

Historie výroby papíru

Předchůdci papíru

- Kámen
- Hliněné destičky
- Dřevěné destičky
- Kovové destičky
 - Olovo, měď, bronz
- Voskové destičky
 - Vosk nanesený na dřevěné destičce
- Palmové listy

Destička s klínovým písmem



Papyrus

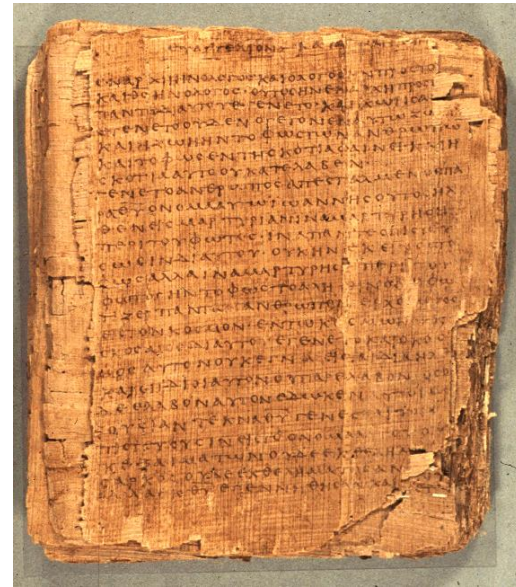
– 4. tisíciletí př. n. l. – Egypt

– Výroba

- *Cyperus papyrus* - roste na březích Nilu
- Dřeň papyru byla podélně rozřezána na proužky
- Proužky byly pokládány souběžně a poté napříč na vlhké dřevo, vlhčeny a stloukány dřevěnou palicí nebo lisovány. Z proužků se uvolňovala lepkavá tmelící šťáva. Pro lepení se také přidávalo lepidlo ze škrobu nebo mouky
- Po vysušení na slunci a vyhlazení hladícím kamenem nebo lasturou byly jednotlivé kusy poslepovány lepidlem z mouky, a tak vznikly dlouhé svitky

Papyrus

- Vyvážen do řady zemí Sicílie, Skotsko, Sudán, Kanárské ostrovy, Francie
- Objevuje se ještě v 11. století na listinách papežů
- Nevýhody papyru
 - Omezená mechanická odolnost
 - Negativní vliv vlhka
 - Lokální dostupnost
 - Písmo jen na jedné straně



Listy papyru

Pergamen

- Velmi starý materiál
 - Rozmach - 2. století př. n. l.
- U nás
 - Používal se od 9 století
 - Vyráběl se od 14. století do 17. a 18. století
- Plošný materiál vyráběný z kůží zvířat
 - Ty se nejprve zbavily chlupů a podkožního vaziva a poté se vysoušely v napnutém stavu

Historie výroby papíru

- **Papyrus** - 4. tisíciletí př. n. l. – Egypt
- **Pergamen** - 2. století př. n. l., u nás od 9. stol.
- **Ruční papír**
 - 105 n. l. – Čína
 - 610 n. l. – Japonsko
 - 8. století – arabská oblast
- 11. století – Španělsko ovládané Araby
- 12. století – jižní Evropa – Itálie a Francie
- Konec 12. století - Francie
- 14. – 15. století rozmach výroby a dovoz papíru do severní Evropy
- 16. století - celá Evropa

Historie výroby papíru

Ruční papír

- 105 n. l. – Čína
 - Cchaj Lun (Tsai Lun) dvorní úředník – považován za vynálezce, ale nepotvrzeno
 - Suroviny
 - Předchůdce
 - Hedvábné látky a ze zbytků vyráběný hedvábný papír
 - Sám Cchaj Lun používal
 - Dřevné lýko, konopný odpad, staré hadry a rybářské sítě
 - Dále se užívaly rostlinná vlákna
 - Moruše papírenská, hadry, bambus, konopí, sláma, ramie (čínská tráva)

Historie výroby papíru

Ruční papír

- 105 n. l. – Čína
 - Postup výroby
 - Ve vodě se uvolnilo lýko z větví
 - Vlákna se mechanicky rozvolnila a vyčistila od hrubých příměsí
 - Varem v alkalickém roztoku a tlučením dřevem nebo kamenem ve hmoždíři se nakrátila a uvolnila jednotlivá vlákna
 - Po zředění vodou se vytvořila papírová suspenze
 - Suspenze byla odlévána naběračkou na jemnou rohož (lýko rostlin, bambus) v dřevěném rámečku, která propustila vodu a na jejím povrchu se usadila zplstěná vlákna
 - Po vyschnutí byl papír sejmut, povrchově doklížen, případně vyhlazen
 - Výroba byla urychlena vyklápěním formy s mokrým listem na látku, která jej přichytila a předsušila do manipulačního stavu. Listy se dosoušely na vzduchu

Historie výroby papíru

Ruční papír

- 610 n. l. – Japonsko
 - přes Koreu z Číny - Danncho buddhistický mnich
 - Papír Washi [Waší]
 - Gampi
 - Keř 2 m vysoký. Vlákna lýka jsou dlouhá a tenká. Papír je lesklý, nemění barvu a je odolný vůči napadení hmyzem a vůči vodě, „král papíru“.
 - Kozo
 - Druh 3 m vysoké moruše. Vlákna jsou dlouhá a silná. Papír časem mění barvu a je náchylný na napadení hmyzem. Vyrábí se z něj dveře a obrazy.
 - Mitsumato
 - Keř vysoký 2 m. Vlákna má krátká, papír je slabý a lesklý, pro výrobu bankovek.

Historie výroby papíru

Ruční papír



Historie výroby papíru

Ruční papír

- 610 n. l. – Japonsko
 - Postup výroby
 - Nagašisuki: výroba tenkých papírů
 - Suspenze se nabrala na rám,
potřáslo se s ním
 - Vytvořila se tenká vrstva a zbytek
suspenze se vylil zpět
 - Další postup je shodný s předchozím



Historie výroby papíru

Ruční papír

- 610 n. l. – Japonsko
 - Postup výroby
 - Tamesuki: výroba silných papírů
 - Suspenze se nabrala z kádě na rám
 - Vytvořila se rovnoměrná vrstva
 - Nechala se odkapat a došlo k zplstnatění
 - Mokrý list se přenesl na rys (hromada)
 - Listy se lisovali
 - Sušily se na slunci nebo na vyhřívaných železných plátech (za špatného počasí pod střechou)



Historie výroby papíru

Ruční papír

- 610 n. l. – Japonsko
 - Postup výroby
 - Plavením v tekoucí vodě se uvolnilo lýko
 - Vařilo se v železné nádobě s hydroxidem sodným (NaOH)
 - Suspenze se promyla vodou
 - Přidala se voda a tororo
 - Kapalina z kořenů ibišku, klížila, ale neslepila listy papíru
 - Po rozmělnění se suspenze čerpala dvěma způsoby na lehké cypřišové rámy se síty



Historie výroby papíru

Ruční papír

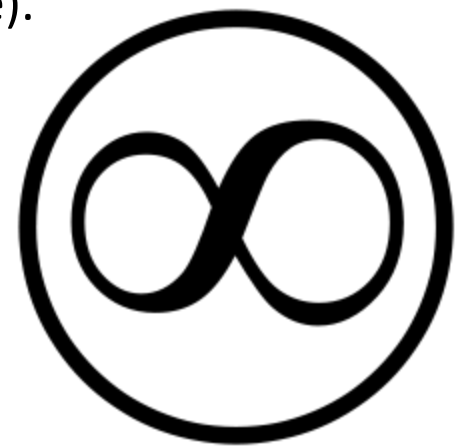
- 8. století – arabská oblast
 - Z Číny - 751 - bitva u řeky Tallas - čínští zajatci přinesli výrobu papíru do Samarkandu
 - Suroviny
 - Hadry a provazy ze lnu a konopí
 - Postup výroby
 - Hadry se třídily, čistily
 - Fermentační (hnilobný) rozklad hadrů
 - Povaření a praní
 - Rozvláknění v kádích s kladivy - „stoupy“
 - Vzniklá bílá suspenze se čerpala na síta z kovových drátků místo lýka
 - Klížilo se pšeničným škrobem a tvořily se svitky 50 m dlouhé

Historie výroby papíru

Ruční papír

- 11. století – Španělsko ovládané Araby
- 12 století – jižní Evropa – Itálie a Francie
 - Fabriáno, Janov, Miláno, Benátky
 - Technologické vylepšení
 - Stoupy - vodní pohon a tři kladiva
 - Klížení živočišným kličem
 - Vynalezen filigrán = průsvitka - vypletený ornament do síta, který svou výškou způsobil zeslabení a zprůsvitnění daného místa. Papírny používaly filigrán jako svůj znak (identifikace).

Průsvitka znak nekyselého papíru



Historie výroby papíru

Ruční papír

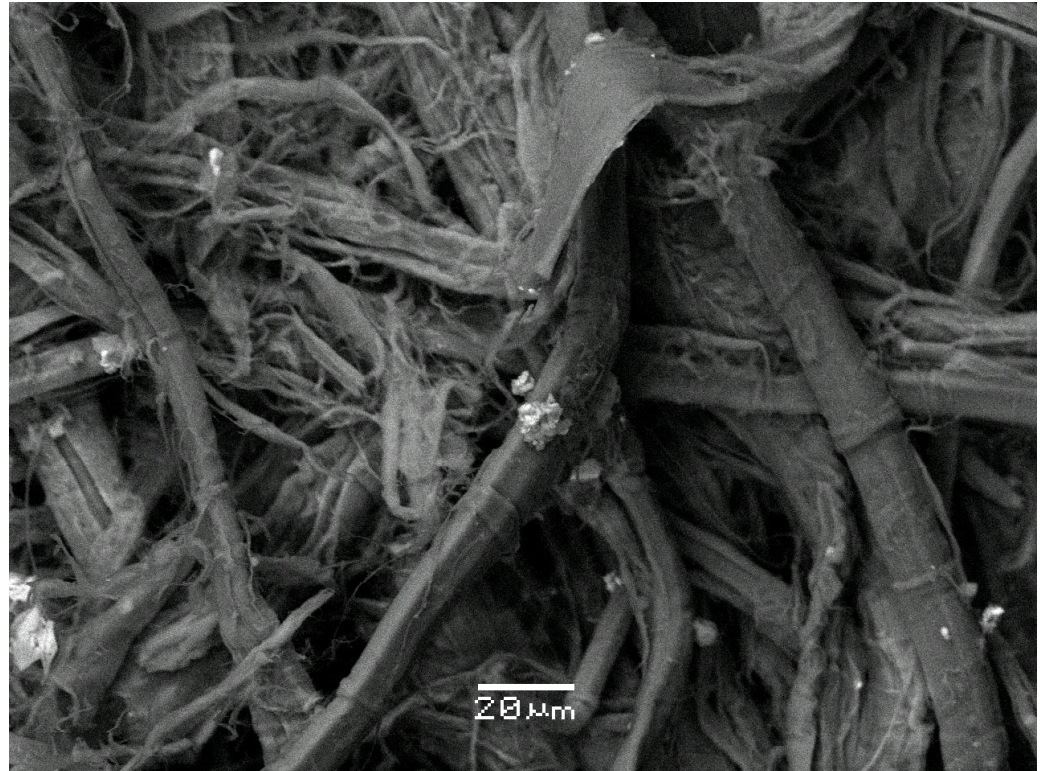
- Konec 12. století - Francie
- 14. – 15. století rozmach výroby a dovoz papíru do severní Evropy
- 16. století - celá Evropa
 - 1336 Bern
 - 1390 Norimberk
 - 1370 historicky nepodložená papírna v Chebu
 - 1499 papírna na Zbraslavi. (1440 knihtisk)

Historie výroby papíru

- **Strojový papír**
- 1799 – papírenský stroj – N. L. Robert
 - 1808 – papírenský stroj poháněný vodou – Dunkin
 - Dosoušení mokrého papíru na plstěnci
 - 1820 - vyhřívané měděné válce
 - 1829 – papírenský stroj v Čechách
 - 1801 – 1802 papír ze slámy Koops
 - 1844 – mechanická celulóza = dřevovina – Frydrych G.Keller
 - 1846 - do průmyslu - J.M. Voelter
 - 1853 – delignifikace slámy
 - 1857 – nátronová buničina
 - 1874 – sulfitová buničina – Tylgman
 - 1876 – sulfátová buničina – Dahl
 - 1807 – klížení ve hmotě – M. Illig
- 1. polovina 20. století alkalické klížení

Papír

- Je vláknitý, tenký, plochý útvar
- Vyrobený z vodné suspenze upravené vlákniny
 - Mletí, případně barvení, klížení
 - Zplstění
 - Vlákna se propojí a vytvoří neuspořádanou síť
 - Vysušení



KLASIFIKACE MATERIÁLŮ

- **Celulóza**
 - Základní látka, která tvoří papír
 - Lineární homopolymer
- **Hemicelulózy**
 - Doprovodné látky
 - Lineární, popř. mírně rozvětvené heteropolysacharidy
- **Lignin**
 - Doprovodná látka
 - Amorfní, vysoce rozvětvená prostorová makromolekulární látka
 - Na světle žloutne – snaha ji odstranit

KLASIFIKACE MATERIÁLŮ

- **Vláknovina**

- Surovina pro výrobu vláken

- Dřevo, rostliny, hadry, textilní odpad, sběrový papír



Len setý



Smrk

KLASIFIKACE MATERIÁLŮ

- **Vláknina**
 - Vlákňitý materiál pro výrobu papíru
 - Získaný chemickou, chemicko-mechanickou nebo mechanickou cestou především z rostlinných vláken



KLASIFIKACE MATERIÁLŮ

- **Papírovina**
 - Vlákna rozptýlená ve vodě = suspenze vláken
 - Jeden nebo více druhů vlákniny
 - Úprava mlecími stroji na vhodnou velikost vláken s vhodnými odvodňovacími vlastnostmi
 - Obsahuje plniva, klíždla, barviva a ostatní pomocné prostředky

KLASIFIKACE MATERIÁLŮ

- **Hadrovina**

- Vlákna vyrobená z hadrů (provazů): lněných, konopných, bavlněných



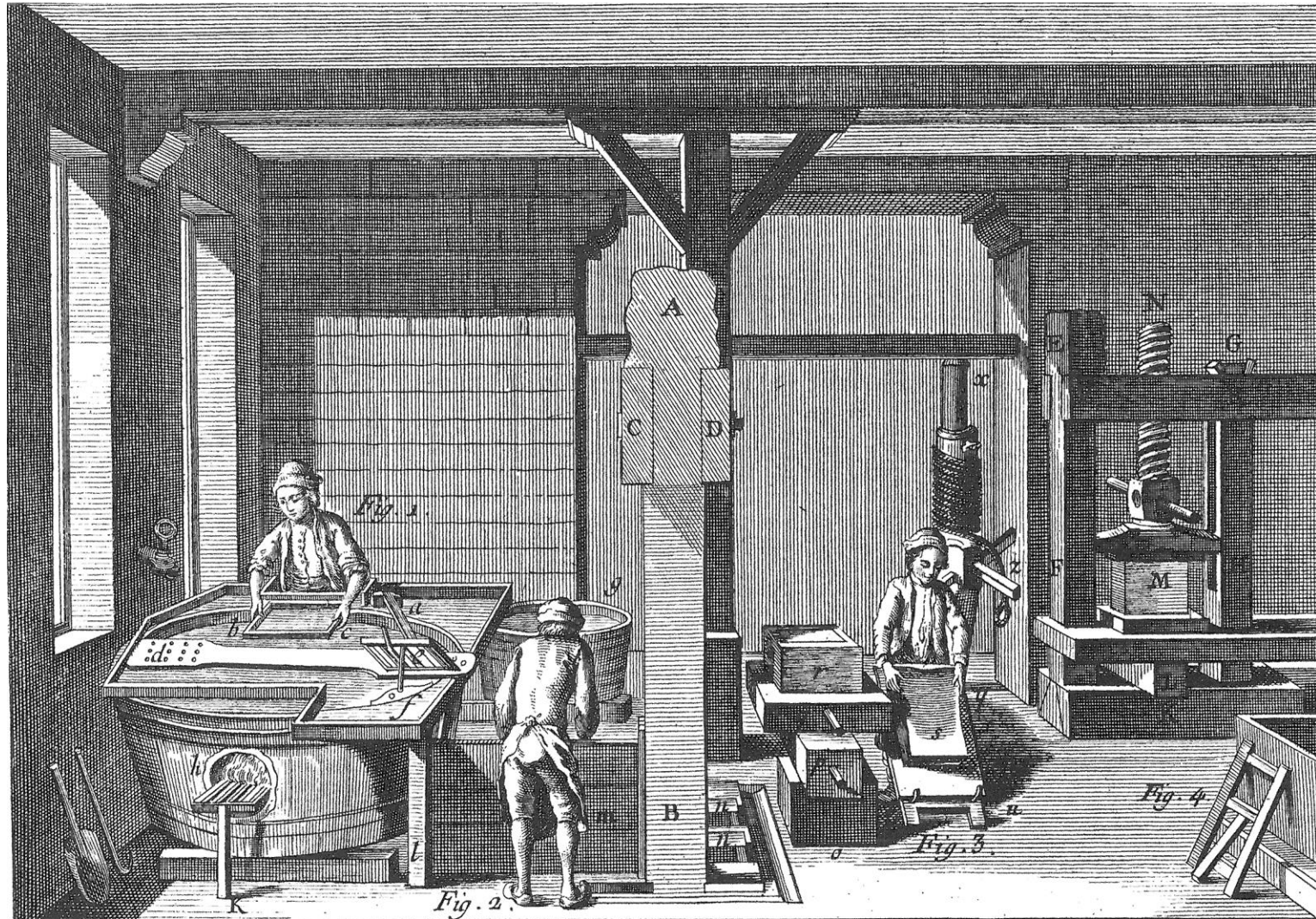
Hadrář z Paříže v roce 1899

KLASIFIKACE MATERIÁLŮ

- **Dřevovina**
 - Vlákna vyrobená mechanickou cestou
 - Broušení dřevěných polen za mokra brusnými kameny
- **Buničina**
 - Vlákna vyrobená chemickou cestou ze dřeva (i jiných rostlinných surovin)
 - Obsahuje kromě celulózy i zbytky inkrustačních látek (ligninu, pryskyřice, pektinu, popelovin)

Historie výroby papíru

Ruční papír



Historie výroby papíru

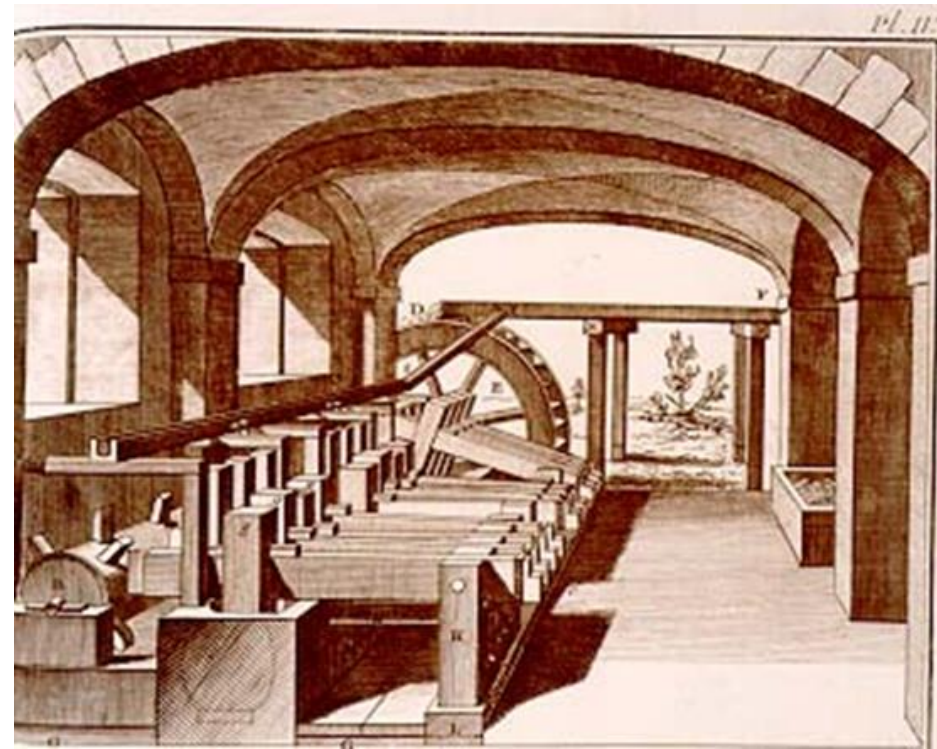
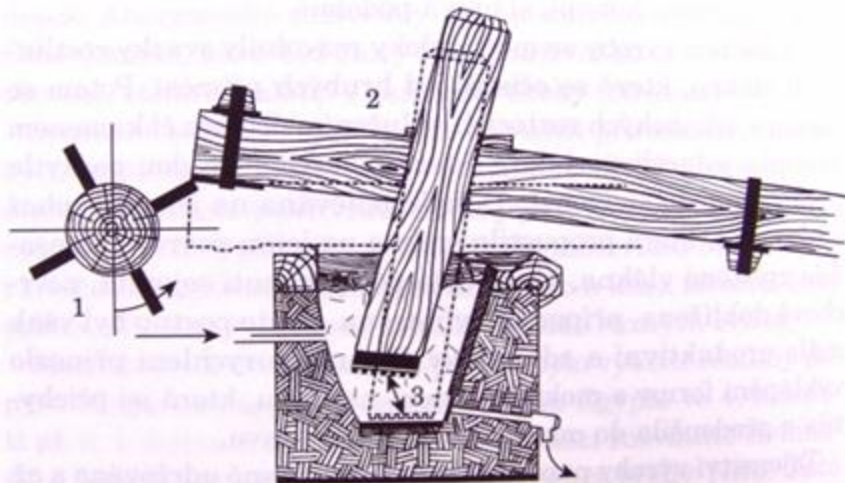
Ruční papír

- Suroviny
 - Hadry lněné, konopné, později bavlněné
 - Nesměly se vyvážet - chráněny panovnickými výnosy
 - Sběrem hadrů - hadrníci
 - Třídění, čistění, rozstříhání, bělení chlórem od r. 1792
 - Mercerizace - fermentace
 - První uvolnění vláken
 - 5 – 30 dnů v zahnívacích kádích nebo jámách
 - Lněné hadry se pouze několik hodin vařily v potaši
 - Náhrada fermentace - máčení do vápenného mléka (suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$)
 - Velké ztráty hmoty a hydrolýze celulózy v alkalickém prostředí

Historie výroby papíru

Ruční papír

- Mechanické zpracování
 - Stoupy (v kádích)
 - Další uvolnění vláken - mechanické
 - Poháněny vodou
 - Ostré hroty - krácení vláken
 - Tupé hroty - fibrilace vláken
 - Hladké - hlazení papíru
 - Rozvlákňování bylo zdlouhavé



Historie výroby papíru

Ruční papír

- Mechanické zpracování

- Holendry (Holandský stroj)

- Vynález 1670 v Holandsku

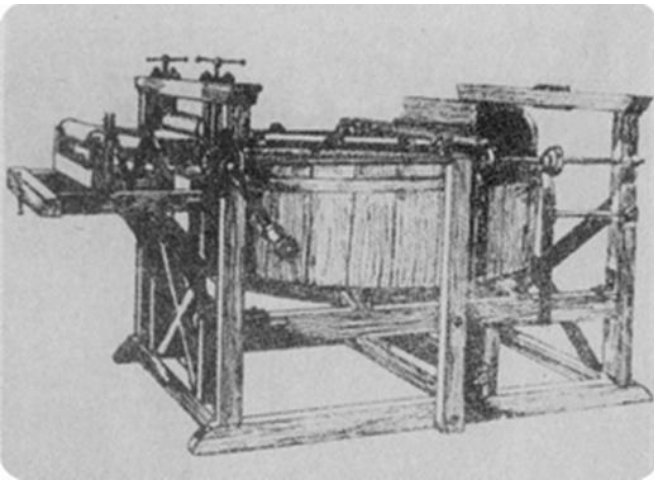
- Konstrukce

- Podlouhlá vana s příčkou rozdělené na dva kanály

- V jednom je sedlo (brdo) se základními noži a mlecí válec opatřený noži s krytem

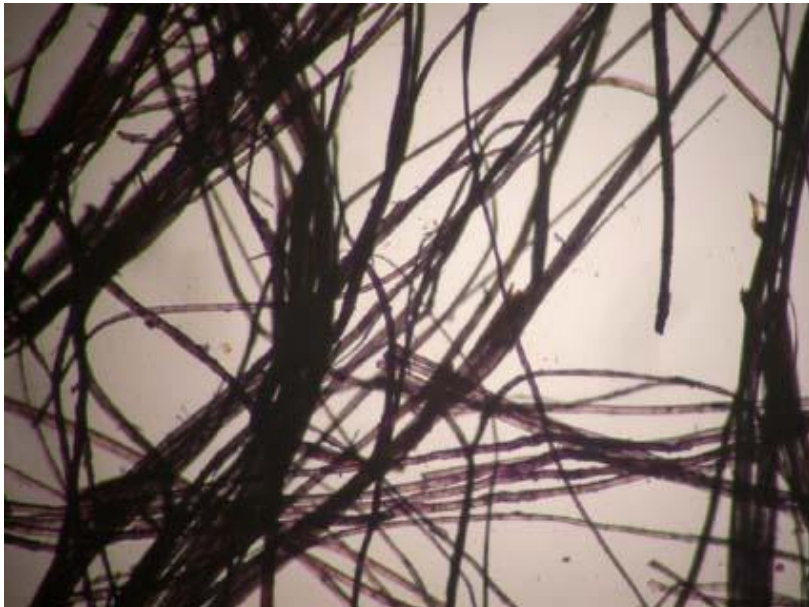
- Zdvihací a vyvažovací zařízení upravuje vzdálenost mezi noži a tím i mlecí tlak

- Druhý kanál je oběžný

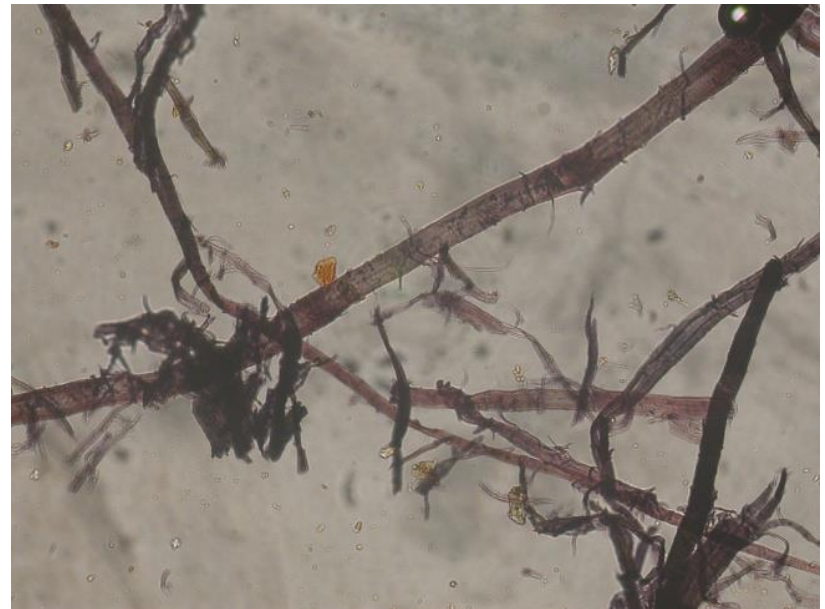


Historie výroby papíru

- Mechanické zpracování
 - Dochází k fibrilaci a krácení vláken
 - Z vláken se vytahují fibrily a mikrofibrily celulózy
 - Fibrilace až do okamžiku „mrtvého mletí“ - uvolněno maximální množství mikrofibril z vláken a ještě nedochází ke krácení vláken
 - Za bodem mrtvého mletí – neuvolňují se nové mikrofibrily a dochází ke krácení vláken
 - Rozvláknění končilo, když vznikla suspenze podobná mléku
 - Při zplstnatění mezi fibrilami vznikají vodíkové můstky, které jsou důležité pro pevnost papíru



Vlákno textilu



Vlákno papíru - mleté

Historie výroby papíru

Ruční papír

- Čerpání
 - Rozvlákněná hadrovina se v ředící (čerpací) kádi doplnila vodou
 - Za míchání i ohřívání se čerpala na papírenské síto
 - Čerpací forma
 - Dřevěný rám s kovovým sítem z drátků
 - Od 18. století tkané síto (nátoky při knihtisku)



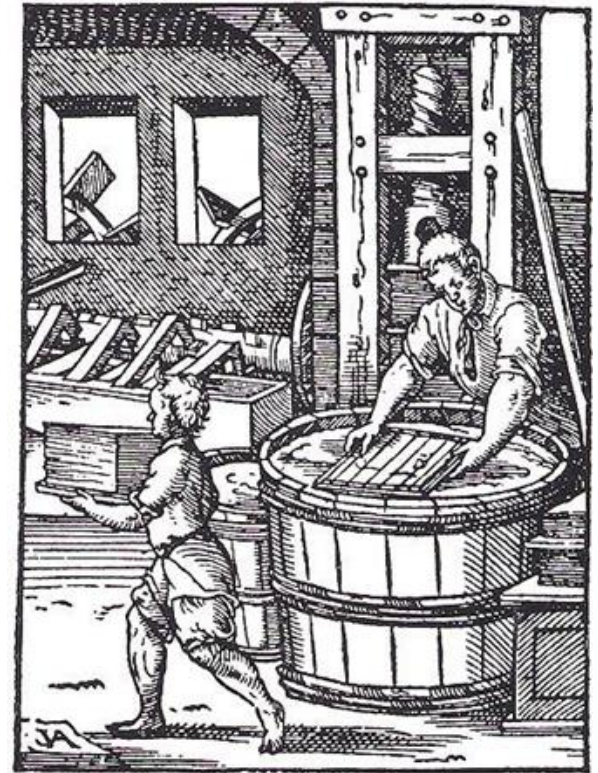
Historie výroby papíru

Ruční papír

- Čerpání

- Postup

- Ponoření rámu se sítí do kádě s papírovinou, nabráním suspenze na síto
 - Při odvodnění došlo k zplstnatění vláken (vznik vodíkových můstků)
 - Čerpání vyžaduje značnou zručnost – homogenita, gramáž



Historie výroby papíru

Ruční papír

- Lisování

- Mokrý list se vyklopil na textilní rohož (plst')
 - Odvod nadbytku vody a zachycení listu
- Po dostatečném navršení rohoží na sebe (rys) byly rohože lisovány
 - Odstranila se nadbytečná voda a bylo možno s listy manipulovat

Historie výroby papíru

Ruční papír

- Sušení
 - Listy se suší na volném vzduchu (půdě)
 - Vznikl tak porézní a nasákový papír
 - Vhodný pro tisk, ne pro psaní



Historie výroby papíru

Ruční papír

- Klížení

- Zlepšení vlastností - úprava smáčivosti vodou

- Vytvořila se povrchová (hydrofobní) vrstva
- Uzavřel se povrch (kapilární strukturu) papíru

- Suroviny

- Živočišný klič (kožní)
- Někdy se přidával pro účinnější spojení vláken kamenec
- $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – negativně ovlivňuje stav papíru

- Postup

- Vyschlé archy papíru se ponořily do teplé kličové vody
- V lisu se zbavily přebytečné vody
- Za mokra se rozlistovaly a sušily

Historie výroby papíru

Ruční papír

- Konečné úpravy

- Povrch se hladil

- Kamennými nebo kovovými hladítky
- Hladkým kladivem
- V 17. století v Holandsku hlazení pomocí dřevěného dvouválce



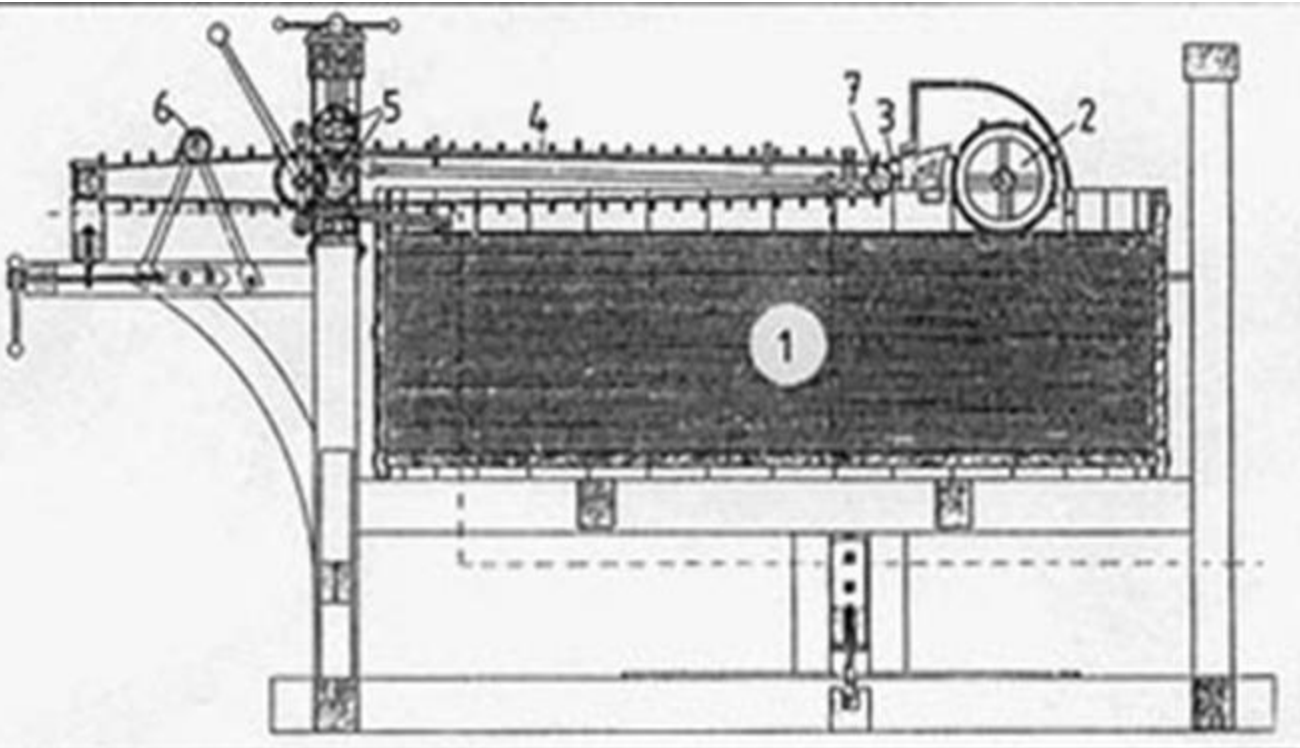
Postup výroby papíru – papírna Velké Losiny

- <http://www.youtube.com/watch?v=DP1H2PmvhEA>

Historie výroby papíru

Strojový papír a nové technologie

- Strojová výroba papíru
 - 1799 – papírenský stroj – N. L. Robert
 - Ruční čerpání bylo nahrazeno nekonečně rotujícím sítem, ze kterého se odvinul hotový mokrý papír



- 1- strojní kád'
- 2- čerpací kolo válce
- 3- vodící deska válce
- 4- podélné síto
- 5- lisovací válec
- 6- navíjecí válec
- 7- prsní válec

Historie výroby papíru

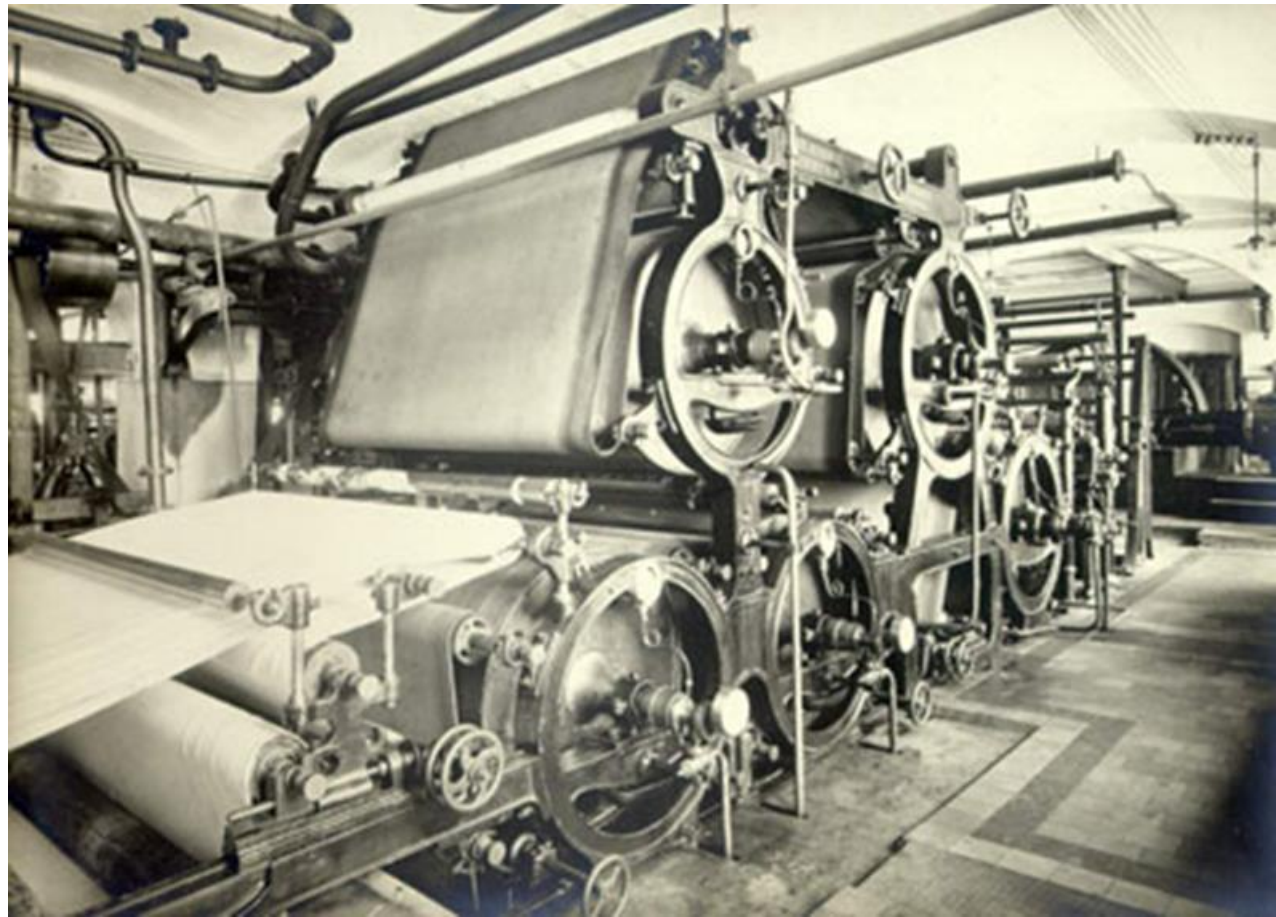
Strojový papír a nové technologie

- Strojová výroba papíru
 - 1808 – papírenský stroj poháněný vodou – Dunkin
 - Dosoušení mokrého papíru na plstěnci
 - 1820 - vyhřívané měděné válce
 - 1829 – papírenský stroj v Čechách

Historie výroby papíru

Strojový papír a nové technologie

- Strojová výroba papíru



Papírenský stroj

Historie výroby papíru

Strojový papír a nové technologie

- **Nové suroviny**
 - 1801 – 1802 papír ze slámy Koops
 - 1844 – mechanická celulóza = dřevovina – Frydrych G.Keller
 - 1846 - do průmyslu - J.M. Voelter
 - Mechanickým broušením připravená vlákna z jehličnatého dřeva
 - Jsou krátká, křehká, obsahují velké množství ligninu - nestabilní (žloutnutí...)
 - Příklad k hadrovině - méně kvalitní papíry (2/3 dřevoviny)
 - Špatné mechanické vlastnosti, žloutnutí, lámání
 - Mechanické mezivláknenné vazby - slabší než vodíkové vazby. Lignin blokuje OH skupiny tvořící vodíkové vazby

Historie výroby papíru

Strojový papír a nové technologie

- **Nové suroviny**
 - 1853 – delignifikace slámy
 - 1857 – nátronová buničina
 - V roztoku hydroxidu sodného (NaOH)
 - Rozpuštění a odstranění ligninu (delignifikaci) přítomného v dřevovině
 - Jednotlivé buňky se od sebe oddělí
 - 1874 – sulfitová buničina – Tylgman
 - Za vyšších tlaků a teploty účinkem hydrogensířičitanu vápenatého $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$
 - Jehličnaté dřevo s malým obsahem pryskyřic
 - Snadno se bělí - k výrobě psacích, tiskařských a grafických papírů

Historie výroby papíru

Strojový papír a nové technologie

- **Nové suroviny**

- 1876 – sulfátová buničina – Dahl

- Nátronový proces je vylepšen přidavkem sulfidu sodného (Na_2S) - usnadňuje proces delignifikace
 - Dřevo listnatých i jehličnatých stromů
 - Velmi pevná vlákna
 - Většinou nebělená pro výrobu pevných balících papírů

Historie výroby papíru

Strojový papír a nové technologie

- Klížení
 - 1807 – klížení ve hmotě – M. Illig
 - Klížidlo na bázi alkalicky zmýdelněných pryskyřic z jehličnatých stromů v roztoku síranu hlinitého $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nebo kamence
 - Pryskyřice je hydrofobní částici, která byla na vlákno vázána přes iont hliníku
 - Do poloviny dvacátého století
 - Na povrchu vláken se vytvořila síť hydrofobních částic klížidla, která zpomalovala penetraci vody do struktury
 - Vyvolává později degradaci papíru

Historie výroby papíru

Strojový papír a nové technologie

- Klížení
 - 1. polovina 20. století alkalické klížení
 - Alkylketendimerové pryskyřice
 - Plniva uhličitan