

KENDİR ODUNSU ÖZ KISMINDAN ELDE EDİLEN KARBONHİDRAT BİLEŞENLERİNİN KRİSTAL YAPI ÖZELLİKLERİNİN FT-IR SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ

Esat GÜMÜŞKAYA

KTÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 61080 TRABZON

Özet: Bu çalışmada kendir odunsu öz kısmının kimyasal analizleri gerçekleştirilmiş olup, karbonhidrat bileşenlerinin kristallik indeks değerleri FT-IR spektroskopi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara kendir odunsu öz kısmının karbonhidrat bileşenleri bakımından yapraklı ağaç odununa benzer olduğu ancak lignin oranının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda uygulanan saflaştırma işlemleri sırasında kendir odunsu öz kısmı bünyesinde yer alan amorf yapılı bileşenlerin uzaklaştırılmasına bağlı olarak kristallik indeks değerlerinde artış olduğu görülmüştür. Kristal yapı olarak da monoklinik yapının kullanılan örnekler içerisinde baskın halde bulunduğu ancak uygulanan kimyasal saflaştırma işlemleri sırasında triklinik yapı oranında az da olsa bir artış olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kendir, selüloz; kristallik indeksi, FTIR

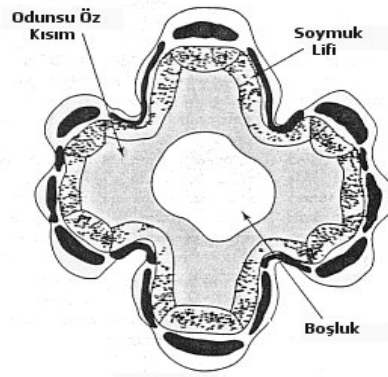
DETERMINATION OF CRYSTALLINITY INDEX OF CARBOHYDRATE COMPONENTS IN HEMP (*CANNABIS SATIVA* L.) WOODY CORE BY MEANS OF FT-IR SPECTROSCOPY

Abstract: In this study; it was investigated chemical compositions of hemp woody core and changes in crystallinity index of its carbohydrate components by using FT-IR spectroscopy was investigated. It was determined that carbohydrate components ratio in hemp woody core were similar to that in hard wood, but lignin content in hemp woody core was higher than in hard wood. Crystallinity index of carbohydrate components in hemp woody core increased by removing amorphous components. It was designated that monoclinic structure in hemp woody core and its carbohydrate components was dominant, but triclinic ratio increased by treated chemical isolation of carbohydrate from hemp woody core.

Keywords: Hemp, cellulose, crystallinity index, FTIR

1. GİRİŞ

Kendir (*Cannabis sativa* L.) soymuk liflerinden yararlanılan ilk kültür bitkisi olarak bilinmektedir. İnsanlık tarihi boyunca kağıt, tekstil, yiyecek ve ilaç endüstrilerinde hammadde olarak kullanıldığı tarihsel kayıtlarda görülmektedir (1). Kendir bitkisi botaniksel olarak *Cannabaceae* familyasına ait olup, tek yıllık ve dioik (dişi ve erkek üreme organlarının ayrı bitkiler üzerinde bulunması) bir bitkidir (2). Yaprakları el ayası şeklinde olup, yaprakların miktarı tek sayı biçimindedir. Genelde azotça zengin topraklarda yetişmektedir. Bitkinin boyu yetiştirme ortamına bağlı olarak 1-5m. arasında değişmektedir. Kendirin erkek bireyleri daha uzun olup belirgin şekilde çiçeklenir, dişi bireyler ise daha kısa olup, çiçekleri yaygın ve kısadır (1, 3). Ekim alanı içerisinde erkek ve dişi birey sayıları hemen hemen eşit olup, bir süre sonra erkek bireyler ölürler. Dişiler ise tozlaşmadan olgunlaşmaya kadar 20-40 gün yaşayabilirler. Kendir lif üretimi için sık dikilmektedir. Çiçeklenme dikildikten 4-5 ay sonra başlar. Biçme işlemi ise çiçeklenmenin hemen başında yapılmalıdır (4). Kendirin kesit görünümü Şekil 1’de gösterilmiştir (3).



Şekil 1. Kendir sapının kesit görünümü

Genel olarak kendirin dişi ve erkek bireylerinin lifsel özellikleri incelendiğinde erkek bireylerin lifsel özelliklerinin dişi bireylere göre çok daha iyi olduğu belirlenmiştir (5). Kendir lif hücrelerinin birkaçı bir araya gelerek lif şeritlerini oluştururlar. Ayrıca, sekonder lif hücreleri vardır ve bunlar bitkinin alt kısımlarında yer alırlar. Kendir sapının içerisinde kauçuk kıvamında süt kanalları vardır. Kendirin lif hücreleri köşelidir. Kalınlıkları bulundukları yere göre değişebilirler. En kalın kısımlar bitki sapının alt bölümlerinde yer almaktadır. Bu hücreler uca doğru gidildikçe inceler ve küçülürler. Kendir liflerinde çeper kalınlığı olgunluğa bağlı olarak 3-5 mikron arasında değişir. Lif hücrelerinin ortasında lümen boşlukları bulunmaktadır. Lif uçları yuvarlakça olup birbirlerine lignin ile birlikte bağlanmaktadır (4).

Kendir bitkisinin yaklaşık olarak %65'lik kısmı odunsu öz kısımdan meydana gelirken, geri kalan %35'lik kısım ise soymuk liflerinden oluşmaktadır. Odunsu öz kısım bünyesinde lif uzunluğu 0.55 mm. iken soymuk liflerinde bu uzunluk 20 mm.'ye kadar çıkabilmektedir (6).

Kendir lifleri yaklaşık 2000 yıldan daha fazla süre boyunca kağıt üretimi için kullanılmıştır. Dünyanın en eski kağıt parçası Çin'de bulunmuş olup, kendirden yapıldığı tespit edilmiştir. Ancak, tarihçiler bu parçanın klasik kağıt yapısından çok bir dokumayı temsil ettiğini savunarak ilk kağıdın Mısır'da papirusdan yapıldığını belirtmektedirler (7).

Bu çalışmada kendir bitkisinin odunsu öz kısmının kimyasal bileşenlerinin oranları belirlenerek, soymuk lifleri ile karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Ayrıca Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi yöntemi kullanılarak kendir öz kısmında yer alan karbonhidratların kristallik indeksleri ve kristal yapıları ortaya konmuştur

2. MATERYAL ve METOT

Yapılan çalışmada kullanılan kendir odunsu kısmı Kastamonu ili Taşköprü ilçesinden elde edilmiştir. Elde edilen örnekler 2-3 cm uzunluğunda kesilerek polietilen torbalara konmuştur. Bu şekilde hazırlanan örnekler TAPPI T11 m-45 standart metoduna göre Wiley laboratuvar tipi değirmende öğütülmüştür. Öğütülen kendir soymuk lifi tozları 40 ve 60 mesh'lik elek sisteminden oluşan sarsıntılı eleklerle elenmiş olup, 60 mesh'lik elek üzerinde kalan örnekler alınarak cam kavanozlara konmuştur. Kimyasal analiz için kullanılacak olan örneklerin rutubetleri 103 ± 2 °C'de kurutmak suretiyle aynı standart metoda göre belirlenmiştir (8).

2.1. Kimyasal Analizler

Yukarda belirtilen şekilde hazırlanan kendir odunsu öz kısmı tozu aşağıda açıklanan standart metotlara göre kimyasal analizleri yapılmıştır (8).

<u>Karbonhidrat analizleri</u>	<u>Standart metotlar</u>
Holoselüloz	Klorit yöntemi
Cellulose	Kurschner-Hoffner yöntemi
Alfa cellulose	TAPPI T203 cm-99
Lignin	TAPPI T211 om-88
<u>Çözünürlük deneyleri</u>	
Soğuk su çözünürlüğü	TAPPI T207 om-88
Sıcak su çözünürlüğü	TAPPI T207 om-88
Alkol-benzen çözünürlüğü	TAPPI T204 om-88
%1 NaOH çözünürlüğü	TAPPI T212 om-88

2.2. FT-IR Spektroskopisi Yöntemi

Kendir odunsu öz kısmı tozundan herhangi bir kimyasal işleme uğratılmamış durumda, alkol-benzen ile ekstrakte edilmiş halinden örnekler alınarak bu yöntemle analize tabi tutulmuştur. Aynı şekil yapılan deneyler sonucunda elde edilen holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz örnekleri de bu yöntemle analize tabi tutulmuştur. Toz halindeki örnekler KBr ile karıştırılarak ezilerek tablet haline getirilmiştir. Daha sonra Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spectroscopy Model 2000 marka aletle analizleri gerçekleştirilmiştir. Örneklerin absorpsiyon bandları 4000-400 cm^{-1} aralığında seçilmiştir.

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

Kağıt yapımında kullanılacak hammaddenin kimyasal yapısının bilinmesi elde edilecek kağıt hamurunun miktarını ve özelliklerini belirlemek açısından önemlidir. Selüloz oranının düşük veya yüksek olması verim üzerine, lignin oranının düşük veya yüksek olması ise pişirme koşullarının belirlenmesi üzerinde etkili olabilir. Diğer taraftan, hemiselülozların oranı ve çeşidi, kağıt hamurunun sağlamlığı ve dövme niteliklerini çeşitli yönlerden etkileyebilmektedir. Ayrıca, kül oranının yüksek olması ve hammadde bünyesinde bulunan ekstraktif maddeler pişirme veya geri kazanma sırasında bazı sorunlara yol açabilmektedir (9).

Yapılan deneyler sonucunda kendir odunsu öz kısmı için ana hücre çeperi bileşenlerinin ve çözünürlük değerlerinin oranları Tablo 1’de soymuk lifleri ile birlikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde kendir öz kısmının karbonhidrat bileşenlerinin soymuk liflerine göre daha az oranda olduğu görülmektedir. Ancak lignin oranının soymuk liflerinden oldukça yüksek olduğu yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir. Kendir odunsu öz kısmı için tespit edilen sıcak ve soğuk su çözünürlükleri ile alkol-benzen çözünürlüğü değerleri kendir soymuk liflerinden düşük; %1 NaOH çözünürlüğü ise hemen hemen aynı oranda olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 1. Kendir öz kısmı ve soymuk liflerinin kimyasal bileşenlerinin karşılaştırmalı gösterilmesi

KİMYASAL BİLEŞENLER	KENDİR ÖZ KISIM	KENDİR SOYMUK KISMI
Ana Hücre Çeperi Bileşenleri		
Holoselüloz	65.86	86.93
Selüloz	50.72	71.41
Lignin	32.26	6.59
Alfa Selüloz	35.64	63.77
Çözünürlük		
Soğuk Su Çözünürlüğü	3.31	7.75
Sıcak Su Çözünürlüğü	5.39	9.06
%1'lik NaOH Çözünürlüğü	30.42	29.55
Alkol-Benzen Çözünürlüğü	2.99	4.23
Kaynak	Tespit	10

Daha önceden yapılan kimyasal analizler sonucunda, kendir odunsu öz kısmının kimyasal olarak %40 selüloz, %24 hemiselüloz ve %22 lignin içerdiği; soymuk liflerinden oluşan kısım ise %75 selüloz, %9 hemiselüloz ve %5-9 ligninden oluştuğu tespit edilmiştir. Belirtilen kimyasal ve lifsel özellikler göz önüne alındığında aynı bitki bünyesinde kimyasal ve morfolojik açıdan birbirinden çok farklı iki kısım bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında bilimsel çalışmalar yapılırken bu iki kısmın ayrı ayrı materyal olarak değerlendirilmesi uygun olacaktır (6). Bu veriler göz önüne alındığında kendirin öz kısmının kimyasal özellikleri yapraklı ağaçlarınkine benzediği görülmektedir. Ancak, lif uzunluğu karşılaştırıldığında yapraklı ağaç odununa göre daha kısa olduğu görülmektedir. Kendir soymuk liflerinin kimyasal bileşenleri incelendiğinde alfa selüloz miktarının odunsu öz kısmına göre fazla, ksiloz miktarının ise düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca silis oranı soymuk liflerine göre daha yüksektir. Önceden yapılan çalışmalar sonucunda kendirin odunsu öz kısmı ve soymuk liflerinin kimyasal bileşenleri Tablo 2’de gösterilmiştir (11).

Tablo 2. Kendir bitkisinin kısımlarına göre kimyasal bileşen miktarları

Lif tipi	Glukoz %	Arabinoz %	Galaktoz %	Rammoz %	Ksiloz %	Mannoz %
Kendir öz kısmı	41.46	0.26	0.73	0.27	17.08	1.94
Soymuk	56.38	1.08	2.05	0.29	1.97	2.99

Kendirin yukarıda belirtilen kimyasal özelliklerinden dolayı kağıt üretimi sırasında bazı sorunlara yol açtığı tespit edilmiştir. Kendirin odunsu öz kısmının lignin içeriğinin yüksek olmasından dolayı delignifikasyonu zordur. Geleneksel kağıt hamuru üretimi sistemleriyle elde edilen ağartılmış odunsu öz kısım kağıt hamurları yapraklı ağaçlarınkine göre daha düşük verime ve daha yüksek kappa numarasına sahiptir. Kendir öz kısmının lif uzunlukları yine yapraklı ağaç odunlarıyla karşılaştırıldığında 2-3 kez daha kısadır. Geleneksel yöntemlerle kendir öz kısmından üretilen kağıt hamurlarının oldukça kötü drenaja sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen kağıt sayfalarının fiziksel ve mekanik özellikleri düşüktür (12).

3.2. FT-IR Analizi

Kendirin odunsu öz kısmından elde edilen karbonhidrat bileşenlerinin kristallik indeksleri (CrI) FT-IR spektroskopi yöntemiyle elde edilen veriler kullanılmak suretiyle üç farklı şekilde belirlenmiştir. Bunlardan birincisinde Richter (1991) (13) tarafından önerilen odun ve kraft kağıt hamuru örnekleri için önerilen A_{1370}/A_{670} oranı kullanılmıştır. Bu yöntem sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli husus FT-IR analizleri için örnekler hazırlanırken kullanılan örnek ve KBr miktarları tüm tekrarlar da aynı miktarda kullanılmalıdır. Çünkü bu sabitlik sağlanamadığı taktirde elde edilecek sonuçlarda bu durumdan etkilenecek ve yanlış hesaplamalara yol açabilecektir (14).

Kristallik indeksinin belirlenmesinde kullanılan diğer yollar ise $1429-897\text{ cm}^{-1}$ ve $1372-2900\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilen piklerin yüksekliklerin birbirlerine oranlanması yoluyla tespit edilmiştir. Bu hesaplamalarda H_{1429}/H_{897} ve H_{1372}/H_{2900} olarak da gösterilebilir (15).

Kendir soymuk lifleri ve onun karbonhidrat bileşenleri için belirlenen kristallik indeks değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 3. Kendir öz kısmı karbonhidrat bileşenlerin bazı kristal yapı özellikleri

ÖRNEKLER	IR Kristallik indeksi (CrI)			I_{α} (%)	I_{β} (%)
	A_{1370}/A_{670}	H_{1429}/H_{897}	H_{1374}/H_{2900}		
Kendir öz kısmı toz	7.5	1.2	0.39	39	61
Kendir öz kısmı toz (Alkol benzen çözünürlüğü)	7.8	1.4	0.46	46	54
Holoselüloz	8.7	1.6	0.49	44	56
Selüloz	8.7	1.8	0.57	42	58
Alfa selüloz	8.2	1.2	0.52	48	52

Bulgular irdelendiğinde kendirin odunsu öz kısmının alkol-benzen ile işleme tabi tutulması halinde kristallik indeksinde bir miktar artış olduğu görülmektedir. Bunu odunsu öz kısmından uygulanan ekstraksiyon işlemi ile uzaklaştırılan maddelere bağlamak mümkündür. Yine uygulanan sodyum klorit ve nitrik asit-etil alkol karışımı ile uygulanan holoselüloz ve selüloz izolasyonu sonucunda ortamda bulunan amorf yapıdaki bileşenlerin uzaklaşmasına bağlı olarak kristallik indeksinde artış olduğu Tablo 2'den görülmektedir. Holoselüloza uygulanan alkali işlem sonucunda elde edilen alfa selülozun kristallik indeksinde çok az da olsa bir azalma olduğu görülmektedir.

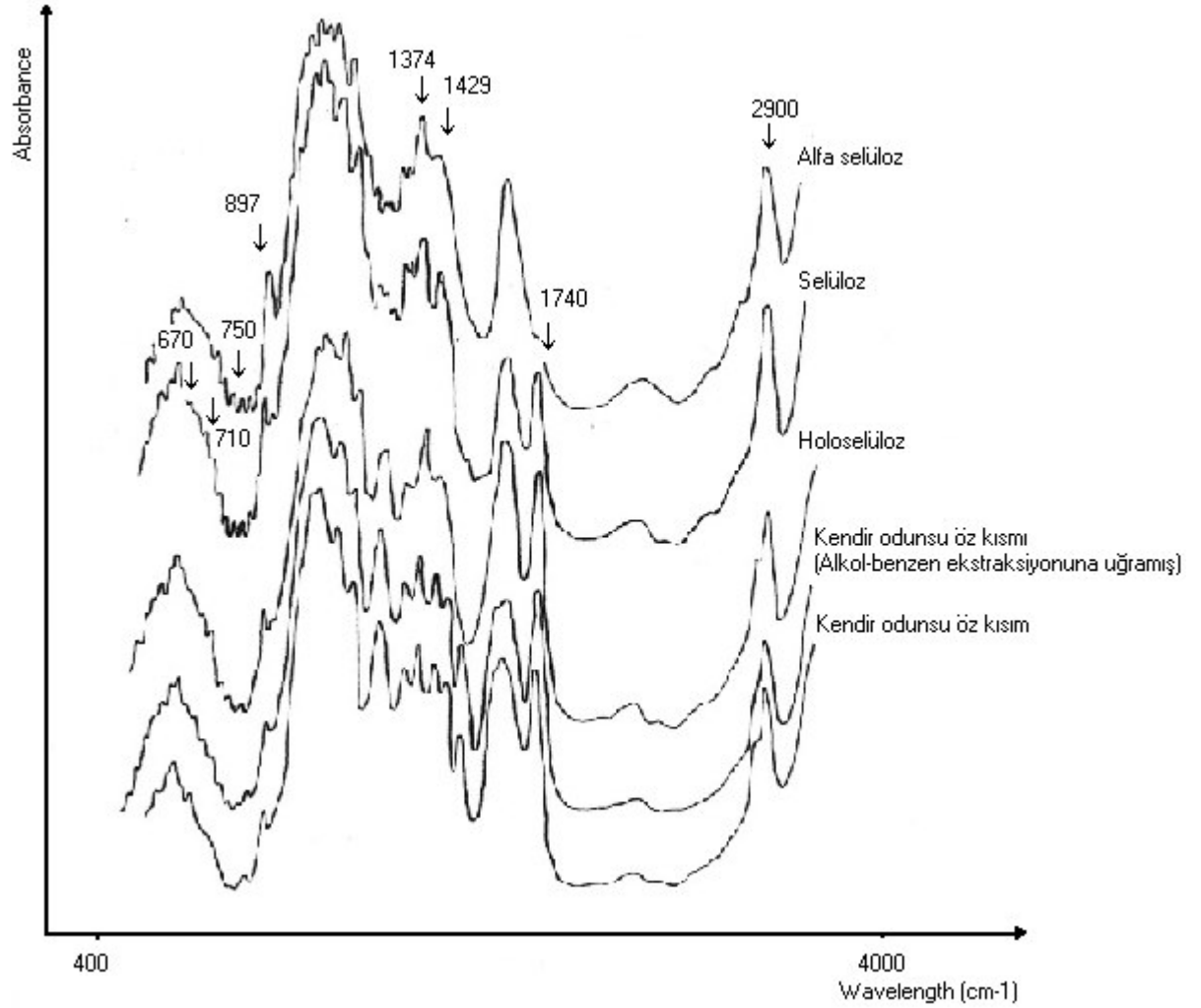
Daha önceden yapılan çalışmalar sonucunda IR spektroskopisi ile elde edilen kristallik indeksi değerlerinin işlem görmemiş pamuk için 2.8 , mekanik olarak toz haline getirilmiş selüloz tozları için de 0.11 olduğu tespit edilmiştir (16). Focher ve çalışma arkadaşları tarafından 2001 yayınlanan bir çalışmada kristallik indeksi tespitinde A_{1429}/A_{895} oranı kullanılmış olup; kenaf için 1.6, kendir için 1.5, sorgum için 1.3 ve keten için de 1.7 olarak tespit edilmiştir (17).

Doğal selülozun biyolojik orijinine bağlı olarak kristal yapısının triklinik (I_{α}) ve monoklinik (I_{β}) yapılarından oluştuğu önceden yapılan ^{13}C NMR, Elektron mikroskobu ve X-ışını diffraktometre yöntemleri ile belirlenmiştir. Genel olarak monoklinik yapının pamuk, ramie ve odun gibi yüksek yapıli bitkilerden izole edilen selüloz bünyesinde, triklinik yapının ise algal ve bakteriyel tip ilkel canlılardan elde edilen selüloz bünyesinde yer aldığı tespit edilmiştir (17, 18, 19, 20).

Yapılan çalışmalar sonucunda I_{α} yapısının hidrotermal işlemler sonucunda I_{β} yapısına dönüştüğü, bunun sonucunda da I_{β} yapısının termodinamik olarak I_{α} yapısına göre daha stabil olduğu belirlenmiştir (21).

Yaptığımız bu çalışma sonucunda kendir odunsu öz kısmında monoklinik yapının baskın halde bulunduğu belirlenmiştir. Karbonhidrat bileşenlerinin izolasyonunda kullanılan kimyasal yöntemler sırasında triklinik yapının oranının biraz arttığı ancak yine selüloz bünyesinde monoklinik yapının baskın şekilde yer aldığı Tablo 3'te görülmektedir.

Bu çalışmada kullanılan örneklerin FT-IR analizleri sonucunda elde edilen spektralleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Kendir odunsu öz kısımdan elde edilen karbonhidrat bileşenlerinin FT-IR spektralleri

Burada en çok dikkati çeken 1740 cm^{-1} bandında tespit edilen pikin alfa selüloz bileşeninde diğer holoselüloz ve selüloz bileşenlerine göre oldukça az oranında çıkmasıdır. Bu band literatürde COOH gruplarında C=O valans vibrasyonu olduğu ve asetil gruplarına ait olabileceği belirtilmiştir (22)

4. SONUÇLAR

Kendir (*Cannabis sativa* L.) bitkisi bir bütün olarak ele alındığında kimyasal özellikleri bakımından çok farklı iki kısım olan soymuk lifleri ve odunsu öz kısımdan

meydana geldiği belirlenmiştir. Kimyasal bileşenler açısından bu iki kısım incelendiğinde bir bitki bünyesinde iki farklı hammaddenin bulunduğunu söylemek mümkündür.

Monoklinik kristal yapıli karbonhidrat bileşenlerinin kendirin odunsu öz kısmından hücre çeperinden saflaştırılması sırasında kullanılan kimyasal işlemlerle özellikle amorf karbonhidratlar ve lignin uzaklaşmaktadır. Bunun sonucunda holoselüloz, selüloz ve alfa selüloz için belirlenen kristallik indeksi değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kendir odunsu öz kısmında yer alan karbonhidrat bileşenlerinin monoklinik yapıya sahip olduğu görülmüştür. İlave olarak uygulanan kimyasal işlemlere bağıli olarak triklinik yapı oranında artış olduğu da yapılan çalışmalar sonucunda açıklığa kavuşturulmuştur.

KAYNAKLAR

1. Pate, D.W., Chemical Ecology of Cannabis, Journal of The International Hemp Association, 2 (29) (1994) 32-37.
2. Zeybek, N., Zeybek, U., Farmasötik Botanik, Ege Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayınları No: 2, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova, İzmir, 1994.
3. Johnson, P., Industrial Hemp: A Critical Review of Claimed Potential for *Cannabis sativa*, Tappi Journal, 82 (7) (1999).
4. Demir, H., Kendir (*Cannabis sativa* L.) Soymuk Liflerinden Soda-Oksijen Töntemi İle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şubat 1996, Trabzon.
5. Horkay, E., Bocza, I., Objective Basis for Evaluation of Differences in Fibre Quality Between Male and Female and Monoecious Hemp, Journal of The International Hemp Association, 3 (2) (1996) 67-68.
6. Capelle, A., Hemp: Specialty Crop for The Paper Industry, In Progress in New Crops, Ed: J. Janick, ASHS Press, Arlington, 1996.
7. Abel, L., Marihuana, The First Twelve Thousand Years, Plenum Press, 289, New York, 1980.
8. TAPPI Standarts, Official Test Methods Association of The Pulp and Paper Industry, U.S.A 1992.
9. Eroğlu, H., O₂-NaOH Yöntemiyle Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edebilme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, Trabzon, 1980.
10. Gümüşkaya, E., Kendir Soymuk Liflerinden Asidik ve Alkali Ortamlarda Üretilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal ve Kristal Yapı Özellikleri, K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2002.
11. DeGroot, B., VanZuilichem, D.J., Van Der Zwann, The Use of Nonwood Fibres Pulping, Pulp and Papermaking Conference, Beijing, China, 216, 1988.
12. Krotov, V.S., Use of AAS Pulping for Flax and Hemp Shieves, Journal of The International Hemp Association, 3 (1) (1995) 16-18.
13. Ritcher, U., Strukturänderungen von cellulose durch alkali behandlung: physikalische und chemische beurteilungsmethoden, Doktora Thesis, 1991.

14. Evans, R., Newman, R.H., Roick, U., Suckling, I.D., Wallis, AFA., Changes in cellulose crystallinity during kraft pulping. Comparison of infrared, x-ray diffraction and solid state NMR results. *Holzforschung*, 49 (1995) 498-504.
15. Akerholm. M., Hinterstoisser B. Salmen L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy, *Carbohydrate Research*, 339 (2004) 569-578.
16. Tripp, V.W., Mesurement of Crystallinity, In: *Cellulose and cellulose derivatives*, In: Bikales M., Segal L., Wiley Interscience., p. 305-323, New York, 1971.
17. Focher, B., Palma, M.T., Canetti, M., Torri, G., Cosentino, C., Gastaldi, G., Structural Differences Between Non-wood Plant Celluloses: Evidence From Solid State NMR, Vibratioanl Spectroscopy and X-Ray Spectroscopy, *Industrial Crops and Products*, 13 (2001) 193-208.
18. Imai, T., Sugiyama, J., Nanodomains of $I\alpha$ and $I\beta$ Cellulose in Algal Microfibrils, *Macromolecules*, 31 (1998) 6275-6279.
19. Jarvis, M.C., Interconversion of $I\alpha$ and $I\beta$ Crystalline Forms of Cellulose by Bending, *CarbohydrateResearch*, 325 (2000) 150-154.
20. Hinterstoiser, B., Salmen, L., Two-dimensional step-scan FTIR: a tool to unravel the OH-valency-range of the spectrum of Cellulose I, *Cellulose*, 6 (1999) 251-263.
21. Wada, M., Sugiyama, J., Okano, T., Native Celluloses on the Basis of Two Crystalline Phase ($I\alpha/I\beta$) System, *Journal of Applied Polymer Science*, 49 (1993) 1491-1496.
22. Colom, X., Carillo, F., Nogues, F., Garriga, P., Structural Analyses of Photodegraded Wood By Means of FTIR Spectroscopy, *Polymer Degaradation and Stability*, 80 (2003) 543-549.