

Zaščita mahagonijevega lesa pred diskoloracijami

Prevention of discolourations of mahogany wood

avtorji **Miro TOMAŽIČ, Matjaž PAVLIČ, Franci SOKLIČ, Borut KRIČEJ, Marko PETRIČ,**

Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, Cesta VIII/34, 1000 Ljubljana

izvleček/Abstract

Vzorce iz masivnega lesa in vezane plošče lesa afriškega mahagonija (*Khaya* sp.) smo izpostavili različnim svetlobnim pogojem. Največje spremembe barve so se pojavile po obsevanju z UV svetlobo, ki povzroča kemijske spremembe lignina in tudi hemiceluloze, kar smo ugotovili iz nihajnih (FT-IR) spektrov. Da bi omilili hitre diskoloracije notranje opreme plovil iz mahagonijevega lesa, ki nastajajo že med proizvodnjo, smo preverili zaščitno učinkovitost sedemnajstih različnih kopolimernih poliuretanskih premaznih sistemov na alkidni in akrilni osnovi. Ugotovili smo, da je visoko barvno občutljivost poliuretanskih premazov in premazanega mahagonijevega lesa možno bistveno izboljšati z izbiro primernih dodatkov, ki premaz in les ščitijo pred UV žarki. Premazni sistem sicer močno spremeni barvo mehansko obdelanega mahagonijevega lesa, vendar pa se nato barva med procesom proizvodnje in uporabe bistveno ne spreminja več, tako da barvni madeži ne nastajajo, morebitne naknadne manjše barvne spremembe pa za uporabnike niso moteče.

The massive wood and plywood samples of African mahogany (*Khaya* sp.) were exposed to various illumination conditions. The largest changes of colour were exhibited after irradiation with UV light. As stated by FT-IR spectroscopy, exposure to UV light caused chemical changes of lignin and hemicellulose. In order to decrease the problem of fast discolourations of boat interior furniture elements, made of mahogany wood, already during production process, we tested preventive effectiveness of 17 different alkyd or acrylic copolymer polyurethane (PU) coatings. It was found out, that high sensitivity of PU coatings and PU finished mahogany plywood could be diminished by selection of appropriate UV-protecting additives. Although the protective coatings after application changed the colour of mahogany wood substantially, this remained relatively stable afterwards. Therefore, annoying discolourations of furniture made of mahogany wood do not appear during utilisation.

Ključne besede: afriški mahagoni (*Khaya* sp.), UV svetloba, barva, diskoloracije, nihajni (FT-IR) spektri, poliuretanski premaz

Keywords: African mahogany (*Khaya* sp.), UV light, colour, discolouration, FT-IR spectra, polyurethane coating

1. UVOD

Lesu dajeta posebno estetsko vrednost njegova tekstura in barva. Ko na površino lesa pade svetloba, se jo del odbije, del pa se absorbira v celičnih stenah. Neabsorbirano svetlobo prepoznavamo kot barvo. Nanjo vplivata anatomska struktura in kemijska zgradba lesa. Celuloza in hemiceluloza ne absorbirata vidne svetlobe, lignin, ki je vklapljen v celulozni skelet, pa absorbira svetlobo valovnih dolžin pod 500 nm. Mnoge lesne vrste vpijajo tudi svetlobo z valovnimi dolžinami nad 500 nm, in sicer zaradi fenolnih substanc (Hon in Minemura, 1991). Največji vpliv na barvo lesa pa imajo akcesorne komponente, kot so smole, polifenoli, alkaloidi in anorganske spojine, ki so v celičnih stenah ali na njih. Na barvo lesa pomembno vpliva tudi debelina celičnih sten. Razlika med svetlim ranim lesom in temnim kasnim lesom, še posebej pri iglavcih, je tako povzročena v glavnem prav zaradi različnih debelin celičnih sten ranega in kasnega lesa. Dodatno na barvo lesa vplivajo tudi fizikalni faktorji, kot so kot vpadne svetlobe na vlakna lesa, vlažnost lesa, hrapavost površine itd. (Potočić, 1980).

Za ohranitev naravne teksture in barve lesa v interieru uporabljamo transparentne površinske premaze. Pri tem je treba omeniti, da vsak površinski, tudi transparenten in neobarvan premaz, spremeni naravno barvo lesa. Razen tega lahko skozi premaz prodira UV svetloba in na podlagi - površini premazanega lesa - povzroči fotokemijske reakcije, kar privede do diskoloracij. Transparentni premazi pa so kot polimerni materiali tudi sami občutljivi na UV svetlobo (Rogez, 2002).

Za izdelavo visokokvalitetne notranje opreme, npr. pri izdelavi plovil, pogosto uporabljajo afriški mahagoni iz

rodu Khaya, ki spada v družino Meliaceae (Torelli, 1997). Problem je v tem, da je mahagonijev les barvno zelo občutljiv, zato se med procesom proizvodnje zaradi neenakomerne osvetlitve (sonce, dnevna svetloba, občasno prekriti elementi ...) na lesu pojavljajo izraziti barvni madeži oz. nastajajo neenakomerne spremembe barve v zelo kratkem času. Ker bi radi problem nezaželenih sprememb barve med proizvodnim procesom in neenakomerne obarvanosti vgrajenih pohištvenih elementov iz mahagonijevega lesa odstranili ali vsaj omilili, smo se odločili ugotoviti, pri katerih pogojih mahagonijev les najbolj spreminja barvo (tema, interier, dnevna svetloba, izpostavitve direktni sončni svetlobi ali UV žarkom). V nadaljevanju smo skušali poiskati primerne površinske poliuretanske (PU) premazne sisteme z dodatki, kot so UV absorberji, lovilci radikalov in antioksidanti, ki bi mahagonijev les zaščitili pred neželenimi in hitro nastajajočimi barvnimi spremembami.

2. MATERIAL IN METODE

S preliminarnimi poskusi smo ugotovili, da se največje spremembe barve med proizvodnjo pohištvenih elementov za opremo plovil pojavljajo na vezanih ploščah iz lesa Khaya, na masivnem mahagonijevem lesu pa so te spremembe nekoliko manjše. Prav tako smo s predhodnimi raziskavami pričakovano ugotovili, da največje barvne spremembe nastanejo zaradi direktne izpostavitve vzorcev UV sevanju; med izpostavitvijo dnevni svetlobi v notranjih prostorih in sončni svetlobi pa so bile te spremembe nekoliko manjše. Zato smo se v nadaljevanju raziskave osredotočili na proučevanje vplivov UV svetlobe na barvo vezanih plošč, izdelanih iz mahagonijevega lesa.

2.1. MATERIAL

2.1.1. Les

V raziskavi smo uporabili vezano ploščo mahagoni Khaya, dimenzij (230 × 100 × 15) mm, izbrano izmed plošč za redno proizvodnjo, nabavljenih pri komercialnem dobavitelju. Plošče so sestavljene iz devetih plasti. Sedem notranjih plasti debeline 2,6 mm iz drevesne vrste okume (*Aucoumea klaineana* Pierre) je prekrizanih pod kotom 90°, obe zunanji plasti (0,6 mm) pa sta usmerjeni vzporedno s predzadnjima dvema in sta iz lesa afriškega mahagonija Khaya sp. Uporabljeno je bilo ureamelaminsko lepilo.

2.1.2. Premazni sistemi

Preizkusili smo zaščitno učinkovitost 17 različnih premaznih sistemov. Petnajst premazov (z oznakami A1-A3, B1-B4, B6, B7, C1, D1, D2, E1, F1 in F2) je bilo dvokomponentnih poliuretanskih lakov na osnovi alkidnih in akrilnih smol, medtem ko sta bila dva sistema izdelana na osnovi akrilne vodne disperzije (B5 in F1). Nekateri laki so vsebovali fotostabilizatorje ali pa majhen dodatek pigmentov (A2, A3, B1, B2, B5, B6, B7, F2).

Premazna sredstva smo nanašali z zračnim razprševanjem in po recepturah in nanosih, kot so jih predlagali proizvajalci (mokri nanosi, odvisno od sistema, od 80 g/m² - 160 g/m²). Vse lake je bilo treba nanesti dvakrat, tako da smo med nanosom po osušitvi prvega sloja vzorce obrusili z brusnim papirjem granulacije 280. Po nanosu drugega sloja smo vzorce po 21 dneh kondicioniranja v normalni klimi (T 23 °C ± 2 °C in φ 50 % ± 5 %) in v temi prekrili s črno folijo, ki je imela šest odprtih premera 36 mm, za kasnejšo izpostavitve sevanju in izvajanje meritev barve.

2.2. METODE

2.2.1. Izpostavitve vzorcev

Kontrolne in premazane vzorce smo izpostavili umetni UV svetlobi (žarnice ULTRA VITALUX 300 W E27 proizvajalca Osram; sevalna moč 300 W; spekter sevanja med 300 nm in 2000 nm, z maksimalno intenziteto med 300 nm in 400 nm) za 168 ur.

2.2.2. Merjenje barve

Merjenje barve smo izvedli po CIE $L^*a^*b^*$ sistemu z barvno diferenčno merilno napravo Microcolor Data Station (geometrija merjenja $d/8^\circ$, standardni vir svetlobe D65, ksenonova žarnica, CIE $L^*a^*b^*$ sistem), proizvajalca dr. LANGE. V CIE $L^*a^*b^*$ sistemu L^* os pomeni svetlost barve (L^* variira od 100 (bela) do 0 (črna)), a^* in b^* pa sta barvni koordinati (a^* je rdeče - zelena barvna os, b^* pa rumeno - modra os).

Izmerjene vrednosti L^* , a^* in b^* smo uporabili za izračun sprememb barve ΔE po enačbah 1, 2, 3 in 4:

$$\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1 \quad (1)$$

$$\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1 \quad (2)$$

$$\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1 \quad (3)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

ΔL^* , Δa^* in Δb^* so barvne razlike med končnimi vrednostmi in barvami pred izpostavitvijo UV sevanju. Nizek ΔE ustreza majhni razliki v spremembi barve. Po IKEA specifikaciji IOS-MAT-00435 (Ahlstrand, 1999) je dovoljena toleranca ΔE 0,5, za katero se šteje, da je še ne opazimo z očesom. Na vsakem vzorcu smo opravili po tri meritve, ki smo jih s šablono izvedli vedno na istem mestu. Barvo smo merili pred izpostavitvijo UV sevanju ter nato po 2, 4, 7, 21, 45, 94 in 168 urah obsevanja.

2.2.3. Snemanje nihajnih (FT-IR) spektrov

Uporabili smo ATR metodo FT-IR spektroskopije. Spektre nepremazanega mahagonijevega lesa smo snemali z instrumentom Spectrum One Perkin Elmer v območju od 4000 do 650 cm^{-1} (16 ponovitev). Na posameznem vzorcu smo posneli po pet spektrov in iz njih izračunali povprečni spekter. Prva meritev je bila narejena pred izpostavitvijo UV sevanju, druga pa po 168 urah obsevanja.

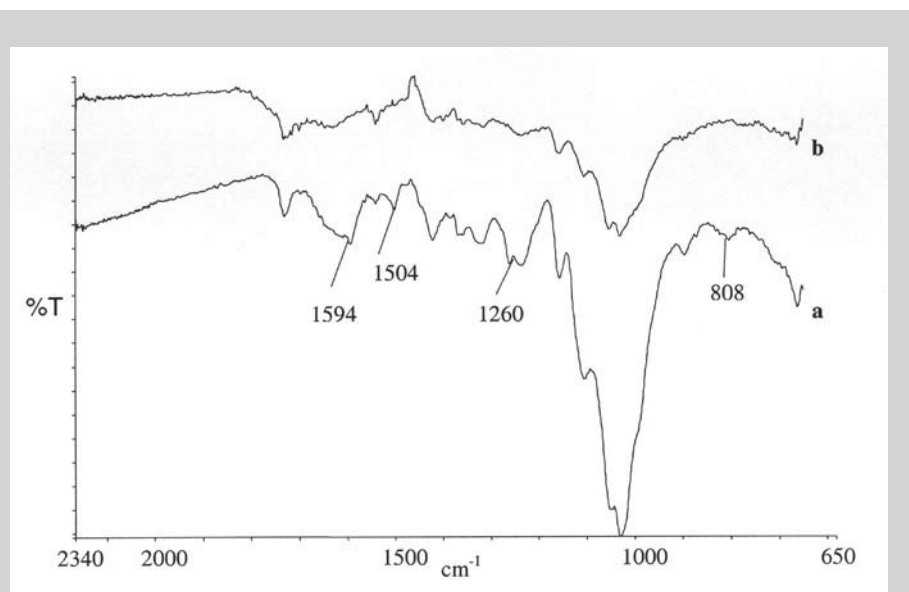
3. REZULTATI

3.1. VPLIV UV ŽARKOV NA NIIHAJNE SPEKTRJE MAHAGONIJEVEGA LESA

Spektra mahagonijevega lesa pred obsevanjem in po 168 urah izpostavitve UV žarkom sta prikazana na sliki 1. Najočitnejše spremembe zaradi izpostavitve UV žarkom so nastale pri trakovih 1594 cm^{-1} , 1504 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} in 808 cm^{-1} . Trakova pri 1594 cm^{-1} in 1504 cm^{-1} , ki sta na spektru neobsevanega lesa izrazita, sta po izpostavitvi UV žarkom za 168 ur izginila. Trakova prisojamo valenč-

nemu nihanju aromatskega obroča pri ligninu (Bolker in Somerville, 1963, Harrington in sod., 1964, Michell in sod., 1965, Michell, 1989, Colom in sod., 2003). Prav tako sta zaradi UV obsevanja izginila trak pri 1260 cm^{-1} (valenčno nihanje pri ligninu in hemicelulozi) (Liang in sod., 1960) in pri 808 cm^{-1} (absorpcija zaradi nihanja manana pri hemicelulozi) (Michell, 1989). Iz opaženih razlik spektrov mahagonija pred izpostavitvijo UV obsevanju in po njem lahko sklepamo, da največje kemijske spremembe potečejo pri ligninu, UV svetloba pa povzroča tudi nekatere spremembe pri hemicelulozi. Naši rezultati se ujemajo z literaturnimi podatki, ki navajajo, da med lesnimi polimeri lignin najboljše absorbira UV svetlobo (Leary, 1968, Feist in Hon, 1984, Hon in Chang, 1984, Zhang in Gellerstedt, 1994, Yata in Tamura, 1995).

Prepričani smo, da so opisane kemijske spremembe komponent lesa, ki se kažejo na nihajnih spektrih, eden izmed pomembnih vzrokov za hitre spremembe barve mahagonijevega lesa zaradi izpostavitve UV sevanju oz. izpostavitve sončni in celo dnevni svet-



□ Slika 1. Nihajna spektra nelakiranega, UV žarkom neizpostavljenega mahagonijevega lesa (a), in mahagonijevega lesa, ki je bil UV svetlobi izpostavljen 168 ur (b)

lobi v notranjih prostorih. Spremembe barve bi torej lahko preprečili ali vsaj omilili z ustrežno kombinacijo zaščitnih sredstev pred UV žarki (pigmenti, UV absorberji, lovilci radikalov, antioksidanti) v transparentnem zaščitnem površinskem premazu.

3.2. BARVA

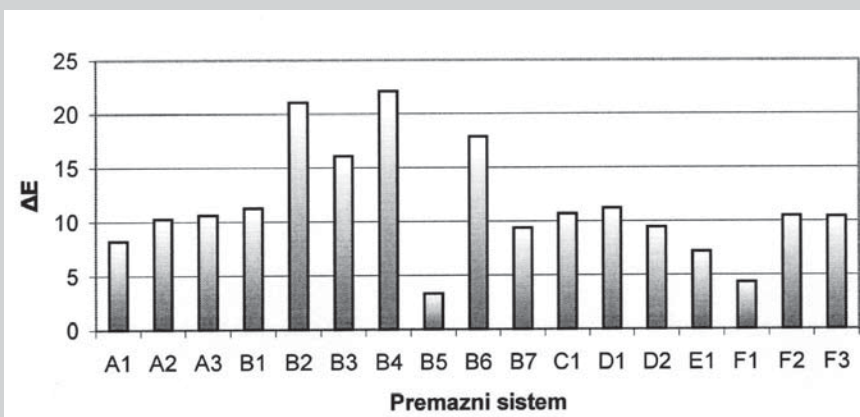
3.2.1. Sprememba barve po nanosu premaza

Vsi vzorci za meritve barve, tako premazani kot kontrolni, so bili izrezani iz ene same plošče, tako da lahko domnevamo, da je bila barva vzorcev pred premazovanjem bolj ali manj enaka barvi kontrolnega vzorca. Sistemi les-premaz so močno spremenili barvo že po nanosu premaznega sredstva (slika 2). Največjo spremembo barve smo zasledili pri sistemih B2 (ΔE 21,0), B4 (ΔE 22,1) in B6 (ΔE 17,9), ki pa so se v nadaljevanju poskusa zelo dobro obnesli.

3.2.2. Sprememba barve po izpostavitvi UV sevanju

Spremembe vrednosti posameznih komponent barve po 168-urnem obsevanju z UV svetlobo so navedene v preglednici 1. Opazimo lahko, da so vse vrednosti komponente barve L^* negativne, kar pomeni, da vsi vzorci zaradi izpostavitve UV žarkom potemniijo. Na osi a^* , kjer se barva spreminja od zelenkastih barvnih tonov (-a) do rdeče (+a), so skoraj vsi vzorci izkazali pozitivne vrednosti Δa^* , razen sistemov B6, B4 in B2, ki so barvo rahlo spremenili v smeri proti vrednostim zelenega tona. Na osi b^* so rezultati bolj neenakomerni, nekateri vzorci so porumeneli drugi pa pomodreli.

Največjo spremembo barve zaradi obsevanja z UV svetlobo smo zasledili pri sistemu A1 (ΔE 23,2), najmanjšo pa pri sistemih B2 (ΔE 3,5), B4 (ΔE 3,6) in B6 (ΔE 3,7). Dvanajst sistemov



□ Slika 2. Sprememba barve mahagonijevega lesa zaradi nanosa premaznega sistema

“podlaga - premaz” pa je barvo spremenilo celo bolj kot kontrolni vzorec (več kot za ΔE 13,5; preglednica 1). Dejstvo, da smo pri večini premazanih vzorcev opazili večje spremembe barve ΔE kot pri kontrolnem, nepremaza-

nem vzorcu, si lahko razlagamo z dobro poznano občutljivostjo PU premazov na UV žarke. Tako Chang in Chou (1999) poročata, da diskoloracije PU premazov zaradi obsevanja z UV žarki nastanejo zaradi neodpornih ure-

□ Preglednica 1. Spremembe vrednosti barvnih komponent in spremembe barve po 168-urnem obsevanju z UV svetlobo

Sistem	Sprememba vrednosti			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
A1	-21,4	7,6	-4,5	23,2
A2	-17,9	6,4	-3,2	19,3
A3	-15,8	7,0	-0,2	17,3
B1	-15,6	5,8	-1,7	16,7
B2	-2,8	-2,0	0,7	3,5
B3	-11,2	3,0	-4,8	12,5
B4	-2,2	-2,6	-1,3	3,6
B5	-2,6	4,3	8,0	14,1
B6	-1,3	-0,6	1,7	3,7
B7	-10,8	6,6	-0,5	16,3
C1	-3,3	6,1	-0,8	16,7
D1	-14,9	5,5	-4,5	18,6
D2	-15,5	7,0	-1,7	18,8
E1	-17,2	8,1	1,2	20,1
F1	-17,3	2,4	7,5	12,1
F2	-15,3	5,2	-0,2	16,1
F3	-18,4	7,6	-4,8	20,5
KONTROLA	-11,4	4,4	5,8	13,5

tanskih vezi. Opažene spremembe barve sistemov les-premaz pa so seveda tudi posledica kemijskih sprememb zaradi UV žarkov, ki so prodrli skozi premaz (Tolvaj in Faix, 1995, Mitsui in sod., 2004).

Za uporabo zaščitnih PU premazov smo se kljub njihovi slabši svetlobni obstojnosti odločili zaradi zelo dobrih drugih lastnosti, kot so odpornost proti tekočinam in toploti, trdota in elastičnost, odpornost proti obrabi ipd. Te lastnosti so še posebej pomembne pri tako ekstremnih izpostavitvenih pogojih, kot vladajo na krovih in tudi v kabinah plovil.

Odpornost mahagonijevega lesa oz. PU premaznih sistemov proti UV žarkom in diskoloracijam je bilo možno bistveno popraviti z vključitvijo UV zaščitnih aditivov (sistemi B2, B4 in B6). Za vse tri sisteme je značilno, da je prvi sloj (izolacija) akrilna vodna disperzija, ki vsebuje fotostabilizator na osnovi benzotriazola (hidroksifenilbenzotriazol) ter fotostabilizator bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebakat. Na primer, barva lesa, premazanega s sistemom B2, se je po obsevanju spremenila le za vrednost ΔE 3,5, kar je bistveno manj od spremembe barve kontrolnega, nepremazanega vzorca (ΔE 13,5). Treba pa je poudariti, da se je barva lesa, premazanega z B2, B4 ali B6, močno spremenila takoj po nanosu premaza, nato pa zaradi obsevanja z UV svetlobo ne več izrazito. To je pri izdelavi elementov notranje opreme bistveno manj moteče kot velike barvne spremembe nezaščitenega mahagonijevega lesa že med proizvodnjo. V primerjavi z videzom neobdelanega mahagonijevega lesa vgradimo sicer precej temnejše elemente, ki pa so barvno relativno dobro homogeni in stabilni.

4. SKLEPI

Preskusili smo barvno stabilnost afriškega mahagonija pri različnih svetlobnih pogojih (tema, umetna svetloba v

notranjih prostorih, UV sevanje in sonce) in potrdili pričakovano dejstvo, da je najbolj obremenjujoč svetlobni pogoj obsevanje z UV žarki. Spremembo barve pri afriškem mahagoniju Khaya, ki je bil izpostavljen UV sevanju (ΔE 13,5 po 168 urah obsevanja) lahko pripišemo kemijskim spremembam lignina ter nekaterim spremembam hemiceluloze, kar smo ugotovili iz nihajnih (FT-IR) spektrov.

Da bi omilili hitre diskoloracije notranje opreme iz mahagonijevega lesa, ki nastanejo že med proizvodnjo, smo preverili zaščitno učinkovitost sedemnajstih različnih poliuretanskih premaznih sistemov na alkidni in akrilni osnovi. Ugotovili smo, da je visoko barvno občutljivost poliuretanskih premazov in premazanega mahagonijevega lesa možno bistveno izboljšati z izbiro primernih dodatkov, ki premaz in les ščitijo pred UV žarki. Tako smo s premaznima sistemoma, ki sta kot zaščitna dodatka vsebovala derivata benzotriazola in sebakata, dosegli zelo ugodne rezultate (po 168-urnem obsevanju vrednost ΔE samo 3,5). Res je sicer, da premazni sistem močno spremeni barvo mehansko obdelanega mahagonijevega lesa, vendar pa se nato barva med procesom proizvodnje in uporabe bistveno ne spreminja več, tako da barvni madeži ne nastajajo, morebitne naknadne manjše barvne spremembe pa za uporabnike niso moteče.

Rezultati raziskave imajo uporabno vrednost: pri proizvodnji notranje opreme plovil iz mahagonijevega lesa predlagamo izredno skrbno ravnanje v začetnih fazah (npr. prekrivanje s črnimi folijami, preprečevanje izpostavitve sončni svetlobi, itd.), nato pa takoj ko je mogoče, lakiranje s temeljem (ali celotnim premaznim sistemom), ki vsebuje primerne dodatke za zaščito pred UV žarki. □

literatura

1. **Ahlstrand O.** Ikea specification IOS-MAT-0043. 1999: 1 s.
2. **Bolker N.J.**, Somerville N.G. Infrared spectroscopy of lignins. Part II. Lignins in unbleached pul. Pulp and paper Canada, 4, 4 (1963): 187-193.
3. **Chang S.T.**, **Chou P.L.** Photo-discoloration of UV-curable acrylic coatings and the underlying wood. Polymer degradation and Stability, 63 (1999): 435-439.
4. **Colom X.**, **Carrillo F.**, **Nogués F.**, **Garriga P.** 2003. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. Polymer Degradation and Stability, 80, 3 (2003): 543-549.
5. **Feist W.C.**, **Hon, D.N.S.** Chemistry of weathering and protection. In: The Chemistry of solid wood. R.M. Rowell, ed. Advances in Chemistry Series, No. 207. American Chemical Society, Washington, DC. Chapter 11, (1984) 401-451.
6. **Harrington K.J.**, **Higgins H.G.**, **Michell A.J.** Infra red spectra of *Eucalyptus regnans* F. Muell. and *Pinus radiata* D. Dan. Holzforschung, 18, 2 (1964): 108-113.
7. **Hon D.N.S.**, **Chang S.T.** Surface degradation of wood by UV light. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 22 (1984): 2227-2241.
8. **Hon D.N.S.**, **Minemura N.** Color and discoloration. In: Wood and cellulosic chemistry, Ed. hon, Shirashi, Marcel decker. Inc, New York and Basel. (1991).
9. **Leary G.** Photochemical production of quinoid structures in wood. Nature, 217 (1968): 672-673.
10. **Liang C.Y.**, **Basset K.H.**, **McGinnes E.A.**, **Marchessault R.H.** Infrared spectra of crystalline polysaccharides. VII Thin wood sections. Tappi, 43, 13 (1960): 1017-1024.
11. **Michell A.J.** Second derivate FTIR spectra of woods. V: Wood and cellulosic Chemistry, D.N.S. Hon (ur), N. Shirashi (ur) New York, Marcel Dekker, Inc., (1989) 3-395.
12. **Michell A.J.**, **Wetson A.J.**, **Higgins H.G.** An infrared spectroscopic study of delignification of *Eucalyptus regnans*. Tappi, 48, 6 (1965): 520-532.
13. **Mitsui K.**, **Murata A.**, **Tolvaj L.** Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment: Part 3. Monitoring by DRIFT spectroscopy. Holz als Roh- und Werkstoff, 62, 3 (2004): 164-168.
14. **Potočić Z.** Šumarska enciklopedija. Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb. (1980): 727.
15. **Rogez D.** Color Stabilization of Wood and Durability Improvement of Wood Coatings: A New UV Light - Protection Concept for Indoor and Outdoor Applications. Industry Manager wood Coatings, Ciba C+specialty Chemicals Inc, Basel, Switzerland, 2002: 5.
16. **Tolvaj L.**, **Faix O.** 1995. Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L*a*b* Color Measurements. Holzforschung, 49: 397-404 s.
17. **Torelli N.** Mahagoni (1.del), njegova nomenklatura in zgodovina rabe. Les, 49, 11 (1997): 345-348.
18. **Yata S.**, **Tamura T.** Histological changes of softwood surface during outdoor weathering (in Japanese). Mokuzai Gakkaishi, 41 (1995): 1035-1042.
19. **Zhang L.**, **Gellerstedt G.** Reactive structures in wood and high-yield pulps. Acta Chem. Scand., 48 (1984): 490-497.