

ÚVOD

Papír byl již od nejstarší doby důležitým činitelem při šíření a rozvoji kultury a zůstává jím dodnes. Kromě toho je významným obalovým materiélem a důležitým materiélem k nejrůznějším technickým a jiným účelům. Nemalý význam má též v zahraničním obchodě, neboť naše jakostní papíry jsou známé v celém světě.

Stejnou důležitost jako papír má i buničina, neboť je jednak jednou z hlavních vláknitých upravených surovin pro výrobu papíru, jednak surovinou pro výrobu umělých vláken, celofánu, výbušnin, laků a jiných výrobků.

,Skripta „Výroba vláknin a papíru“ jsou určena pro studenty dřevařského inženýrství LDF MZLU v Brně, zaměření I – „Základní zpracování dřeva“.

V rámci jednosemestrálních přednášek se studující obeznámí nejprve s dějinami výroby papíru a s vláknitými surovinami pro výrobu papíru. V další části studia získají základní informace o výrobě dřevoviny, buničin a polobuničin.

V samostatné části tohoto učebního textu je systematicky pojednáno o výrobě papíru tak, aby se studenti obeznámili nejen s podstatou vlastní výroby, ale aby získali poznatky i z technologie výroby papíru. Není opomenuta i problematika odpadních vod v papírenském průmyslu.

Samostatná kapitola je věnována přehledu vlastních papírenských výrobků.

Ve statí „Zkoušení papíroviny, papírů, kartonů a lepenek“, která je určena pro cvičení z této vědní disciplíny, se posluchači obeznámí s vybranými, nejdůležitějšími zkušebními metodami a postupy papírenského zkušebnictví, zejména s používanými metodami zkoušení papíroviny, papírů, kartonů a lepenek, v souladu s k datu vydání těchto skript platnými ČSN, ČSN EN a ČSN EN ISO normami.

Učební texty si nekladou za cíl komplexnost a úplnost. Pro případné zájemce o další, hlubší studium dané problematiky je závěrem uvedena použitá a další studijní literatura.

Autoři skript budou vděčni uživatelům za věcné připomínky k textu.

1. DĚJINY VÝROBY PAPÍRU

Písmo dnešních kulturních národů vzniklo v průběhu mnoha tisíciletí z velkého počtu velmi jednoduchých značek, které archeologové nazvali hyeroglyfy, runami, klínovým písmem apod. Počátky prvních pokusů člověka zaznamenávat své myšlenky, zážitky a pocity se kladou do doby cca 20 000 let před Kristem.

Ve spojení s kresbami zvířat a jiných postav byly tyto značky vytesávány či vyškrabávány do nějaké tvrdé, trvanlivé hmoty. V nejstarších dobách se k tomuto účelu používaly ploché kamenné desky, později dřevo, hliněné desky, olovo apod. Aby se záznamy mohly přenášet, po popsání klínovým písmem či jinými značkami se tyto desky sušily a vypalovaly. Rovněž se používaly surové zvířecí kůže, voskové tabulky nebo dřevěné tabulky potažené voskem. Psalo se též na kůru stromů, listy palem, lýko, tkanivo aj. Nejznámějšími a nejdůležitějšími a nejdůležitějšími předchůdci papíru byly papyrus a pergamen.

Praobyvatelé Mexika a starí Egypťané zhotovovali shodným způsobem materiál podobný papíru.

V Kordilierách jižní Ameriky se kolem jezera Titicaca ve výši 3000 m n.m. rozkládala říše Inků, která cca před 13 tisíci let byla na takové úrovni, že se vyrovnala staré čínské kultuře. Zde znali psací materiál, který zhotovovali praobyvatelé Mexika – Mayové – a jiné kmeny. Ti sloupávali z určitého druhu palmy vrstvu lýka, proužky kladli vedle a křížem přes sebe a spojovali je lepidlem. Tyto listy dále opatřovali bílým nátěrem. Podle rostlin, které používali, dostal tento výrobek název „amate“. Teprve mnohem později přešli obyvatelé Mexika k výrobě zplstěného papíru podle výrobního způsobu Číňanů.

Egyptané, mnoho let před Kristem, začali vyrábět svůj pověstný papyrus. K dispozici měli druh rákosí „Cyperus papyrus L.“ Z tříhranných lodyh jež byly rozrezány na menší kusy, se odstranila vnější kůra, pod níž se nacházela sněhobílá šťavnatá dřeň, kterou prostupují až 0,5 mm silná a krásně bílá vlákna – skutečná celuloza. Z těchto vláken se naštípaly tenké proužky asi prst široké a tyto se kladly vedle sebe a křížem přes sebe a to na navlhčenou plochu prkna na žádanou šířku archu. Vzniklá destička byla natřena lepidlem, slisována a poté sklepána kladívkem a usušena na slunci. Jako lepidla se používalo pšeničné mouky a vřelé vody s octem. Po usušení se hladila kostí nebo ulitou. Tak vznikl krásný, měkký a k psaní výborně způsobilý materiál. Přicházel do obchodu v různých velikostech. Římané jej používali ještě několik století po Kr. Byl ve velké vážnosti a nazývali jej „Carta papyracea“.

Pergamen se začal vyrábět jako konkurenční výrobek papyru kolem roku 200 před Kr. v Malé Asii. Název má podle města Pergamon (dnešní Bergama). Pergamen se vyráběl z kůže mladých zvířat. Surová kůže se nejprve měkčila v roztoku potaše nebo ve vápeném mléce. Po napnutí na rám se po obou stranách oškrabala a pemzou uhladila.

Papyru se podobaly výrobky z lýka moruše papírnické, fíkovníků a chlebovníků. Tyto výrobky se v Indonésii a v Polynésii nazývali „tapa“ a sloužily ke zhotovování zástrek a sukének.

Papyrus a pergamen byly v dalším vývoji nahrazeny tzv. čerpaným zplstěným papírem.

Kolébkou uměle zplstěného papíru je Čína. Zde v letech 141 – 86 př.Kr. žil TSAI – LUN, který v roce 123 př.Kr. začal vyrábět papír z různých domácích surovin s příměsí hadrů jež rozmělňoval v hmoždří. Pro výrobu papíru rovněž zvelebil pěstování rostlin, zejména východočínské kopřivy (BOEHMÉRIA URTICA), čínského konopí (BOEHMÉRIA NIVEA), moruše papírnické (BROUSSONETIA PAPYRIFERA). K výrobě papíru se dále požívalo výhonků z bambusu, mladých větví bavlníku, pšeničné nebo rýžové slámy.

Stonky zmíněných rostlin byly nejprve svazkovány a poté máčeny ve vodě. Následovalo odloučení kůry a vykrajování lýkových vrstev. Lýkové pruhy široké asi 3 cm byly zbavovány dále minerálních příměsí proplachováním vodou. Dále se materiál zpracovával vápнем a vodou, nechal se kvasit, vařil ve vodě a pak uložil do jam v zemi až do použití. K rozvláčňování používal Tsai – Lun hmoždří z kamene a dřevěné tlouky. Listy papíru se čerpaly ze zředěné papíroviny, do které se přidával sliz z rostlin, z čepací kádě formou, která byla tvořena rámem s jemnou rohoží. List se přenesl na plochu potaženou sádrou, pak se vylisoval a sušil na slunci. Hotový list papíru se klížil roztokem kamence nebo škrobovou apreturou.

Je nasnadě, že při vylití papírové kaše do forem se vlákna ráda ukládají ve směru lití a že takto vytvořený list papíru má pak v obou směrech velmi rozličné pevnostní vlastnosti, což odpovídá příčné a podélné pevnosti u strojově vyrobených papírů. Aby tyto rozdíly Číňané vyrovnnali, nalévali při zhotovování silnějších papírů více vrstev na sebe, jednou podél a jednou napříč formy. Tím získal list papíru v obou směrech stejně vlastnosti.

Výroba papíru byla v Číně dlouho udržována v tajnosti. I přesto se jejich sousedé, kteří od nich papír kupovali, výrobního tajemství dopidili. Díky budhistickým mnichům se dostalo toto tajemství v roku 610 př.Kr. přes tehdejší čínskou provincii Koreu do Japonska, kde se výroba rychle rozrostla. Tataři se na svých dobyvatelských výpravách dostali kolem r. 580 př.Kr. do Číny, seznámili se tam s výrobou papíru, a přenesli ji do své domoviny. Kolem roku 650 se naučili vyrábět papír od Tatarů i Arabové a své znalosti uplatnili zejména v Mecce, Medině a v Damašku. Zhotovovali papír s přísadou hadrů, hlavně lněných. Tak jako při výrobě papyru, také oni slepovali dva i tři archy pšeničným škrobem, aby docílili tloušťky. Rovněž nalepovali arch k archu, takže vznikaly svitky dlouhé až 50m. Ve státních papírnách čerpali již v roce 860 archy o velikosti až 73 x 110 cm.

Obyčejný papír byl bílý a byl apretován škrobem. Avšak i Arabové již v nejstarší době zhotovovali papíry na povrchu barevné. Každá barva měla svůj specifický význam. Žlutá, resp.zlatá byla barvou bohatství a nádhery. Docilovalo se jí šafránem. Červená značila lidskost a štěstí, modrá byla barvou smutku a bylo jí docilováno kobaltovou modří nebo indigem. Arabové prováděli barvení jednak napouštěním, tj. položením navlhčených listů na hladinu roztoku barviva, jednak nanášením barviva na papír hadříky, kartáčem nebo ponořováním papíru do barevné lázně.

Přihlížíme – li k zeměpisné poloze papíren v Orientu, je pochopitelné, že podnikaví papírníci vyhledávali k nové lukrativní činnosti nejdříve jižní přímořské evropské země, jako např. Řecko, Itálie, Španělsko a jižní Francii.

V Řecku byl prý papír vyráběn již v 9.století, brzy na to i v Itálii, avšak spolehlivé údaje o době, místu a o zakladatelích tamnějších papíren chybí.

V Řecku byl prý papír vyráběn již v 9. století, brzy na to i v Itálii, avšak spolehlivé údaje o době, místu a o zakladatelích tamnějších papíren chybí.

Ve Španělsku byla založena první papírna v JATIVĚ v polovině 12. století. Jako pozdější sídla papíren bývají udávána města GERNA, MANRESA a TOLEDO.

Také Francie měla záhy svoje papírny. Opat PETR z CLUNY (1111 – 1150) píše, že se papír vyráběl již koncem 12. století z hadrů v jižní Francii.

Rozšíření výroby papíru v ostatních zemích šlo pomalým tempem a spadá prakticky do dvou následujících století. Založeny byly například tyto papírny:

- v Čechách v roce 1370 v Aši
- ve Švýcarsku mezi r. 1400 – 1411 v Marly, v r. 1440 v Belfaux, v r. 1440 v Basileji, v r. 1465 v Bernu
- v Belgii v r. 1407 (místo neznámo)
- v Anglii v r. 1490 v Hertfordu, v r. 1558 v Dartfordu, v r. 1775 v Maidstonu
- v Čechách v r. 1499 na Zbraslaví
- ve Švédsku v r. 1532 v Motale
- v Dánsku v r. 1589 na ostrově Huen, v r. 1635 v Aarhusu, v r. 1637 v Staggerupu
- v Holandsku v r. 1586 v Alkmaaru, v r. 1600 v Gelderlandu

V Itálii se rozvinula papírenská výroba tak prudce, že výrobní závody již ve 14. století zásobovaly papírem celou Evropu.

2. VLÁKNITÉ SUROVINY PRO VÝROBU PAPÍRU

Základním odvětvím průmyslu celulózy a papíru je výroba dřevoviny, polobuničin a buničin.

Až do poloviny 19. Století se papír vyráběl výlučně z hader ručním způsobem (tzv. ruční papír). Na základě mnoha výzkumných prací provedených v Evropě i v zámoří se začala požívat k výrobě papíru dřevní surovina, respektive z ní připravená dřevovina, polobuničina nebo buničina. Pro výrobu papíru se v této době jevily jako vhodné dlouhovlákkenné jehličnaté dřeviny.

V současné době se však připravuje buničina ze všech známých druhů jehličnatých a listnatých dřevin, pokud jejich rozmístění, množství a přístupnost činí jejich zpracování ekonomicky únosným.

Specifické vlastnosti jednotlivých surovin, jakož i požadované vlastnosti finálních výrobků, vyvolaly potřebu použití různých zpracovatelských technologií. Cílem těchto jednotlivých postupů je rozrušení stability jednotlivých surovinových druhů mechanicky, chemicky, termicky nebo kombinovaně a následně uvolnění jednotlivých vláken celulozy.

Takto lze vyrábět:

1) Mechanickým způsobem bílou dřevovinu

Při tomto způsobu se vláknitá surovina – dřevo – obroušováním na brusném kameni (kotouči) za současného přidávání vody přeměňuje na vlákninu jež se nazývá dřevovina. Výtěž vláken se pohybuje v rozmezí 93 – 98 % hmotnostních.

2) Částečným chemickým působením a následným mechanickým rozvlákněním:

a) hnědou dřevovinu (měkčením v pařících jamách, autoklávech a následným mechanickým rozvlákněním, tj. broušením napařené dřevní hmoty). Výtěž je cca 88% hmotnostních

b) polobuničinu (částečným provářením dřeva ve formě štěpek v chemických roztocích a následným rozvlákněním v defibrátorech). Výtěž se pohybuje v rozmezí 55 – 85 % hmotnostních.

3) Chemickým působením buničinu, získanou rozvlákněním štěpek ve speciálních vařácích a tlaku. Výtěž je podle druhu buničiny a zpracovávané suroviny 30 – 55 % hmotnostních.

Vlákninu (buničinu, polobuničinu, dřevovinu) lze připravit v podstatě z každého vláknitého materiálu, např. z vlákninového dřeva, jednoletých rostlin, hader, sběrového papíru apod.

Vlákna představují základní složku zanášky pro výrobu papíru. Hlavní množství vláken je získáváno zpracováním dřevní hmoty. Chemickým odstraněním inkrustačních látek, zejména ligninu, se z kompaktní dřevní hmoty získají rozvlákněním jednotlivá vlákna schopná dalšího zpracování.

Celulozo-papírenský průmysl zpracovává dříví pro výrobu dřevoviny a dále vlákninové a ostatní průmyslové dřevo podle ČSN 48055 a ČSN 48 0056. Tyto normy rovněž specifikují rozsah vad vlákninového a ostatního průmyslového dříví.

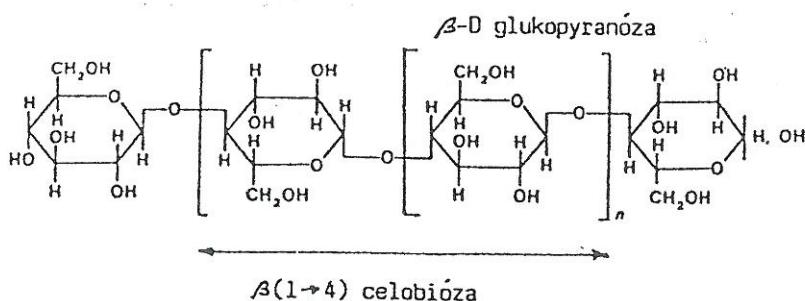
2.1 CHEMICKÉ SLOŽENÍ DŘEVA

Dřevo je složitým komplexem různých látek, z nichž základními jsou přírodní polymerici celulóza, hemicelulózy a lignin. Celulóza a hemicelulózy tvoří polysacharidický podíl dřeva, charakter ligninu je polyfenolický. Sacharidický podíl tvoří cca 70 % a lignin 20 až 27 %. V menší míře jsou ve dřevě zastoupeny doprovodné (akcesorické) složky dřeva. Představují 3 až 10 % dřevního komplexu.

C e l u l ó z a

Celulóza tvoří podstatnou část buněčných stěn rostlinných buněk, tedy i dřevních. Vytváří kostru zdřevnatělých buněčných stěn anatomických elementů dřeva.

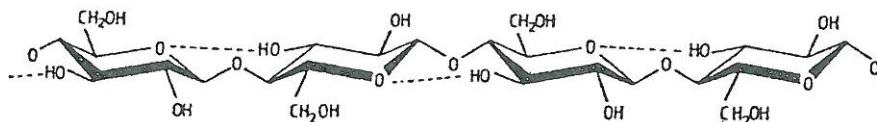
Dřevo obsahuje 35 – 56 % celulózy, vyšší zastoupení je ve dřevě jehličnanů (46 – 56 %) než listnáčů (41 – 48 %). Čistá celulóza tvoří vláknité makromolekuly, které vznikají spojením zbytků D – glukózy (β -D glukopyranózy) tzv. glykozidickou vazbou, tj. vazbou mezi prvním uhlíkem jedné a čtvrtým uhlíkem druhé molekuly. Sloučením dvou molekul β -D glukopyranózy vzniká disacharid celobioza, jež je základní stavební jednotkou celulózy. Dílkou část vzorce celulózy je na obr.č.1. Písmeno n označuje tzv. polymerizační stupeň, jehož rozptyl je značný – od 1400 do 15 000. Například nativní celulóza jehličnatých dřevin má polymerizační stupeň kolem 12 000, po její izolaci v podobě buničiny tento klesá na cca 1000. Nejčistější celulóza se nachází ve vláknech bavlníku a v lýkových vláknech lnu. Polymerizační stupeň je zde vyšší než 10 000.



Obr.č.1 – Fragment vzorce makromolekuly celulózy

Vláknité makromolekuly celulózy ve formě natažených pásů (viz obr.č.2), jejichž délka může dosahovat až 0,01 mm, se mohou prostřednictvím vodíkových můstků spojovat a vytvářet nadmolekulovou strukturu celulózy, tj. mohou vznikat elementární fibrily, mikrofibrily a fibrily.

U části celulózy jsou vodíkové vazby mezi celulozovými řetězcovými makromolekulami rozloženy pravidelně, takže vzniká uspořádaný prostorový systém podobný mřížce krystalu – tzv. **krystalická část celulózy**. (obr.č.3).



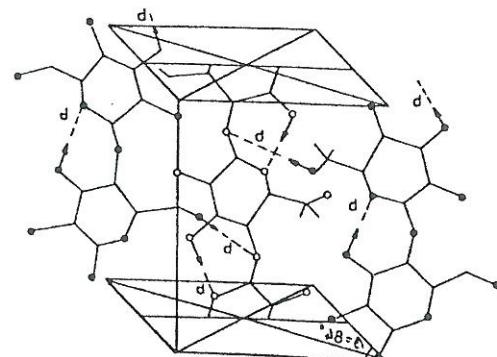
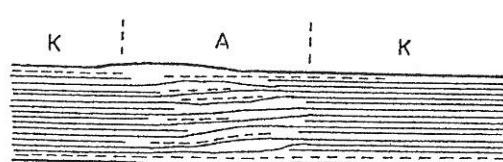
Obr.č.2 – Řetězcová makromolekula celulózy ve formě nataženého pásu

U nativní celulózy představuje asi 70 % celulózy, u izolované kolem 40 %. Zbytek celulózy bez prostorového uspořádání makromolekul tvoří tzv. **amorfni část celulózy**. Krystalická část celulózy je chemicky velmi stálá. Reakce celulózy se uskutečňují nejdříve v její amorfni části.

Krystalické oblasti celulózy se v mikrofibrilách střídají s amorfni. Nadmolekulová struktura celulózy je příčinou anizotropie jejich vlastností a tím také je způsobena anizotropie fyzikálních a mechanických vlastností dřeva jako celku.

Celulóza je ve vodě a v běžných anorganických i organických rozpouštědlech nerozpustná. Dobře rozpustná je v silných anorganických kyselinách, např. v kyselině sírové, fosforečné.

Buněčná stěna se skládá ze střední lamely (SL), primární stěny PS₁ a PS₂, sekundární stěny (S), která se rozlišuje na vnější sekundární vrstvu S₁, střední vrstvu S₂, vnitřní vrstvu S₃.



Obr.č.3–Krystalická mřížka celulózy s vyznačením vodíkových vazeb (d)

Velmi dlouhé řetězcové makromolekuly celulózy (šířka 0,4-0,8 nm, délka 1500 nm) se seskupují(40) a tvoří tzv. elementární fibrilu (EF). Průměr elementárních fibril se udává od 3 do 10 nm, délka 30-80 nm. Asi 20 až 60 elementárních fibril tvoří mikrofibrilu (MF). Průměr mikrofibril je 20-30 nm, délka několik μ m. Asi 20 mikrofibril vytváří vyšší strukturální jednotku – makrofibrilu, nebo-li fibrilu (F), která je pozorovatelná i světelným mikroskopem. Příčné rozměry se udávají kolem 400 nm, délka i několik mm. Makrofibrily vytvářejí lamely, např. v S₂, lamely pak tvoří vrstvy (P₁, P₂, S₁, S₂, S₃).

Mezi elementárními fibrilami (micelami) jsou prostory o velikosti 1 nm, které se nazývají intermicelární prostory, mezi mikrofibrilami intermikrofibrilární prostory o velikosti asi 6 nm a mezi fibrilami tzv. interfibrilární prostory o velikosti cca 10 nm. Tyto submikroskopické prostory mezi celulozovými strukturami jsou vyplněny amorfni látkou, která je tvořena ligninem, hemicelulozami a pektinovými látkami. Mohou být i prázdné a za určitých podmínek se do nich ukládá voda a jádrové látky.

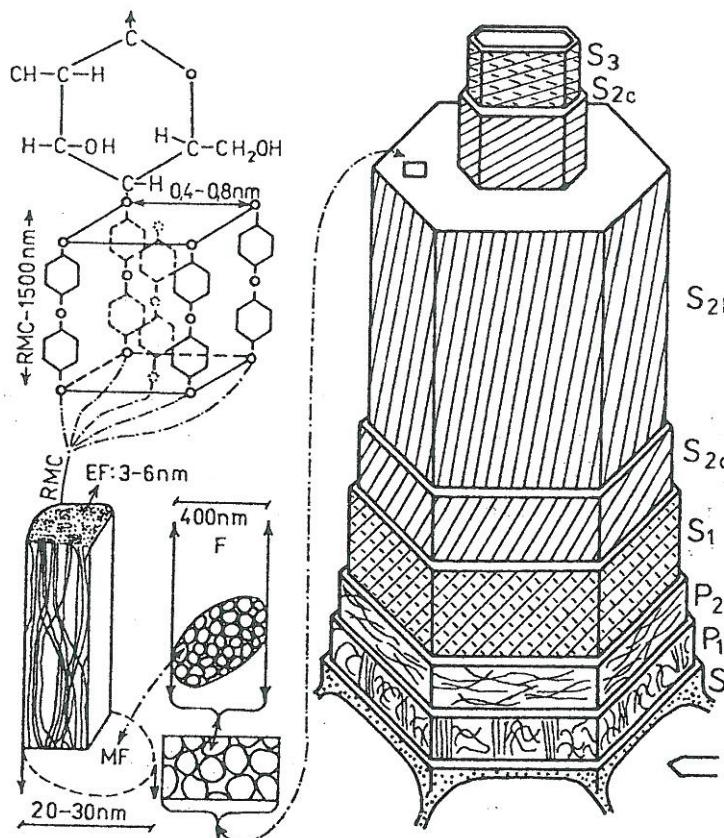
Buněčná stěna je produktem základní cytoplasmy a všechny její stavební složky jsou výsledkem metabolické aktivity této základní cytoplasmy buněk. Buněčná stěna se skládá z primární stěny (P), sekundární stěny (S), jež se rozlišuje na vnější S₁, střední S₂ a vnitřní S₃ vrstvu.

Střední lamela se svým chemickým složením a vlastnostmi odlišuje od vrstev ostatních. Je velmi tenká, např. u tracheid jehličnanů byla zjištěna její tloušťka v rozmezí 0,1 - 0,5 μ m. Je amorfni, koloidní. Silně lignifikuje. Obsahuje pektinové látky a hemicelulózy, z nichž převažují pentozany.. Střední lamely diferencovaných buněk dřeva obsahují 60-90 % ligninu. Tento se liší svým chemickým složením i strukturou od ligninu, který je obsažen v ostatních vrstvách buněčných stěn. Zejména má vyšší polymerizační stupeň. Střední lamelu lze působením určitých chemikálií narušit a provést rozvláknění dřeva.

Primární stěna se tloušťkou příliš neliší od tloušťky střední lamely. Pro špatnou rozlišitelnost obou vrstev se někdy vylišuje jen tzv. složená střední lamela. Její tloušťka se udává v rozmezí 0,1 – 0,5 μ m. Je složena z pektinových látek, hemicelulóz a sítě fibril celulózy. Množství celulózy se udává v rozmezí 7 – 15 %. Orientace fibril rozlišuje v primární stěně dvě vrstvy. Vnější vrstva P₁ má disperzní strukturu fibril celulózy s výrazným odklonem od podélné osy buněk. Předpokládá se, že celulózové fibrily procházejí i do střední lamely, čímž se vysvětluje pevné spojení obou vrstev i termín složená střední lamela. Ve vnitřní vrstvě P₂ je možno již pozorovat určitou orientaci fibril (tj. úhel odklonu fibril od podélné osy buněk), a to od 0 do 90°. Celulóza primární stěny má nižší polymerizační stupeň a podíl krystalické části. Primární buněčná stěna poměrně silně lignifikuje, obsah ligninu se udává až 70 %.

Sekundární stěna dodává buňce charakteristický tvar a tvoří podstatnou část buněčné stěny. Od primární stěny se liší zastoupením základních biopolymerů, orientací fibril celulózy a tloušťkou. Je třívrstevná. Skládá se z vnější vrstvy S₁, střední vrstvy S₂, a vnitřní vrstvy S₃, které se od sebe liší tloušťkou, submikroskopickou strukturou i chemickým složením. Ve směru od S₁ k S₃ klesá podíl ligninu a stoupá podíl polysacharidů. Ze všech vrstev je nejdůležitější střední vrstva S₂. Její tloušťka se pohybuje od 1 do 10 μ m. V této vrstvě je největší obsah celulózy, následují hemicelulózy a podíl ligninu kolísá od 5 do 20 %. Tato vrstva sekundární buněčné stěny má největší vliv na mechanické a fyzikální vlastnosti dřeva.

Ve vnitřní vrstvě sekundární stěny S_3 jejíž tloušťka je $0,1 - 0,2 \mu\text{m}$, převažuje za-stoupení celulózy a hemicelulóz. Ze strany buněk je vrstva S_3 pokryta bradavičnatou vrstvou. Označuje se jako vrstva W. Má velký význam pro některé fyzikální vlastnosti dřeva jako sorpce, difuze a propustnost.



Obr.č.4 – Schema ultrastruktury buněčné stěny anatomického elementu dřeva

Hemicelulózy

Kromě celulózy se ve dřevě vyskytuje mnoho dalších polysacharidů. Tyto se souhrně nazývají hemicelulózy. Od celulózy se liší zejména svým složením. Kromě D-glukózy obsahují jako stavební jednotky různé monosacharidy, například D-xylózu, D-galaktózu, L-arabinózu, uronové kyseliny atd. Mají nižší stupeň polymerizace a tím nižší relativní molekulovou hmotnost s nízkým podílem krystalické části. Jsou to rovněž lineární polysacharidy s polymerizačním stupněm 100 – 200 s krátkými postranními řetězci. Doprovází celulózu v jednotlivých vrstvách buněčných stěn anatomických dřevních elementů. Tvoří tmelící vrstvu mezi celulózovými řetězcovými makromolekulami, váže se na ně lignin. Chemicky jsou méně stálé než celulóza. Z dřevního komplexu se dají extrahovat pomocí roztoků zředěných alkálií a hydrolyzovat se dají zředěnými kyselinami.

Dřevo obsahuje 15 až 35 % hemicelulóz, přičemž vyšší zastoupení je ve dřevě listnatých dřevin.

Podle převládajících základních monosacharidů se dělí na xylany, manany a galaktany. Dřevo jehličnanů a listnáčů se liší nejen obsahem hemicelulóz, ale také jejich skladbou. Průměrné zastoupení hemicelulóz v listnatých a jehličnatých dřevinách je toto:

Hemicelulózy /Dřeviny	Listnaté dřeviny	Jehličnaté dřeviny
Xylany	35 % (PS 100 – 200)	10 – 15 % (PS 70 – 130)
Manany	3-5 % (PS 60 - 70)	20 – 25 %
Galaktany	0,5 – 3 %	10 – 20 % (modřín)

Hemicelulózy ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti dřeva. Projevuje se to zejména při technologických procesech sušení, vaření, paření a lisování dřeva. Při výrobě papírenské buničiny či papíru slouží jako přírodní adhesivum.

L i g n i n

Lignin je vedle celulózy nejdůležitějším a nejzastoupenějším polymerem dřeva. Množství ligninu ve dřevě kolísá od 15 do 35 %, více je zastoupen ve dřevě jehličnanů (25 – 35 %) než u listnáčů (15 – 30 %). Rovněž struktura ligninu je u těchto dvou skupin dřevin rozdílná, též jeho obsah kolísá v různých částech kmene a větví. Větší množství ligninu je obsaženo v kůře než ve dřevě.

Lignin dodává dřevu pevnost. Impregnuje (obaluje) polysacharidy buněčné stěny, se kterými je do určité míry spojen chemickými vazbami a vytváří tzv. lignopolysacharidické komplexy (LPC). Jeho makromolekuly jsou prostorově rozložené a tvoří trojrozměrnou strukturu. Mohou tak dobře vyplňovat prostory mezi fibrilami polysacharidů v buněčné stěně. Ukládání ligninu do stěn rostlinných buněk se nazývá lignifikace nebo-li dřevnatění. Nejvíce ligninu se ukládá do střední lamely a do primární buněčné stěny anatomických elementů.

Z hlediska chemického se jedná o makromolekulární látku aromatické povahy. Někteří autoři jej označují jako tzv. statistický polymer hydroxyfenylpropanových jednotek, které mohou být různě substituované, spojených esterovými vazbami. Průměrná relativní molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí 2 100 – 85 000. Lignin je chemicky méně stálý než celulóza. Snadněji podléhá vlivu zásad, kyselin a jiných láttek. Těchto vlastností se využívá při výrobě buničiny. Technický lignin, získaný zejména při výrobě buničiny (alkaliligniny, lignosulfonany) se využívá dále spalováním, pyrolýzou k výrobě fenolu a etinu, k biotechnologickým účelům nebo jako přídavek k močovinoformaldehydovým lepidlům při výrobě třískových desek.

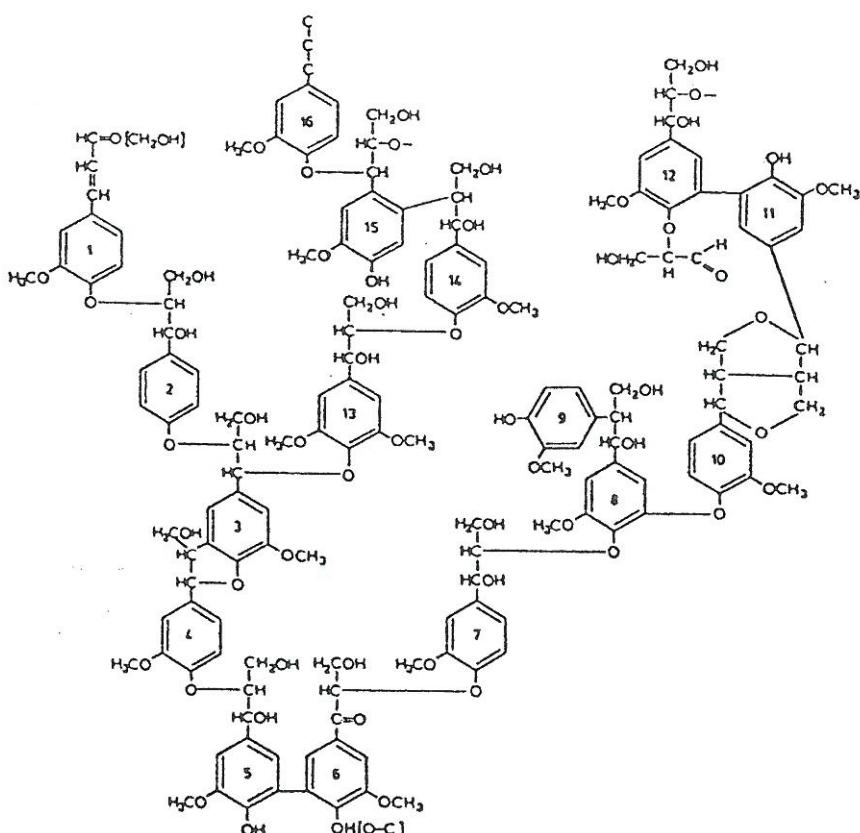
D o p r o v o d n é s l o ž k y d ř e v a

Doprovodné složky dřeva, tzv. látky akcesorické, jsou látky různé chemické povahy, které se ve dřevě vyskytují v malých množstvích. Jsou součástí buněčných stěn, vyskytují se v lumenech anatomických elementů i v mezibuněčných prostorech. Ovlivňují barvu

vůni dřeva, ale též fyzikální a mechanické vlastnosti, opracování, sušení, impregnaci, povrchové úpravy apod.

Z dřevního komplexu se buď oddělují extrakcí různými organickými rozpouštědly a pak se nazývají **extraktiva** anebo se oddělují spalováním a jde tedy o **anorganické látky**. Podíl extractiv u našich dřevin je 1 – 5 %, u dřevin tropických může dosahovat až 30 %. Obsah popela ve dřvinách mírného pásma je v rozmezí 0,5 – 1 %, dřevo tropických dřevin může dosahovat až 5 % popela.

Akcesorické složky se rozdělují na látky anorganické a látky organické.



Obr.č.5 – Schema struktury ligninu smrkového dřeva

Anorganické látky

Anorganické látky se získávají spalováním (mineralizací) dřeva a přecházejí do popela. Toto množství se u našich dřevin pohybuje v rozmezí 0,5 – 1 % hmoty dřeva. Podíl anorganických látek ve dřevě je kolísavý a je závislý např. na druhu dřeviny, poloze v kmeni, stáří a stanovištních podmínkách. Hlavními složkami anorganických sloučenin dřeva jsou soli vápenaté, hořečnaté a draselné. Dále se ve dřevě nachází fosfor, chlor, sodík, mangan a celá řada stopových prvků, například Al, Ba, Cu, Fe, Pb, Zn.

Organické látky

a) Sacharidy

Mimo celulózu a hemicelulózy obsahuje dřevo rovněž malé množství polysacharidů zásobního charakteru (škrob), další stavební polysacharidy (pektiny), polyuronidy, dále některé monosacharidy a zvláštní skupinu složených sacharidů, tzv. heterosacharidy.

Škrob je nejvýznamnější zásobní látkou rostlin. Je složen ze dvou polysacharidů – amylozy a amylópektinu. Jeho odbouráváním získávají rostliny energii. Ve dřevě je uložen v živých parenchymatických buňkách bělového dřeva ve formě zrnek v protoplasmě. Více škrobu obsahují dřeviny listnaté než jehličnaté, nejvíce škrobu je ve dřevě nahromaděno na podzim. Jeho obsah ve dřevě je kolísavý – od 0,3 do 7 % z extraktivních látek.

Pektiny patří do skupiny stavebních polysacharidů a jsou přítomny zejména ve střední lamele buněčných stěn anatomických elementů. Jejich obsah je ve dřevě listnáčů i jehličnanů malý – 0,5 až 1 % z extraktivních látek.

Polyuronidy se vyskytují jen u některých dřevin. Tvoří tzv. rostlinné (dřevní) gumeny. Struktura těchto gum není úplně přesně objasněna, jde o heteropolysacharidy, u kterých jsou do struktury kromě kyseliny glukuronové zabudovány další stavební jednotky jako galaktóza, manóza, arabinóza, xylóza a ramnóza.

Monosacharidy (glukózu, galaktózu, xylózu a manózu) obsahuje zejména bělové dřevo (v množství 0,1°- 1 % z extraktivní), méně dřevo jádrové (do 0,3 %).

Heteroglykozidy jsou tzv. složené sacharidy tvořené z části cukerné, na kterou je vázána necukerná složka, což mohou být různé látky, např. alkoholy, fenoly, steroly apod. U jehličnatých dřevin se vyskytuje heteroglykozid koniferin, v kůře topolů a vrb salicin apod.

b) Fenolické látky

Kromě ligninu jsou ve dřevě přítomny další fenolické látky, které tvoří poměrně velké množství extraktiv a způsobují zbarvení dřeva. Jsou rozpustné ve vodě nebo v organických rozpouštědlech. Dřevo jehličnanů obsahuje celou řadu jednoduchých fenolů, například vanilin, koniferylaldehyd, etylfenol, hydroxybenzenaldehyd. Byly nalezeny i ve dřevě některých listnáčů, například vrb, topolů – kyselina hydroxybenzoová, vanilová, felurová. Významnou skupinou fenolických látek jsou lignany. Jsou typickými látkami jádrového dřeva listnáčů i jehličnanů. V běli je jejich obsah zanedbatelný. Obsáhlou skupinu extraktiv představují flavonoidy. Patří mezi ně např. flavony, flavonoly, flavanony. Příbuzné flavonoidům jsou stilbény. Jsou to látky způsobující barevné změny dřeva na světle a mající ochrannou funkci proti houbové infekci i proti dřevokaznému hmyzu. Mezi látky fenolické patří dále taniny. Po chemické stránce mohou mít jednoduchou či složitou strukturu (kondenzované taniny odvozené od flavonoidů). Způsobují zbarvení dřeva či různé barevné skvrny ve dřevě. Vyskytuji se ve vyšší míře v kůře i ve dřevě našich listnáčů, například dubu, kaštanovníku, akátu a ořešáku, tropických dřevin a málo anebo vůbec ne u jehličnatých dřevin. Jejich využití je zejména v kožedělném průmyslu, v lékařství a v potravinářském průmyslu.

Terpeny po chemické stránce tvoří velmi různorodou a obsáhlou skupinu přírodních látok. Základní uhlíková kostra terpenů je tvořena z různého počtu „izoprenových jednotek“ (2-metyl-1,3-butadien) podle kterého se dělí na monoterpeny až makromolekulární terpeny. Terpeny jsou rozšířeny zejména ve dřevě jehličnanů. Největší množství terpenů obsahuje jádrové dřevo jehličnanů s pryskyřičnými kanálky, kde jsou součástí těkavých olejů, silic a pryskyřice. Výskyt terpenů ve dřevě našich listnáčů je vzácný a jsou zde v nepatrém množství, vyskytují se však u tropických listnáčů. Některá tropická dřeva obsahují jednoduché terpeny, například kafr, santanol, jiné, především kaučukovník, obsahují polyterpeny, které tvoří základ přírodního kaučuku.

d) Alkoholy, bílkoviny, acyklické kyseliny, další látky

Alkoholy jsou ve dřevě zastoupeny různými acyklickými alkoholy a steroly. V menší míře jsou volné, obvykle se vyskytují ve formě esterů (jsou součástí silic a balzámu) a necukerných složek glykozidů. Acyklické kyseliny jsou ve dřevě obsaženy v zanedbatelných množstvích, nejčastěji kyselina octová. Rovněž bílkoviny se ve dřevě vyskytují v malých množstvích. Tvoří do 1 % z extraktivních látok. Bohatší na bílkoviny je dřevo jehličnanů než listnáčů, běl než jádro. S věkem se obsah bílkovin ve dřevě snižuje.

Ve dřevě se nachází celá řada dalších látok, které jsou přítomny ve dřevě jen některých dřevin nebo se vyskytují v zanedbatelných množstvích. Jsou to například alkaloidy, tuky a vosky. Alkaloidy jsou většinou silně toxické. Často se vyskytují v semenech, kořenech rostlin, ale byly izolovány také ze dřeva a kůry zejména tropických dřevin, ale i některých dřevin mírného pásmu (tis, dřišťál). Pro své specifické vlastnosti jsou využívány hlavně ve farmaci. Tuky jsou po chemické stránce estery vyšších mastných kyselin a alkoholů nebo jejich derivátů. Jsou nerozpustné ve vodě, ze dřeva se extrahují organickými rozpouštědly. U většiny dřevin je jejich obsah malý (0,3 – 0,4 % z hmotnosti suchého dřeva), ale například u lípy a borovice se vyskytují ve větším množství – do 7 %. Vosky jsou tuhé estery mastných kyselin s monohydroxylovými alkoholy nebo steroly. Tvoří nejčastěji ochrannou hydrofobní vrstvu na vnějších orgánech rostlin (na listech a plodech), která je chrání proti napadnutí mikroorganismy. Ve dřevě je jejich obsah nepatrný – 0,08 – 0,09 % z hmotnosti suchého dřeva.

2.2 STAVBA DŘEVA JEHLIČNATÝCH DŘEVIN

Jehličnaté dřeviny jsou vývojově starší než dřeviny listnaté. Jejich dřevo se vyznačuje jednoduchou, téměř pravidelnou stavbou, na níž se podílejí pouze dva typy anatomických elementů, a to **tracheidy** (cévice) a **parenchymatické buňky**. Parenchymatické buňky tvoří dřeňové paprsky, podélný dřevní parenchym a podílejí se na stavbě pryskyřičných kanálků.