می‌شود. بسیاری کانیفیریل الکل باعث تشکیل گویایسیل می‌گردد. گویایسیل-سرینجیل نیز محصول هم‌بسیارشان کانیفیریل الکل و سیناپیل الکل است [۱۳].

گویایسیل در مقایسه با سرینجیل به دلیل تفاوت ساختاری نسبت به تخریب نوری حساس تر است زیرا فقط یک گروه متوکسی متا در مجاور گروه هیدروکسیل فنولیک در واحد گویایسیل وجود دارد در حالی که واحد سرینجیل دارای دو گروه متوکسی در مجاورت گروه هیدروکسیل فنولیک است [۲۵].

الیاف را در پی دارد که در سطح نمونه‌ها دیده می‌شود. تخریب لیگنین ابتدا موجب افت یکپارچگی الیاف در کنار یکدیگر شده و پس از فروشست محصولات تخریب، آن الیاف به شدت دچار جدایش شده‌اند که این امر به هم‌ریختگی الیاف را به دنبال داشته است. به علاوه، جدایش در دیواره منافذ آوندی نیز به شکل شدیدتری مشهود است به گونه‌ای که در بعضی قسمت‌ها تخریب کامل دیواره منافذ دیده می‌شود. ترک‌های موجود در سطح و همچنین شکست طولی الیاف در این نمونه نیز گویای شکست زنجیر سلولزی است. الیاف کوتاه و به‌صورت شکسته دیده می‌شود. همچنین شکست‌های زیادی در ریزساختار سطح نمونه مشاهده می‌گردد.



الف
SEM MAG: 2.00 kx WD: 19.87 mm
SEM HV: 15.00 kV Det: SE Detector
Date(m/d/y): 03/29/14 Vac: HiVac
RAZI

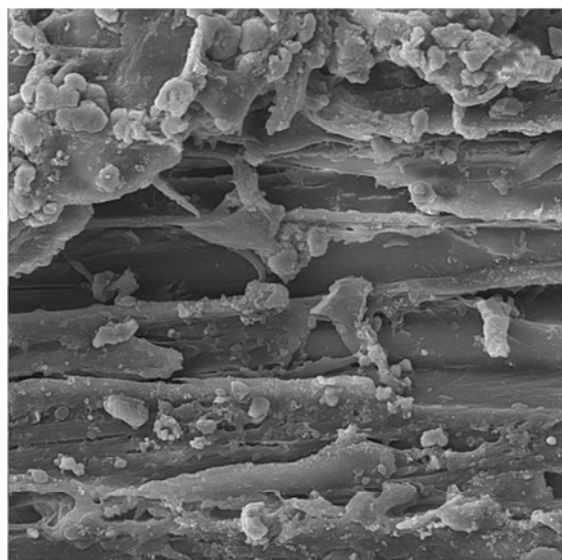


ب
SEM MAG: 3.00 kx WD: 19.83 mm
SEM HV: 15.00 kV Det: SE Detector
Date(m/d/y): 03/29/14 Vac: HiVac
RAZI

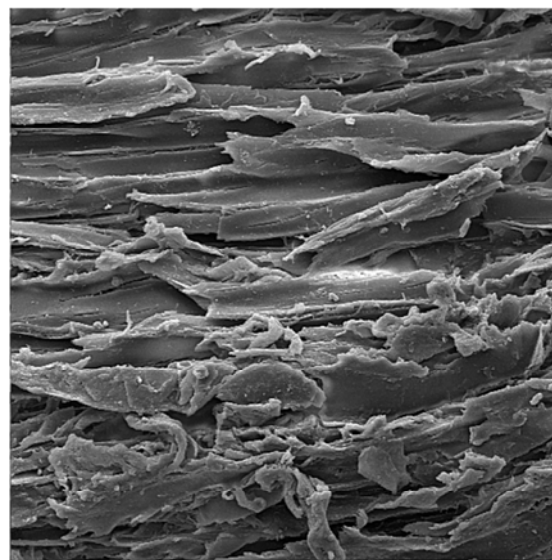
شکل ۹: نمونه چوب بدون هوازدگی: الیاف در سطح طولی چوب (الف) و منافذ بین آوندی (ب).

۲.۳ دی آلدئید در طول زنجیر تولید می‌کند [۵۶]. پس از ۸۰۰ ساعت شاخص بلورینگی نشانگر افزایش قابل توجهی است. زیرا کاهش اولیه در شاخص بلورینگی سلولز در فرآیند هوازدگی به دلیل شکست زنجیره پلی ساکاریدهاست که موجب تشکیل رادیکال‌های آلکوکسی در موقعیت‌های C-۱ و C-۴ در زمان جذب انرژی تابش توسط پیوندهای گلیکوزیدی می‌شود ولی پس از مدتی این شاخص تقریباً ثابت می‌ماند زیرا لیگنین و محصولات تخریب آن باعث حفاظت سلولز در برابر تخریب نوری می‌شوند. زیرا انرژی باقی‌مانده در سلولز به جای اینکه پراکنده شود می‌تواند در یک گروه داخلی اصلی مانند یک گروه آروماتیک در لیگنین متمرکز شود [۵۷] ولیکن با فروشست محصولات تخریب لیگنین از سطح، سلولز مجدداً تحت تاثیر تخریب نور قرار می‌گیرد که این فرآیند در سلولز بی شکل متمرکز می‌گردد چرا که سلولز بلوری از ثبات بیشتری نسبت به سلولز بی‌شکل برخوردار است [۴۳]. به علاوه، تشکیل گروه‌های جدید اسیدی روی زنجیره سلولز رخ می‌دهد. مواد با جرم مولکولی پایین غیرسلولزی نیز حذف می‌شوند. در طول اکسیداسیون میزان گروه‌های کربوکسیل در نواحی سطحی کاهش می‌یابد ولی در نواحی بی شکل افزایش می‌یابد. کاهش گروه‌های کربوکسیل در سطح به دلیل خروج مواد با وزن مولکولی کم، و افزایش در نواحی بی شکل به دلیل تشکیل گروه‌های اسیدی جدید رخ می‌دهد [۵۸]. در نتیجه، با تخریب بیشتر سلولز بی شکل نسبت به سلولز بلوری، شاخص بلورینگی در میزان کلی سلولز افزایش می‌یابد. ویژگی‌های ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های شاهد و هوازده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. در نمونه شاهد الیاف چوب در کنار یکدیگر قرار داشته و هیچ تخریب اساسی، شکست و یا جدایش را نشان نمی‌دهند و بافت لیف تراکتید از نظر فیزیکی در وضعیت سالمی قرار دارد. منافذ بین آوندی نیز از نوع هاله‌ای بوده که مدور، درشت و به شکل متناوب آرایش یافته‌اند. دهانه منافذ و دیواره‌ها کاملاً سالم‌اند و شکست و یا ترکی در آن‌ها دیده نمی‌شود. در نمونه‌های شاهد الیاف سطح چوب سالم و یکپارچه آرایش یافته‌اند. این امر نشان دهنده عدم تخریب سلولز در دیواره سلولی و لیگنین در تیغه بین سلولی است (شکل ۹).

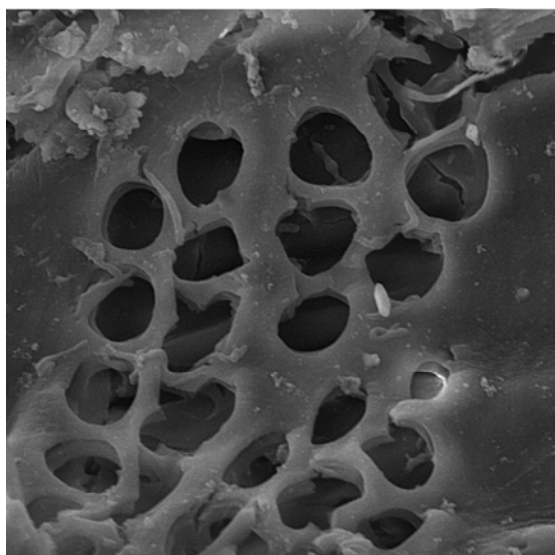
بررسی سطح نمونه‌های بدون تیمار پس از هوازدگی نشان دهنده جدایش شدیدی در بین الیاف تشکیل دهنده سطح و شکست آنها در طول است که گویای شکست زنجیر پلیمری سلولز و تخریب آن می‌باشد (شکل ۱۰). از آن جایی که سلولز بیشتر در دیواره سلولی متمرکز دارد [۱۴]، در نتیجه، تخریب ساختاری آن شکست طولی الیاف سطحی را به دنبال داشته است. به علاوه شکاف‌هایی در بین الیاف و در راستای طولی آنها نیز دیده می‌شود. این مساله تخریب لیگنین را تایید می‌کند چرا که لیگنین به عنوان عامل چسباننده الیاف سلولزی در ساختار چوبی عمل می‌کند و بیشتر در دیواره بین سلولی متمرکز است [۶]. تخریب لیگنین در تیغه بین سلولی ایجاد شکاف در بین



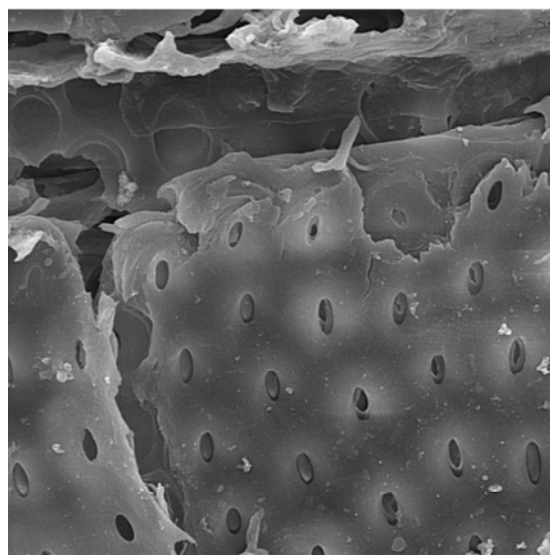
الف



الف



ب



ب

شکل ۱۱: نمونه تیمار شده هوازده: شکاف‌های ایجاد شده در سطح الیاف (الف) و ترک‌های ایجاد شده در دیواره منافذ بین آوندی (ب).

شکل ۱۰: نمونه‌های بدون تیمار هوازده: جدایش الیاف (الف) و تخریب منافذ بین آوندی (ب).

در نمونه تیمار شده، پس از هوازدگی هرچند شکاف‌هایی در سطح الیاف دیده می‌شود ولی شکست طولی رخ نداده است. همچنین جدایش الیاف نیز در این نمونه مشهود نیست. در واقع هوازدگی بیشتر در سلولز و در دیواره سلولی تاثیرگذار بوده است. تیمار دی اتانل آمین تا حد زیادی از تخریب لیگنین جلوگیری کرده ولیکن مانع تخریب سلولز نشده است. همین مساله در دیواره منافذ بین آوندی (شکل ۱۱) دیده می‌شود چرا که ترک‌های ایجاد شده نشان دهنده تخریب سلولز است. هرچند برخلاف نمونه بدون تیمار دچار اضمحلال شدید نشده و جدایش بسیار شدیدی در این ناحیه دیده نمی‌شود.

این مساله اکسیداسیون سلولز و ایجاد محصولات با وزن مولکولی پایین‌تر را تایید می‌کند که در ادامه فرآیند تحت تاثیر آب دچار فروشست می‌شوند. البته جدایش الیاف سطح نمونه نسبت به شکست‌های طولی الیاف شدیدتر است. این مساله تخریب بیشتر و سریع‌تر لیگنین را نسبت به سلولز نشان می‌دهد که تایید کننده نتایج مربوط به طیف‌سنجی است. ترک‌ها و تاثیرات فرساینده ناشی از فروشست ساختاری در منافذ بین آوندی مشهود است. همچنین شکست دیواره‌های منافذ به وضوح در تصاویر دیده می‌شود این امر نیز نشانگر تخریب سلولز در ساختار سطح چوب است که نتایج حاصل از طیف‌سنجی را تایید می‌کند.

۴- نتیجه گیری

ساختاری و ترکیبات کینوئید شده که به عنوان عامل رنگ‌ساز عمل نموده و موجب تغییرات ظاهری گشته‌اند. این تغییرات به گونه‌ای است که به میزان زیادی موجب به هم ریختگی ساختاری در سطح رویت شده به طور کلی تخریب نوری و فروشست توسط آب موجب تخریب ساختاری شدیدی در چوب شده و تغییرات ظاهری زیادی به همراه داشته است. هوازدهگی نمونه‌های تیمار شده نشان داد که پس از ۳۰۰ ساعت تا حد زیادی از تخریب لیگنین جلوگیری شده ولی در ادامه دچار تخریب ادامه یافته است. همچنین این تیمار از تغییرات سلولز در الیاف چوب به طور کامل جلوگیری نمود، هرچند شدت آن نسبت به چوب بدون تیمار بسیار کمتر بود. در مرحله اول هوازدهگی (۳۰۰ ساعت) فتواکسیداسیون لیگنین در واحد گویاسیل متمرکز گردید ولی در مرحله دوم (۸۰۰ ساعت) واحد سرینجیل نیز دچار تخریب شد. به طور کلی تیمار دی‌اتانل‌آمین در ابتدا تا حد چشمگیری موجب حفاظت سطح گردید ولی در ادامه، از فرآیندهای تخریب به طور کامل جلوگیری نکرد. به همین دلیل کاربرد چوب پتینه‌شده با آن جهت کاربرد در فضای باز در طولانی مدت در برابر هوازدهگی کاملاً مقاوم نخواهد بود.

مطالعه پتینه‌کردن چوب کبوده با دی‌اتانل‌آمین نشان داد که این ماده بیشتر با گروه کربونیل در همی‌سلولز و گروه‌های ۱، ۳ و ۴ حلقه بنزن در لیگنین خصوصاً واحد سرینجیل واکنش می‌دهد. این فرآیند موجب افزایش تیرگی، قرمزی و زردی چوب می‌شود و موجب بهبود ویژگی‌های ظاهری می‌گردد. هوازدهگی نمونه‌های بدون تیمار، موجب تغییرات ظاهری زیادی در سطح چوب گردید و با ادامه هوازدهگی این تغییرات بیشتر شد. تیرگی نمونه‌ها پس از هر دو مرحله هوازدهگی به میزان زیادی افزایش یافت و قرمزی و زردی سطح نیز بیشتر گردید که نشانگر تشکیل عوامل رنگ‌ساز جدید در سطح نمونه‌ها از جمله ترکیباتی چون اورتو و پاراکینون و کاتکول است. در طول هوازدهگی همی‌سلولز سریع‌تر دچار تخریب گردید. تخریب نوری موجب شکست زنجیر سلولزی و تشکیل محصولات با وزن مولکولی پایین‌تر گشته که توسط آب دچار فروشست شده‌اند. این مساله در شکست طولی و شکاف‌های ایجاد شده در ریزساختار چوب مشهود است. البته تخریب لیگنین نسبت به سلولز بیشتر بود. جدایش الیاف سلولزی در نتیجه تخریب لیگنین در دیواره بین‌سلولی در سطح نمونه‌ها مشاهده شد. تخریب رادیکالی لیگنین موجب تشکیل گروه‌های جدید کربونیل

۵- مراجع

1. A. Unger, A. P. Schniewind, W. Unger, Conservation of wood artifacts: A handbook. Springer, Berlin. 2001, 9-22.
2. H. Clifford, The problem of patina: Thoughts on changing attitudes to old and new things, In: Alison Richmond, Alison Bracker (EDS), Conservation principles, dilemmas and uncomfortable truths, Butterworth-Heinemann, Amsterdam. 2009, 124-128.
3. N. J. Leach, Modern wood finishing techniques, Linden Pub., Fresno California. 1993, 70-130.
4. M. Petric, B. Kricej, M. Humar, M. Pavlic, M. Tomazic, Patination of cherry wood and spruce wood with ethanalamine and surface finishes. *Surf. Coat. Int. Part B*. 87(B3) (2004), 149-157.
5. R. J. Lewis, Hawley's condensed chemical dictionary 14th edition, Nopardazan Tehran. 2002, 369 and 453.
6. J. A. Owen, N. L. Owen, W. C. Feist, Scanning electron microscope and infrared studies of weathering in Southern pine. *J. Mol. Struct.* 300(1993), 105-114.
7. S. R. Williams, Winandy Jerrold E, Feist, William C, Paint adhesion to weathered wood. *J. Coat. Technol.* 59(1987), 43-49.
8. S. R. Williams, Finishing of Wood. In Wood handbook - Wood as an engineering material. General technical report FPL-GTR-113. WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison. 1999, 347-385.
9. T. Schnabel, B. Zimmer, A. J. Petutschnigg, On the modeling of colour changes of wood surfaces. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 67(2009), 141-149.
10. W. C. Feist., D.N.-S. Hon, Chemistry of weathering and protection. In Rowell, R.M. (Ed.), The chemistry of solid wood, Advances in chemistry series 207. *Am. Chem. Soc.* Washington DC, 1984, 401-451.
11. W.C. Feist, Outdoor wood weathering and protection. In R.M. Rowell, R.J. Barbour (Eds.), Archaeological wood: properties, chemistry, and preservation, Advances in chemistry series 225. *Am. Chem. Soc.* Washington DC, 1990, 263-298.
12. Y. Kataoka, M. Kiguchi, Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy. *J. Wood Sci.* 47(2001), 325-327.
13. D. N.-S. Hon, Weathering and photochemistry of wood. In D. N. S. Hon and N. Shiraishi (EDS), Wood and cellulosic chemistry, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, 2001, 513-546.
14. S. R. Williams, Weathering of wood. In Roger M. Rowell (ed), Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press, Boca Raton, 2005, 139-186.
15. K. K. Pandey, Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polym. Degrad. Stab.* 90(2005), 9-20.
16. S. Zahri, C. Belloncle, F. Charrier, P. Pardon, S. Quideau, B. Charrier, UV light impact on ellagitannins and wood surface colour of european oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*). *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 4985-4989.
17. P. Filson, B. E. Dawson-Andoh, L. Matuana, Colorimetric and vibrational spectroscopic characterization of weathered surfaces of wood and rigid polyvinyl chloride-wood flour composite lumber. *Wood Sci. Technol.* 43(2009), 669-678.
18. C. M. Popescu, M. C. Popescu, C. Vasile, Structural

- analysis of photodegraded lime wood by means of FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy. *Int. J. Biological Macromol.* 48(2011), 667–675.
19. S. Saha, D. Kocaefe, Y. Boluk, A. Pichette, Enhancing exterior durability of jack pine by photo-stabilization of acrylic polyurethane coating using bark extract. Part 1: Effect of UV on color change and ATR-FT-IR analysis. *Prog. Org. Coat.* 70(2011), 376–382.
 20. L. Tolvaj, L. Persze, L. Albert, Thermal degradation of wood during photodegradation. *J. Photochem. Photobiol. B.* 105(2011), 90–93.
 21. H. Toker, S. Hiziroglu, A. Ozcifci, Influence of weathering on adhesion strength of chemically treated and coated Scotch pine. *Prog. Org. Coat.* 73(2012), 211–214.
 22. J. Zhang, D. P. Kamdem, A. Temiz, Weathering of copper-amine treated wood. *Appl. Surf. Sci.* 256(2009), 842–846.
 23. Standard practice for xenon-arc exposure of plastics intended for outdoor applications, Annual Book of ASTM Standard, ASTM Standard, 08.01, D2565 – 99, 2008.
 24. R. Johnston-Feller, Color science in the examination of museum objects: nondestructive procedures. Getty, Los Angeles, 2001, 34-36.
 25. E. Ncube, M. Meincken, Surface characteristics of coated soft- and hardwoods due to UV-B ageing. *Appl. Surf. Sci.* 256(2010), 7504–7509.
 26. H. T. Chang, T. F. Yeh, S. T. Chang, Comparisons of chemical characteristic variations for photodegraded softwood and hardwood with/without polyurethane clear coatings. *Polym. Degrad. Stab.* 77(2002), 129–135.
 27. M. Humar, M. Petric, Ethanolamine in impregnated wood. *Research reports For. Wood Sci. Technol.* 2000, 143–159.
 28. D. N.-S. Hon, Weathering of wood in structural use. In Environmental degradation of engineering in aggressive environments. Proceedings of 2nd international conference on environmental degradation of engineering materials, Lab for the Study of Environ Degrad of Eng Mater, Blacksburg, (1981), 519–529.
 29. C. Kamoun, A. Merlin, X. Deglise, S. H. Urizar, A. M. Fernandez, ESR study of photodegradation of lignins extracted and isolated from *Pinus radiata* wood. *Annals For. Sci.* 56(1999), 563-578.
 30. S. E. Lebo, W. F. W. Lonsky, T. J. McDonough, P. J. Medvecz, D. R. Dimmel, The occurrence and light-induced formation of ortho-quinonoid lignin structures in white spruce refiner mechanical pulp. *J. Pulp Paper Sci.* 16(5) (1990), 139–143.
 31. D. N.-S. Hon, S. T. Chang, W. C. Feist, Participation of singlet oxygen in the photodegradation of wood surfaces. *Wood Sci. Technol.* 16(1982), 193-201.
 32. C. Gardrat, R. Ruggiero B, W. Hoareau, A. Nourmamode, S. Grelier, B. Siegmund, A. Castellan, Photochemical study of an o-ethyl dibenzodioxocin molecule as a model for the photodegradation of non-phenolic lignin units of lignocellulosics. *J. Photochem. Photobiol. A.* 167(2004), 111–120.
 33. L. Tolvaj, O. Faix, Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L*a*b* color measurements. 1. Effect of UV light. *Holzforschung.* 49(1995), 397–404.
 34. T. C. M. Pastore, K. O. Santos, J. C. Rubim, A spectrophotometric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods. *Bioresour. Technol.* 93(2004), 37-42.
 35. K. K. Pandey, T. Vuorinen, Comparative study of photodegradation of wood by a UV laser and a xenon light source. *Polym. Degrad. Stab.* 93(2008), 2138–2146.
 36. M. Ksibi, S. B. Amor, S. Cherif, E. Elaloui, A. Houas, M. Elaloui, Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO₂ system. *J. Photochem. Photobiol. A.* 154(2003), 211–218.
 37. T. C. Chang, H. T. Chang, C. L. Wu, S. T. Chang, Influences of extractives on the photodegradation of wood. *Polym. Degrad. Stab.* 95(2010), 516-521.
 38. Y. Sudiyani, Y. Imamura, S. Doi, S. Yamauchi, Infrared spectroscopic investigations of weathering effects on the surface of tropical wood. *J. Wood Sci.* 49(2003), 86–92.
 39. K. K. Pandey, A. J. Pitman, FT-IR studies of the changes in wood following decay by brown-rot and white-rot fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 52(2003), 151–160.
 40. J. Zhang, D. P. Kamdem, FTIR characterization of copper ethanolamine – wood interaction for wood preservation. *Holzforschung.* 54(2000), 119–122.
 41. B. A. Horn, J. Qiu, N. L. Owen, W. C. Feist, FT-IR studies of weathering effects in western red cedar and southern pine. *Appl. Spectrosc.* 48(1994), 662–668.
 42. S. Bjarnestad, O. Dahlman, Chemical compositions of hardwood and softwood pulps employing photoacoustic Fourier Transform infrared spectroscopy in combination with partial least-squares analysis. *Anal. Chem.* 74(2002), 5851–5858.
 43. X. Colom, F. Carrillo, F. Nogues, P. Garriga, Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* 80(2003), 543–549.
 44. M. Humar, M. Petric, F. Pohleven, R. Despot, Upgrading of spruce wood with ethanolamine treatment. *Holz als Roh- und Werkstoff.* 61(2003), 29–34.
 45. M. Schwaninger, J. C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser, Effects of short time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vib. Spectrosc.* 36(2004), 23–40.
 46. D. Rosu, C. A. Teaca, R. Bodirlau, L. Rosu, FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. B.* 99(2010), 144–149.
 47. H. Tylli, I. Forsskahl, C. Olkkonen, A spectroscopic study of photoirradiated cellulose. *J. Photochem. Photobiol. A.* 76(1993), 143–149.
 48. L. E. Anderson, Z. Pawlak, N. Owen, W. C. Feist, Infrared studies of wood weathering. Part II: Hardwoods. *Appl. Spectrosc.* 45(4) (1991), 648-652.
 49. S. Yamauchi, Y. Sudiyani, Y. Imamura, S. Doi, Depth profiling of weathered tropical wood using Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. *J. Wood Sci.* 50(2004), 433–438.
 50. U. Muller, M. Ratzsch, M. Schwanninger, M. Steiner, H. Zobl, Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *J. Photochem. Photobiol. B.* 69(2003), 97–105.
 51. M. Akhtari, A. H. Hemmasi, D. Parsapajoo, Spectroscopy and electron microscopic studies of weathering in acetylated spruce wood. *J. Agric. Sci.* 13(3) (2008), 795-781.
 52. D. N. S. Hon, Photochemistry of wood. In Hon DNS, Shiraishi N (eds), Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker, New York. 1991, 525–555.
 53. D. N. S. Hon, Photo-oxidative degradation of cellulose: Reactions of the cellulosic free radicals with oxygen. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 17(2) (1979), 441–454.
 54. D. N. S. Hon, S. T. Chang, Surface degradation of wood by ultraviolet light. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 22(1984), 2227–2241.

55. C. Crestini, M. D'Auria, Photodegradation of lignin: the role of singlet oxygen. *J. Photochem. Photobiol. A.* 101(1996), 69-73.
56. A.J. Varma, M. P. Kulkarni, Oxidation of cellulose under controlled conditions. *Polym. Degrad. Stab.* 77(2002), 25-27.
57. D. Fengel, G. Wegener, Wood-chemistry, ultrastructure, reactions, Walter de Gruyter, Berlin. 1983, 345-370.
58. L. Fras, L. S. Johansson, P. Stenius, J. Laine, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. *Colloids Surf. A.* 260(15) (2005), 101-108.